

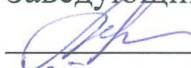
Учреждение образования
«Брестский государственный технический университет»

Факультет инженерных систем и экологии

Кафедра инженерной экологии и химии

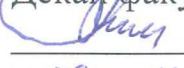
СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

 Н. В. Левчук
«05» 11 2024 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

 О. П. Мешик
«05» 11 2024 г.

ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

«ХИМИЯ»

(название дисциплины)

для специальности (направления специальности):

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств
(профилизация – Промышленность строительных материалов)

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и
инструменты (профилизация – Технология машиностроения)

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и
инструменты (профилизация – Технологическое оборудование
машиностроительного производства)

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических
машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация
автомобилей (по направлениям))

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических
машин и комплексов (профилизация – Автосервис)

(шифр и название специальности, направления специальности)

Составитель: Басов С.В., к.т.н., доцент

Рассмотрено и утверждено на заседании научно-методического совета
университета 24.10.2024 г., протокол № 2.

рег. в УМН 24/25-55

Пояснительная записка

Актуальность изучения дисциплины:

Дисциплина «Химия» является одним из базовых курсов для изучения общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов всех инженерно-технических специальностей.

Цель и задачи дисциплины:

Целью курса является изучение основных положений теории строения вещества, химической связи, закономерностей протекания химических процессов, условий и возможности их автоматизации и экологического контроля; строения и свойств химических элементов и их соединений, современной теории растворов, поверхностных явлений и дисперсных систем, методов химического анализа, использования в качестве сырья или полупродуктов в различных отраслях современной индустрии как неорганических, так и органических веществ.

На основе полученных знаний студент должен:

- сформировать основы самостоятельного химического мышления;

- **знать:**

- основные понятия и положения химии, основы теории химической связи, периодический закон и периодическую систему элементов, важнейшие классы неорганических соединений и их свойства;

- классификацию, номенклатуру и основные химические свойства различных классов химических соединений;

- классификацию химических реакций, классификацию дисперсных систем, основные понятия и методы электрохимии, адсорбционные явления и методы их описания, энергетику и кинетику химических процессов;

- реакционную способность веществ, методы химической идентификации веществ, основные методы количественного анализа;

По окончании изучения дисциплины будущий инженер должен **уметь:**

- самостоятельно ориентироваться в сущности различных химических процессов и явлений;

- производить расчеты химических реакций, в том числе, расчеты концентраций растворов;

- применять методы термодинамики к задачам химии;

- рассчитывать концентрационные зависимости и готовить растворы заданного состава;

- работать в химической лаборатории с химической посудой, весовым оборудованием, реактивами, проводить простые химические эксперименты и оформлять их результаты.

- прогнозировать свойства веществ, механизм протекания химических процессов, включая расчеты оптимальных и безопасных условий их реализации в промышленных и лабораторных масштабах, а также экологические последствия.

Учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных и методических материалов. ЭУМК разработан с учётом основных положений концепции системы непрерывного образования Республики Беларусь. Он **предназначен** для подготовки студентов специальностей (направления специальности): 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения,

металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис).

ЭУМК разработан в соответствии со следующими нормативными документами:

- Положением об учебно-методическом комплексе на уровне высшего образования, утвержденным постановлением Министерства образования Республики Беларусь №167 от 26.07.2011 г.

- Положением об учебно-методическом комплексе по учебной дисциплине учреждения образования «Брестский государственный технический университет» от 31.01.2019 г.

- Учебной программой по дисциплине «Химия» № УД 23-2-094/уч от 21.12.2023 г. для специальностей: 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис).

Цели ЭУМК:

- обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения;

- организация эффективной самостоятельной работы студентов.

Содержание и объем ЭУМК полностью соответствуют образовательному стандарту высшего образования специальностей 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис), а также учебно-программной документации образовательных программ высшего образования. Материал представлен на требуемом методическом уровне и адаптирован к современным образовательным технологиям.

Структура электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Химия»

Теоретический раздел ЭУМК представлен конспектом лекций, рекомендованным для изучения дисциплины при организации самостоятельной работы студентов.

Практический раздел ЭУМК содержит, тематические планы, учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов, примеры решения типовых задач.

Раздел контроля знаний ЭУМК содержит материалы для текущей и итоговой аттестации, контрольные задачи, примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен.

Вспомогательный раздел включает учебную программу по дисциплине основную и дополнительную литературу и другую справочную информацию.

Рекомендации по организации работы с ЭУМК

Использование разработанного ЭУМК предполагает работу студентов с конспектом лекций при подготовке к выполнению и защите лабораторных работ, к сдаче экзамена по одноименной дисциплине. Кроме того, теоретический материал полезен при выполнении соответствующих разделов дипломных проектов.

ЭУМК направлен на повышение эффективности учебного процесса и организацию целостности системы учебно-предметной деятельности по дисциплине «Химия», что является одним из важнейших направлений стратегических инноваций образовании. В этом контексте организация изучения дисциплины на основе ЭУМК предполагает продуктивную учебную деятельность, позволяющую сформировать профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных и созидательных способностей личности. ЭУМК способствует успешному усвоению студентами учебного материала, дает возможность планировать и осуществлять самостоятельную работу студентов, обеспечивает рациональное распределение учебного времени по темам учебной дисциплины и совершенствование методики проведения занятий.

ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ В КОМПЛЕКСЕ

Теоретический раздел

Конспект лекций по курсу «Химия» для студентов технических специальностей

Тема № 1. Основные классы и номенклатура неорганических соединений

Тема № 2. Химическая термодинамика

Тема № 3. Химическая кинетика

Тема № 4. Растворы

Тема № 5. Гидролиз солей

Тема № 6. Комплексные соединения

Тема № 7. Окислительно-восстановительные процессы

Тема № 8. Основы электрохимии

Тема № 9. Химия металлов

Тема № 10. Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии

Тема № 11. Основы процессов коррозии минеральных материалов

Тема № 12. Основы химии высокомолекулярных соединений (полимеров)

Практический раздел

Тематический план лабораторных занятий

Для студентов специальностей

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов);

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения);

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства);

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис).

Техника лабораторных работ

Примеры решения типовых задач

1. Химическая стехиометрия

2. Химическая термодинамика

3. Химическая кинетика

4. Растворы

5. Электрохимия. Химические источники тока

Раздел контроля знаний

Контрольные задачи для текущей аттестации

Химическая стехиометрия

[Химическая кинетика](#)

[Растворы](#)

[Электрохимия. Химические источники тока.](#)

[Примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен](#)

[Варианты экзаменационных заданий](#)

[Вспомогательный раздел](#)

[Учебная программа для специальностей](#)

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис)

[Перечень рекомендуемой литературы](#)

[Основная литература](#)

[Дополнительная литература](#)

[Учебно-методические разработки](#)

Теоретический раздел
Конспект лекций по курсу «Химия»
для студентов технических специальностей

Составители: Халецкий В.А., старший преподаватель, Басов С.В., к.т.н., доцент

Тур Э.А., к.т.н., доцент

Рецензент: Ступень Н.С., к.т.н., доцент, Брестский государственный университет им.А.С. Пушкина

ТЕМА №1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ И НОМЕНКЛАТУРА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения классифицируются как по составу, так и по свойствам (функциональным признакам). По составу они, прежде всего, делятся на простые и сложные. *Простыми* называются вещества, состоящие из атомов одного химического элемента, *сложными* – состоящие из атомов двух или более химических элементов.

Простые вещества подразделяются на *металлы* и *неметаллы*. К последним обычно относят H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I, At, He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. Остальные элементы условно относятся к металлам.

Сложные вещества делятся на *двухэлементные (бинарные)* и *многоэлементные* соединения. Кроме того сложные вещества подразделяют на *органические* и *неорганические*. *Органические вещества*, представляющие собой соединения углерода с другими элементами, имеют отдельную номенклатуру и классифицируются в зависимости от состава и строения. *Неорганические* сложные вещества можно классифицировать в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА	
Бинарные соединения:	Многоэлементные соединения:
Оксиды	Гидроксиды
Галогениды	Кислоты
Халькогениды	Соли
Нитриды	Комплексные соединения
Водородные соединения азота и их производные	Гидраты и кристаллогидраты
Фосфиды	
Карбиды	
Гидриды	
Интерметаллиды	
Другие бинарные соединения	

Принципы написания формул химических соединений и правила названия веществ объединены системой, которая получила название *химическая номенклатура*. В современной химии наиболее употребительной является номенклатура IUPAC (международный союз теоретической и прикладной химии), в соответствии с которой каждое вещество получает *систематическое название*, полностью отражающее его состав.

Для некоторых соединений наряду с систематическими допускается использование *традиционных названий*, например, *тетраоксосульфат (VI) водорода* (H_2SO_4) традиционно называют *серной кислотой*, *триоксонитрат (V) калия* (KNO_3) – имеет традиционной название *калия нитрат* (или нитрат калия) и т.п.

Кроме того номенклатура IUPAC предусматривает использование небольшого числа несистемных – *специальных* и *тривиальных* названий: вода (H_2O), аммиак (NH_3), аммоний (NH_4^+), соляная кислота (HCl), едкий натр (NaOH), негашеная известь (CaO), медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и др.

Общие положения химической номенклатуры

Каждый химический элемент имеет определенный символ и соответствующее ему латинское и русское название. В основу систематических названий неорганических веществ положены названия химических элементов, входящих в их состав. Для многих химических элементов корни их названий на русском языке совпадают с корнями латинских названий. В случае несовпадения в названия вводятся корни латинских названий элементов. С помощью суффикса и приставки, которые входят в состав названия, отражаются тип и конкретные особенности того или иного вещества.

Количественный состав вещества в названии характеризуется с помощью греческих числительных, используемых как числовые приставки: 1 – *моно-*, 2 – *ди-* (*би-*), 3 – *три-*, 4 – *тетра-*, 5 – *пента-*, 6 – *гекса-* и т.д.

Цифрами (римскими и арабскими), приводимыми в скобках после названия элемента, указывается (при необходимости) его валентность или степень окисления.

Простые вещества

Химические элементы в свободном виде находятся в форме простых веществ. Названия простых веществ не подчиняются систематической номенклатуре т.е. являются тривиальными. Число атомов в одной молекуле простого вещества называют *атомностью*. Например, все инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – образуют одноатомные молекулы. Молекулы *водорода* (H₂), *кислорода* (O₂), *азота* (N₂), *хлора* (Cl₂) и др. – состоят из двух атомов одного и того же химического элемента и поэтому называются *двухатомными*.

Явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению, получило название *аллотропия*. В названиях аллотропных модификаций простых веществ по систематической номенклатуре, как правило, совпадающих с названием соответствующих химических элементов, необходимо указывать число атомов элемента в молекуле, например O₃ – *трикислород* (озон), S₈ – *октасера* (кристаллическая сера), S_n – *полисера* (аморфная сера). Исключение составляют углерод и кислород, для которых аллотропные модификации называются, соответственно, *алмаз*, *графит*, *карбин*, *фуллерен* и *озон*.

Все *изотопы* какого-либо элемента (различные по атомному строению его разновидности) имеют одинаковое название. Единственным исключением является водород, каждый из трех изотопов которого имеет самостоятельное название: *протий*, *дейтерий*, *тритий*.

Сложные вещества

В соответствии с принципами систематической номенклатуры, химическая формула сложного вещества разделяется на условные электрически положительную (катион) и электрически отрицательную (анион) составляющие. Первая составляющая – катион ставится в формуле слева, а вторая – анион – справа.

Бинарные соединения

В формулах бинарных соединений, состоящих из металла и неметалла, на первом месте (слева) всегда стоит металл: CaO, NaCl, Cr₂O₃, K₂S и т.п.

В формулах веществ, не содержащих атомы металла, на первом месте указывается элемент с меньшей электроотрицательностью: H₂O, C₂H₆, NO₂, CS₂ и т.п. Исключение составляют некоторые соединения азота с водородом, для которых оставлено тривиальное написание формул: NH₃, N₂H₄.

Названия бинарных соединений образуются от латинского корня названия более электроотрицательного элемента с окончанием *-ид* и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже. Если менее электроотрицательного элемент может находиться в различных состояниях окисления, то в скобках указывают его

степень окисления. Число атомов более электроотрицательного элемента, входящего в состав бинарного соединения может быть указано греческим числительным (моно, ди, три, тетра и т.д.). Исключением из указанных правил являются водородные соединения неметаллов, проявляющие особые свойства и по этому их названия образуются по правилам, принятым для кислот.

Оксиды. Оксидами называются соединения химических элементов с одним или более атомов кислорода: H_2O , CaO , CO_2 , NO , Al_2O_3 и т.д. Оксиды, содержащие группу атомов кислорода, соединенных друг с другом ($-\text{O}-\text{O}-$), называются *пероксидами*, например, H_2O_2 , CaO_2 – *пероксиды водорода* и *кальция* соответственно.

По функциональным признакам оксиды подразделяются на *несолеобразующие* или безразличные (CO , NO , N_2O) и *солеобразующие*. Последние, в свою очередь, делятся на *основные*, *кислотные* и *амфотерные*.

Основными, называются оксиды, которым соответствуют основания и которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Например, оксидам Na_2O , CaO , FeO соответствуют основания NaOH , Ca(OH)_2 , Fe(OH)_2 и т.п.

Кислотными, называются оксиды, которым соответствуют кислоты и которые образуют соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами. Например, оксидам CO_2 , SO_3 , N_2O_5 соответствуют кислоты H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 и т.п. Кислотные оксиды могут быть получены путем отнятия воды от соответствующих кислот, поэтому их называют также ангидридами кислот.

К *амфотерным* относятся оксиды, которые в зависимости от условий проявляют кислотные или основные свойства т.е. могут образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями. К амфотерным оксидам относятся ZnO , Al_2O_3 , SnO , Cr_2O_3 , PbO и др.

Амфотерные оксиды не взаимодействуют с водой, а кислотные и основные оксиды прямо или косвенно взаимодействуя с водой образуют соответствующие кислоты и основания.

Галогениды. Это соединения галогенов (F , Cl , Br , I) с менее электро-отрицательными элементами: NaCl , AgBr , KI , NaF и т.п.

Халькогениды. К этой группе принадлежат бинарные соединения элементов группы VIA – *серы* (S), *селена* (Se) и *теллура* (Te) с менее электроотрицательными элементами: CdS , H_2S , K_2Te , Cu_2Se и т.п.

Водные растворы водородных соединений S , Se и Te относят к бескислородным кислотам с соответствующими названиями: H_2S – сероводородная кислота; H_2Se – селеноводородная кислота; H_2Te – теллуrowодородная кислота.

Нитриды. Это бинарные соединения азота с менее электроотрицательными элементами: V_3N , Mg_3N_2 , BN и т.п. Нитриды переходных металлов – металлоподобные химически устойчивые соединения с очень высокой твердостью и тугоплавкостью.

Водородные соединения азота и их производные. К этому типу веществ относят NH_3 – *аммиак* (нитрид водорода), N_2H_4 – *гидразин*, *диамид* (пернитрид водорода) и HN_3 – *азидоводород* (азид водорода). Их ионные производные имеют следующие названия:

NH_4^+ – *аммоний*; NH_2^- – *амид*; NH^{2-} – *имид*; N^{3-} – *нитрид*; N_2H_5^+ – *гидразиний (1+)*; $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ – *гидразиний (2+)*.

Фосфиды. Это бинарные соединения фосфора с менее электроотрицательными элементами: Ca_3P_2 , Fe_3P , K_2P_5 и т.п. Соединения фосфора с водородом – H_3P – *фосфид водорода* и H_4P_2 – *дифосфид водорода* – традиционно рассматриваются как гидриды. Поэтому они имеют специальные названия – *фосфин* и *дифосфан* и записываются как PH_3 и P_2H_4 .

Карбиды. К карбидам относятся соединения углерода с менее электроотрицательными элементами: CaC_2 , SiC , TaC , Mg_2C_3 и т.п.

Гидриды. Гидридами являются соединения водорода с металлами или неметаллами, менее электроотрицательными, чем водород: CaH_2 , FeH_2 и т.п. Для гидридов элементов групп IVA и VA применяют специальные названия с суффиксами *-ан* и *-ин*: SiH_4 –

моносилан; Si_3H_8 – трисилан; AsH_3 – арсин; SbH_3 – стибин; BiH_3 – висмутин; As_2H_4 – диарсан.

Общее название многочисленных гидридов бора – бораны. Число атомов водорода в этих соединениях указывают арабской цифрой в круглых скобках: B_2H_6 – диборан (6); B_5H_{11} – пентаборан (11).

Интерметаллиды. Интерметаллиды – химические соединения двух металлов. Для записи формул интерметаллических соединений принят следующий порядок. Если металлы принадлежат к разным группам, то первым в формуле указывается элемент, расположенный левее в длиннопериодном варианте периодической таблицы Менделеева (Mg_2Sn_2 и т.п.), а если металлы находятся в одной группе, то первым указывается элемент с большим порядковым номером: KNa_2 , AuCu_3 и т.п. Систематическое название интерметаллидов составляется из названий элементов с соответствующими числовыми приставками в именительном падеже: CuZn_3 – трицинк-медь; Na_3Pb_7 – гептасвинец-тринатрий.

Другие бинарные соединения. Помимо указанных в табл. 1 бинарных соединений, существуют и другие, подобные им вещества, где в качестве электроотрицательной составляющей выступают B, Si, As и другие химические элементы. Принципы построения их названий и написания формул не отличаются от рассмотренных типов.

Многоэлементные соединения

К этому типу неорганических веществ относятся соединения, которые имеют в своем составе катионы и анионы, содержащие атомы двух и более химических элементов. Порядок расположения элементов внутри сложного катиона или аниона определяется также, как и для бинарных соединений, а в случае комплексных соединений – особыми номенклатурными правилами. Исключение составляют формулы аниона OH^- и ионных производных соединений азота с водородом (например, NH_4Cl и др.). Круглые скобки в формулах используются для выделения многоатомных групп, если их число больше одной.

Гидроксиды. Это неорганические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп OH , соединенных с атомами различных элементов. К ним относятся основания (основные гидроксиды) – NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др. и амфотерные гидроксиды, которые способны проявлять как свойства оснований, так и кислот. Характерный пример амфотерных гидроксидов – $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Растворимые в воде гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов называются щелочами.

Систематические названия этого класса соединений состоят из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже с указанием его степени окисления, если это необходимо: LiOH – лития гидроксид; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кальция гидроксид; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – железа (III) гидроксид и т.п.

Число групп OH , входящее в состав гидроксида, определяет его кислотность.

Кислоты. Это вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода (протонов) H^+ и простых или сложных анионов – кислотных остатков. Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, называется основностью кислоты: HNO_3 – одноосновная, H_2SO_4 – двухосновная, H_3PO_4 – трехосновная, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – четырехосновная кислоты.

Неорганические кислоты делятся на содержащие кислород (оксокислоты) – типа $\text{H}_n\text{ЭO}_m$ и бескислородные – типа H_nX_m , где Э – кислотообразующий элемент; X – атомы галогенов, халькогенов и некоторых других элементов; n и m – количество соответствующих атомов.

В номенклатуре кислот используются как систематические, так и традиционные, тривиальные названия, которые не всегда полностью отражают состав вещества и поэтому пригодны только для наименования ограниченного числа хорошо известных кислот.

Систематические названия оксокислот строятся по следующим правилам: в названии аниона вначале указываются атомы кислорода (-оксо-), затем – кислотообразующий элемент с добавлением суффикса -ат, независимо от степени его окисления: H_2CO_3 – триоксокарбонат (IV) водорода; H_2SO_4 – тетраоксосульфат (VI) водорода; HNO_2 – диоксонитрат (III) водорода и т.п.

При наличии в анионе других атомов (заместителей кислорода) название аниона состоит из корней названий соответствующих элементов и соединительной гласной *-о-* в порядке их размещения в формуле: HSO_2F – *фтородиоксосульфат (IV) водорода*, H_2CS_3 – *трисульфоксид (IV) водорода* и т.п.

Традиционное название оксокислоты также состоит из двух слов – прилагательного, производного от корня названия кислотообразующего элемента, и слова «*кислота*», например *серная кислота, азотная кислота, соляная кислота*.

Если элемент образует несколько кислот, то различие между ними регулируется с помощью суффиксов, присоединяемых к корню русского названия элемента:

-н-, -в- или *-ев-* – при высшей или единственной степени окисления элемента: H_3BO_3 – *ортоборная кислота*; $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – *хромовая кислота*; HReO_4 – *ренийевая кислота*;

-новат- – при промежуточной степени окисления +5:

HClO_3 – *хлорноватая кислота*, HBrO_3 – *бромноватая кислота*;

-(ов)ист- – при промежуточной степени окисления +3 и +4:

HClO_2 – *хлористая кислота*, H_2SO_3 – *сернистая кислота*, H_3AsO_3 – *ортомышьяковистая кислота*;

-новатист- – при низшей положительной степени окисления +1:

HClO – *хлорноватистая кислота*, HIO – *иодноватистая кислота*.

Если различие между кислотами, образованными одним элементом в одной и той же степени окисления, заключается в разном количестве атомов кислорода, приходящихся на один атом кислотообразующего элемента, то в традиционном названии это отражается с помощью приставок *мета-* (для кислоты с меньшим числом атомов кислорода) или *орто-* (для кислоты с большим количеством атомов кислорода): H_2TeO_4 – *метателлуровая кислота*, H_6TeO_6 – *ортотеллуровая кислота*.

Оксокислоты, содержащие два или более атома кислотообразующего элемента, называются *изополикислотами*. Для кислот такого типа предпочтительнее систематические названия, но для наиболее известных используются и традиционные, в которых число атомов кислотообразующего элемента указывается с помощью числовой приставки: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – *дифосфорная кислота*, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – *дисерная кислота*.

Соли. Соли представляют собой продукт полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп OH в гидроксиде на кислотный остаток.

В зависимости от степени замещения атомов водорода или групп OH образующиеся соли классифицируются на:

– *средние (нормальные) соли*, представляющие собой продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп OH в гидроксиде: Na_2SO_4 , FeCl_3 , CaCO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.;

– *кислые соли (гидросоли)* – могут быть образованы многоосновными кислотами в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли. Примеры кислых солей: KHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и т.п.;

– *основные соли (гидроксосоли)* – образуются только многокислотными гидроксидами и представляют собой продукт частичного замещения групп OH гидроксида кислотными остатками: MgOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})\text{NO}_3$ и т.п.

Различают также *двойные соли* – образованные двумя металлами и одним кислотным остатком ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и др.), *смешанные соли* – образованные одним металлом и двумя кислотными остатками (CaClOCl , $\text{Sr}(\text{HS})\text{Cl}$ и др.) и *комплексные соли* ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ и др.).

Систематическое название кислоты полностью связано с названием кислоты, производным от которой является эта соль, например – K_2SO_4 – *калия тетраоксосульфат (VI)*, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – *калия гетпоксодихромат (VI)*, NaCl – *натрия хлорид* и т.д.

Традиционные названия солей также составляются из названий анионов в именительном падеже и названия катионов в родительном падеже. При этом, если

кислотообразующий элемент аниона может иметь только одну степень окисления, то добавляется суффикс *-ат*, а в случае, когда кислотообразующий элемент аниона имеет две степени окисления, то при высшей степени окисления к корню прибавляется суффикс *-ат*, а при низшей – *-ит*: Na_2CO_3 – **карбонат** натрия, CaSO_4 – **сульфат** кальция, Na_2SO_3 – **сульфит** натрия. При наличии анионов, соответствующих четырем степеням окисления кислотообразующего элемента, их названия образуются следующим образом: для высшей степени окисления используется приставка *пер-* и суффикс *-ат*: KBrO_4 – **пербромат** калия; затем (в порядке уменьшения степени окисления) суффикс *-ат* без приставки: KBrO_3 – **бромат** калия; суффикс *-ит*: KBrO_2 – **бромит** калия; для наименьшей степени окисления приставка *гипо-* и суффикс *-ит*: KBrO – **гипобромит** калия.

В традиционных названиях солей сохраняются приставки *мета-*, *орто-*, а также числовые приставки *ди-*, *три-* и другие, которые имелись в названиях кислот: LiBrO_3 – **ортобромат** лития, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – **дифосфат** калия и т.п.

Традиционные названия средних солей некоторых кислот приведены в табл. 2.

При построении традиционных названий кислых солей к названию аниона средней соли добавляются приставка *гидро-* и числовая приставка, если количество атомов водорода в анионе больше одного: NaHSO_3 – **гидросульфит** натрия, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – **дигидрофосфат** железа(II) и т.п.

Традиционные названия основных солей образуются добавлением к названию аниона средней соли приставки *гидроксо-*: $\text{Mg}(\text{OH})\text{NO}_3$ – **гидроксонитрат** магния (II), $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ – **гидроксохлорид** железа (III) и т.п.

Названия двойных и смешанных солей строятся обычным образом. Единственной особенностью при письменной записи является дефис, который разделяет двойную часть (катионную в первом случае и анионную – во втором), например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – **сульфат алюминия–калия**, $\text{NaTi}(\text{NO}_3)_2$ – **нитрат таллия (I)–натрия**, CaClOCl – **хлорид–гипохлорит** кальция.

Гидраты и кристаллогидраты. В наиболее общем случае *гидраты* – соединения, содержащие в своем составе воду, например: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Кристаллические гидраты определенного состава называются *кристаллогидратами*: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.п.

Как систематические так и традиционные названия таких соединений начинаются со слова «гидрат» в именительном падеже с соответствующей числовой приставкой. Затем указывается систематическое или традиционное название соединения в родительном падеже: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – **гидрат аммиака**, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – **полигидрат оксида железа (III)**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – **пентагидрат тетраоксосульфата (VI) меди (II)**, **пентагидрат сульфата меди (II)**.

Таблица 2 – Названия наиболее часто применяемых кислот и их средних солей

Название кислоты		Химическая формула	Традиционное название средней соли
традиционное (добавляется слово «кислота»)	систематическое (добавляется слово «водорода»)		
<i>ортоборная</i>	<i>триоксоборат (III)</i>	H_3BO_3	<i>ортоборат</i>
<i>угольная</i>	<i>триоксокарбонат (IV)</i>	H_2CO_3	<i>карбонат</i>
<i>метакремниевая</i>	<i>триоксосиликат (IV)</i>	H_2SiO_3	<i>метасиликат</i>
<i>ортокремниевая</i>	<i>тетраоксосиликат (IV)</i>	H_4SiO_4	<i>ортосиликат</i>
<i>мышьяковая</i>	<i>тетраоксоарсенат (V)</i>	H_3AsO_4	<i>арсенат</i>
<i>ортомышьяковистая</i>	<i>триоксоарсенат (III)</i>	H_3AsO_3	<i>ортоарсенат</i>
<i>ортофосфорная</i>	<i>тетраоксофосфат (V)</i>	H_3PO_4	<i>ортофосфат (фосфат)</i>
<i>дифосфорная</i>	<i>гептаоксодифосфат (V)</i>	$H_4P_2O_7$	<i>дифосфат</i>
<i>азотная</i>	<i>триоксонитрат (V)</i>	HNO_3	<i>нитрат</i>
<i>азотистая</i>	<i>диоксонитрат (III)</i>	HNO_2	<i>нитрит</i>
<i>хромовая</i>	<i>тетраоксохромат (VI)</i>	H_2CrO_4	<i>хромат</i>
<i>серная</i>	<i>тетраоксосульфат (VI)</i>	H_2SO_4	<i>сульфат</i>
<i>сернистая</i>	<i>триоксосульфат (IV)</i>	H_2SO_3	<i>сульфит</i>
<i>марганцевая</i>	<i>тетраоксоманганат (VII)</i>	$HMnO_4$	<i>перманганат</i>
<i>хлорноватистая</i>	<i>оксохлорат (I)</i>	$HClO$	<i>гипохлорит</i>
<i>хлористая</i>	<i>диоксохлорат (III)</i>	$HClO_2$	<i>хлорит</i>
<i>хлорноватая</i>	<i>триоксохлорат (V)</i>	$HClO_3$	<i>хлорат</i>
<i>хлорная</i>	<i>тетраоксохлорат (VII)</i>	$HClO_4$	<i>перхлорат</i>
<i>хлороводородная (соляная)</i>		HCl	<i>хлорид</i>

ТЕМА №2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика. Основные определения

Химическая термодинамика – это область химии, изучающая химические реакции, фазовые переходы, а также превращения энергии в различных химических процессах. Основной задачей химической термодинамики является ответ на вопросы: Может ли в данных условиях (при данной температуре и давлении) самопроизвольно протекать химическая реакция в результате смешения различных веществ? Какое количество энергии необходимо для протекания реакции или, наоборот, какое количество энергии выделится в результате реакции? Каким образом управлять химической реакцией для получения необходимых продуктов?

При описании химических процессов с точки зрения химической термодинамики используется специальная терминология.

Термодинамической системой называют любой макроскопический материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой границы раздела, в котором возможен массо- и теплообмен между его составными частями. Химическая система, в которой возможно протекание реакций является частным случаем термодинамической. Термодинамическая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом ни энергией называется *изолированной*. Система, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называется *закрытой*. Если же между системой и окружающей средой возможен и тепло- и массообмен, то такая система называется *открытой*.

Для описания термодинамической системы вводятся независимые величины, получившие названия *параметров состояния системы*. К параметрам состояния относятся давление (p), объем (V), температура (T), число молей (n). Параметры состояния связаны

между собой в *уравнения состояния*. Примером уравнения состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV=nRT$$

Функцией состояния называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от предыстории системы и изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от того, каким образом было произведено это изменение. Функциями состояния являются внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G).

Процессы, протекающие при постоянном объеме ($V=\text{const}$) называются *изохорными*. Процессы, протекающие при постоянном давлении ($p=\text{const}$) называются *изобарными*. Процессы, протекающие при постоянной температуре ($T=\text{const}$) называются *изотермическими*.

Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Теоретическую основу химической термодинамики составляют три основных закона, получивших название трех начал термодинамики.

Первое начало термодинамики. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

Каждая термодинамическая система обладает определенной внутренней энергией. Внутренняя энергия является функцией состояния и складывается из кинетической энергии движения и энергии взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, ионов, атомов, ядер, электронов). Количественный учет всех составляющих внутренней энергии невозможен, но для термодинамического анализа системы необходимо знать лишь изменение внутренней энергии при переход системы из одного состояния в другое. Энергетический эффект химической реакции обусловлен изменением внутренней энергии, которое выражается в том, что, во-первых, в ходе реакции выделяется или поглощается теплота, во-вторых, системой совершается работа.

Первое начало термодинамики утверждает, что сумма изменения внутренней энергии (ΔU) и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте (Q):

$$Q = \Delta U + A.$$

Первое начало термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики к конкретным процессам. Пусть имеется термодинамическая система, переходящая при постоянном давлении p (изобарный процесс) из состояния 1, характеризующегося объемом V_1 в состояние 2, характеризующееся объемом V_2 . Работа, совершаемая системой, будет равна произведению давления на изменение объема ΔV :

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Исходя из первого начала термодинамики тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (Q_p):

$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Введем обозначение $U + pV \equiv H$, тогда:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величина H называется *энтальпией*. Таким образом, в изобарных процессах тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии.

Тепловым эффектом химической реакции или изменением энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta H_{\text{х.р.}}$) называется изменение энергии при изобарном переходе определенного числа молей исходных веществ в соответствующее число молей продуктов реакции, выраженное в единицах тепловой энергии – джоулях.

В случае изохорного процесса, проходящего при постоянном объеме ($V = \text{const}$), переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Поэтому в изохорных процессах тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы.

☑ В химической термодинамике теплота, отданная системой во внешнюю среду, считается отрицательной. Поэтому для *экзотермических* реакций, которые идут с *выделением* теплоты, $\Delta H < 0$, а для *эндотермических реакций*, которые идут с *поглощением* теплоты, $\Delta H > 0$.

Стандартное состояние

В химической термодинамике *стандартным состоянием* называется состояние системы, выбираемое как точка отсчета при оценке термодинамических величин. Необходимость выбора стандартного состояния обусловлена тем, что в рамках химической термодинамики не могут быть рассчитаны абсолютные значения энергий Гиббса, энтальпий и других термодинамических функций для данного вещества. Возможен лишь расчет относительных значений этих величин в данном состоянии по сравнению с их значением в стандартном состоянии. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют *стандартными* и обозначают нулем в верхнем индексе, например ΔH° , ΔG° , S° .

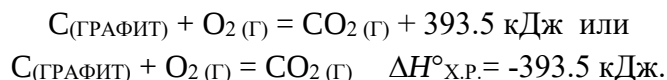
Стандартное состояние характеризуется *стандартными условиями*. Комиссия по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1975 году определила в качестве основного стандартного состояния:

- **для газообразных веществ** – чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением $p^\circ = 1$ атм ($1.01 \cdot 10^5$ Па) при температуре $T^\circ = 298.15$ К;
- **для твердых веществ** – чистое вещество, находящееся под внешним давлением $p^\circ = 1$ атм ($1.01 \cdot 10^5$ Па) при температуре $T^\circ = 298.15$ К.

В качестве стандартного состояния для простых веществ принимают устойчивое фазовое и химическое состояние элемента при данной температуре. Например, для углерода, способного существовать в нескольких аллотропных модификациях, стандартным состоянием будет являться углерод в форме графита. Исключением из данного правила являются фосфор и олово, для которых в справочниках приводятся данные по наиболее доступным модификациям, т.е. по белому фосфору и белому олову.

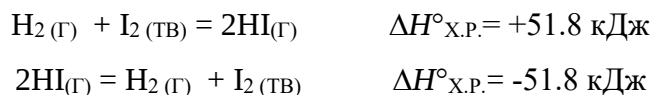
Термохимические расчеты. Закон Гесса

Для расчета теплового эффекта химических реакций используют *термохимические уравнения*, в которых обязательно указывается агрегатное состояние реагирующих веществ и продуктов реакции: (Г) – газ, (Ж) – жидкость, (ТВ) – твердое (кристаллическое) вещество. Для твердых веществ указывается их полиморфная модификация: $C_{\text{(ГРАФИТ)}}$, $C_{\text{(АЛМАЗ)}}$ и т.д. Для веществ, участвующих в реакциях в водных растворах, указывается индекс (aq). В термохимических уравнениях также обязательно указывается тепловой эффект (Q) или изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$), рассчитанные для стандартных условий ($\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$), например:



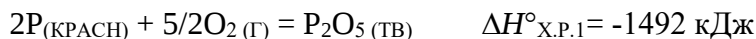
При использовании разных форм записи термохимических уравнений следует учесть, что $Q = -\Delta H_{\text{х.р.}}$.

Первым важнейшим законом термохимии явился *закон Лавуазье-Лапласа* (1783г.), согласно которому: *тепловые эффекты химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлении равны по величине и противоположны по знаку*, например:

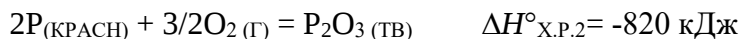


Однако основу всех термодимических расчетов составляет **закон Гесса** (1840г.): *тепловой эффект химической реакции, протекающей либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме, зависит только от состояния исходных и конечных веществ (продуктов реакции) и не зависит от пути протекания, т.е. числа и последовательности промежуточных стадий, причем температура исходных и конечных веществ должна быть одинакова.*

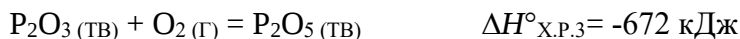
Рассмотрим реакцию получения оксида фосфора (V) окислением красного фосфора:



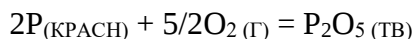
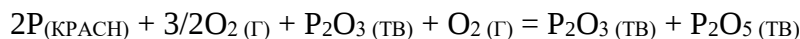
Оксид фосфора (V) может быть получен и другим способом. Первоначально фосфор окисляется в оксид фосфора (III):



Образовавшийся P_2O_3 при дальнейшем окислении превращается в P_2O_5 :



Суммируем эти две стадии и их тепловые эффекты:



$$\Delta H^\circ_{X.P.2} + \Delta H^\circ_{X.P.3} = -1492 \text{ кДж}$$

Таким образом тепловые эффекты реакций образования P_2O_5 как непосредственно из фосфора и кислорода, так и через промежуточную стадию образования и окисления P_2O_3 равны:

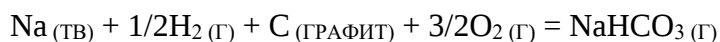
$$\Delta H^\circ_{X.P.1} = \Delta H^\circ_{X.P.2} + \Delta H^\circ_{X.P.3},$$

что полностью соответствует закону Гесса.

Закон Гесса, отражающий свойство энтальпии, как функции состояния, позволяет комбинировать термодимические уравнения между собой с целью получения необходимой реакции. Для упрощения термодимических расчетов используется понятие энтальпии образования сложного вещества из простых веществ.

Энтальпией образования сложного вещества из простых веществ называется изменение энтальпии в реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенный к одному молю получающегося вещества. Энтальпию образования обычно относят к стандартным условиям, называют *стандартной энтальпией образования* и обозначают $\Delta_f H^\circ_{298}$.

Так, для гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$), стандартная энтальпия образования будет соответствовать тепловому эффекту реакции:



(Следует представлять, что записанное термодимическое уравнение – условное, и соответствующая ему химическая реакция не будет идти в стандартных условиях.)

Стандартная энтальпия образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивой в стандартных условиях аллотропной модификации, принята равной нулю.

Значения стандартных энтальпий образования различных веществ определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники, например, Справочник химика. В данном методическом указании значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ приведены в табл. 4.1. на с. 23-24. Общепринятая размерность стандартных энтальпий образования – кДж/моль.

Закон Гесса имеет важное следствие, согласно которому, *тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ*:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ})_{\text{ИСХОДН.В.-В.}},$$

где ν – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

Любой химический процесс можно представить как совокупность двух явлений: во-первых, передачи энергии, во-вторых, изменения упорядоченности во взаимном расположении частиц. Термодинамическая функция, которая отвечает за изменение упорядоченности частиц получила название *энтропии* (S).

Энтропия – мера неупорядоченности системы. Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы (W):

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана. Под термодинамической вероятностью понимают число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы.

При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$), при переходе системы из менее упорядоченного в более упорядоченное состояние энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

Второе начало термодинамики утверждает, что *в изолированной системе самопроизвольно протекают только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии.* Основным смысл этого закона состоит в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, а, значит, и рост энтропии.

В закрытых термодинамических системах возможны химические реакции, которые протекают с уменьшением энтропии, т.е. $\Delta S_{\text{х.р.}} < 0$. Однако это не противоречит второму началу термодинамики, поскольку полное изменение энтропии ($\Delta S_{\text{полн.}}$) в ходе любого процесса состоит из изменения энтропии в термодинамической системе ($\Delta S_{\text{сист.}}$) и изменения энтропии в окружающей среде ($\Delta S_{\text{окр.}}$):

$$\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta S_{\text{сист.}} + \Delta S_{\text{окр.}}$$

Поэтому, если для какой-либо химической реакции $\Delta S_{\text{х.р.}} < 0$, значит в ходе ее происходит значительное увеличение энтропии окружающей среды и суммарное изменение энтропии все равно будет больше 0.

Поскольку энтропия вещества является мерой беспорядка, то очевидно, что наименьшей энтропией будут обладать кристаллические вещества. Действительно, в кристаллах молекулы атомы или ионы расположены в узлах кристаллической решетки в строго определенном порядке.

Третье начало термодинамики (*постулат Планка*) утверждает, что *энтропия идеального кристалла простого вещества при абсолютном нуле (0 К) равна нулю.* Энтропия идеального кристалла сложного вещества при абсолютном нуле также принимается равной нулю.

Рассмотрим изменение энтропии от температуры (рис. 1.1). При 0 К согласно третьему началу термодинамики $S=0$. При повышении температуры молекулы, атомы или ионы, расположенные в узлах кристаллической решетки, начинают совершать колебания относительно положения равновесия. Причем, чем выше температура, тем больше

интенсивность колебаний, и, следовательно, выше энтропия. При достижении некоторой критической температуры (температуры плавления) колебания становятся настолько сильными, что кристаллическая решетка разрушается, и вещество плавится. Это сопровождается скачкообразным увеличением энтропии. При переходе от кристаллического вещества к жидкости происходит разупорядочение структуры вещества, поэтому энтропия жидкостей больше энтропии кристаллических веществ. При дальнейшем нагревании происходит увеличение кинетической энергии частиц жидкости, что сопровождается постепенным увеличением энтропии. В какой-то момент времени, соответствующий температуре кипения, энергия всех частиц жидкости увеличивается настолько, что они становятся способными преодолеть силы взаимного притяжения. Жидкость закипает, т.е. переходит в газообразное состояние. Энтропия при этом снова скачкообразно увеличивается. В газах частицы находятся на значительном удалении друг от друга и лишь незначительно взаимодействуют между собой, пребывая в непрерывном хаотическом тепловом движении. По этой причине энтропия газов максимальна:

$$S_{(ТВ)} < S_{(ж)} < S_{(г)}.$$

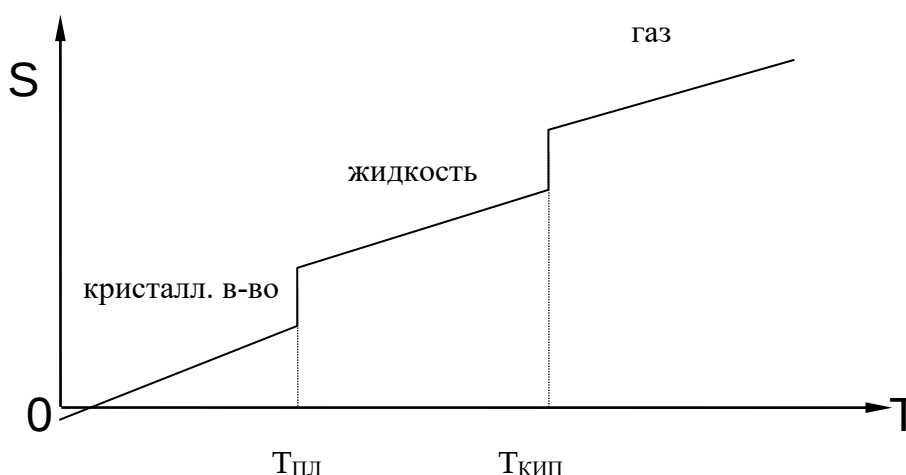


Рисунок 1.1 – Изменение энтропии от температуры

Каждое вещество характеризуется стандартной энтропией S°_{298} – энтропией 1 моль вещества в его стандартном состоянии при 298.15 К и давлении 1 атмосфера. Значения стандартной энтропии определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. В данном методическом указании стандартные энтропии веществ находятся в табл.4.1 на с.23-24. Значения энтропии имеют размерность Дж/моль·К. *Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю!*

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных веществ по формуле:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum (\nu \cdot S^{\circ}_{298})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot S^{\circ}_{298})_{\text{ИСХОДН.В-В}},$$

где ν – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Энергия Гиббса

Протекание любой химической реакции определяется двумя факторами. Первый фактор – энтальпийный (ΔH) – определяет изменение энергии системы. Второй фактор –

энтропийный ($T\Delta S$) – определяет изменение неупорядоченности системы. Таким образом протеканию химической реакции способствует уменьшение энергии системы и переход ее в более неупорядоченное состояние.

Для учета энтальпийного и энтропийного факторов в химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, в термодинамике была введена новая функция – изобарно-изотермический потенциал или *энергия Гиббса* (G). Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В любой закрытой системе при постоянном давлении и температуре возможен только такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса. Следовательно условием принципиальной возможности химической реакции является неравенство:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} < 0.$$

В случае, когда $\Delta G_{\text{х.р.}} > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно. Если $\Delta G_{\text{х.р.}} = 0$, система находится в состоянии химического равновесия.

Вклад энтропийного и энтальпийного факторов значительно зависит от температуры.

При низких температурах $T \rightarrow 0$, следовательно $T\Delta S \rightarrow 0$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Доминирующим становится энтальпийный фактор, поэтому при низких температурах, как правило, самопроизвольно протекают экзотермические реакции ($\Delta H_{\text{х.р.}} < 0$).

При высоких температурах $T \rightarrow \infty$, следовательно $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$. Доминирующим становится энтропийный фактор, поэтому при высоких температурах, как правило, самопроизвольно протекают реакции, ведущие к увеличению энтропии ($\Delta S_{\text{х.р.}} > 0$).

Таким образом при анализе возможности самопроизвольного протекания химической реакции необходим одновременный учет энтальпийного и энтропийного факторов (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Учет энтальпийного и энтропийного факторов при оценке возможности самопроизвольного протекания реакции.

Знак изменения функции			Возможность протекания химической реакции	Пример химической реакции
$\Delta H_{\text{х.р.}}$	$\Delta S_{\text{х.р.}}$	$\Delta G_{\text{х.р.}}$		
– <0	+ >0	– <0	Реакция возможна в любом интервале температур	$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г}) = 3\text{CO}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
+ >0	– <0	+ >0	Реакция невозможна в любом интервале температур	$2\text{Sb}_{(\text{ТВ})} + 3\text{H}_2 (\text{г}) = 2\text{SbH}_3 (\text{г})$
– <0	– <0	$\pm$ 0	Реакция возможна лишь при низких температурах, когда $ \Delta H > T\Delta S $	$2\text{H}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
+ >0	+ >0	$\pm$ 0	Реакция возможна лишь при высоких температурах, когда $ \Delta H < T\Delta S $	$\text{H}_2 (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г}) = 2\text{HI} (\text{г})$

В термодинамических расчетах широко используется понятие стандартной энергии Гиббса образования вещества. *Стандартной энергией Гиббса образования сложного вещества* называется изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль данного соединения из простых веществ при стандартных условиях. Данную величину принято обозначать $\Delta_f G^\circ_{298}$, а размерность выражать в кДж/моль. В данном методическом указании значения $\Delta_f G^\circ_{298}$ наряду с другими термодинамическими характеристиками веществ приведены в табл. 4.1 на с.23-24.

Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом в стандартных условиях фазовом состоянии, равна нулю.

Стандартная энергия Гиббса образования сложных веществ может служить мерой их термодинамической устойчивости относительно разложения на простые вещества: чем меньше ее значение, тем более устойчивым является вещество. Так $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{NH}_3(\text{г})) = -16.71 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{PH}_3(\text{г})) = 13.4 \text{ кДж/моль}$, поэтому аммиак (NH_3) является более стабильным соединением, чем фосфин (PH_3).

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ по формуле:

$$\Delta G^\circ_{\text{х.р.}} = \sum (\nu \cdot \Delta_f G^\circ_{298})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f G^\circ_{298})_{\text{ИСХОДН.В-В}},$$

где ν – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

ТЕМА №3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций. Основной задачей химической кинетики является построение математической модели химической реакции (расчет скорости и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени) для выбора оптимальных условий ее осуществления.

Основным понятием химической кинетики является скорость химической реакции. *Скорость химической реакции* равна числу взаимодействий между частицами реагирующих веществ, приводящих к образованию продуктов реакции, в единицу времени в единице объема (для *гомогенных* реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для *гетерогенных* реакций).

Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе), например, реакции в водных растворах или реакции между газообразными веществами. *Гетерогенные* реакции протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Скорость химической реакции также показывает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются реагенты при протекании химической реакции. Так как скорость реакции может изменяться с течением времени, то следует различать *среднюю* и *мгновенную (истинную)* скорости реакции.

Средняя скорость реакции $\bar{V}$ в интервале времени от τ_1 до τ_2 определяется соотношением:

$$\bar{V} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (1)$$

где c_1 и c_2 молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени τ_1 и τ_2 соответственно. Знак «–» перед дробью относится к концентрации исходных веществ, поскольку с течением времени их концентрация уменьшается (вещества расходуются), а знак «+» – к концентрации продуктов реакции, так как с течением времени их концентрации повышаются (вещества образуются).

Истинная скорость реакции v_τ – скорость реакции в данный момент времени. Она определяется первой производной концентрации по времени:

$$v_\tau = dc / d\tau, \quad (2)$$

и показывает изменение концентрации dc за бесконечно малый промежуток времени dt . В дальнейшем в данных методических указаниях под скоростью химической реакции мы будем понимать истинную скорость.

Кинетическая кривая

Кинетическая кривая – зависимость изменения концентрации исходного вещества или продукта (или связанного с ними свойства системы) во времени в результате протекания химического процесса. Эта зависимость может быть выражена в графической, табличной или аналитической форме. В последнем случае аналитическое выражение кинетической кривой называется (математическим) *уравнением кинетической кривой*. Это уравнение может иметь форму $c = f(\tau)$ или $f(c) = k\tau$.

Типы кинетических кривых разнообразны. Вид кривой зависит, во-первых, от того, является ли вещество реагентом, промежуточным или конечным продуктом. Если вещество – реагент, то его концентрация уменьшается во времени. Если вещество – конечный продукт, то его концентрация увеличивается во времени. Если вещество промежуточный продукт, то его концентрация увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается.

Во-вторых, вид кинетических кривых реагентов и продуктов зависит от того, идет ли процесс до конца, т.е. до полного расходования реагентов, или существует предельная степень превращения меньше 100%. Если реакция идет до конца, то $c(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$. Часто встречаются химические процессы, которые не идут до конца. К ним относятся обратимые реакции, некоторые другие процессы. Кроме того, не расходуются до конца реагенты, если они взяты в нестехиометрическом соотношении.

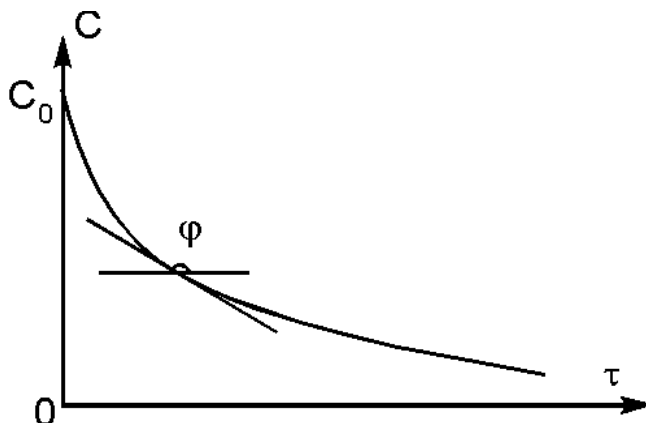


Рисунок 3.1 – Кинетическая кривая реакции первого порядка

Для эмпирического описания кинетических кривых используют различные формулы. Удачный подбор формулы позволяет наиболее точно определить начальную скорость реакции и ее скорость в любой момент времени.

Типичный вид кинетической кривой приведен на рис. 3.1. Тангенс угла наклона кинетической кривой $c = f(\tau)$ в данной точке $dc_\tau / d\tau = \operatorname{tg} \varphi$ позволяет определить мгновенную скорость химической реакции.

Влияние различных факторов на скорость химической реакции

На скорость химической реакции оказывает влияние различные факторы, к важнейшим из которых относятся:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация реагирующих веществ;
- давление (для реакций, идущих с участием газов);
- площадь реакционной поверхности (для гетерогенных реакций);
- температура;

- внешнее воздействие на систему (световое или ионизирующее излучение; механическое воздействие; ультразвук и т.д.);
- присутствие катализатора или ингибитора.

Влияние природы реагирующих веществ

Поскольку химическая реакция происходит только при столкновении частиц реагентов, определяющую роль играет их строение и характер химических связей, а также свойства образующихся веществ. Поэтому реакционная способность, а соответственно и скорость химической реакции даже в ряду однотипных соединений сильно отличается. Примером может служить взаимодействие между водородом и галогенами (элементами VII группы – фтором, хлором, бромом, йодом, астатом). Если реакция между фтором и водородом протекает необратимо при температурах близких к абсолютному нулю даже в темноте, то для взаимодействия йода и водорода требуется не только высокая температура, но и наличие катализатора. Причем даже в этих условиях реакция протекает обратимо. Самый же тяжелый из галогенов, астат, с водородом вообще не взаимодействует, и соответствующий ему галогеноводород можно получить только косвенным методом из водных растворов.

Влияние концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс

С увеличением концентрации реагентов (числа частиц в единице объема или на единице площади поверхности) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ, и, по этой причине, скорость реакции возрастает.

В химической кинетике принято различать *простые* и *сложные* реакции. *Простыми* (элементарными) реакциями называются реакции, протекающие в одну стадию. *Сложными* реакциями называются процессы, имеющие сложный механизм и протекающие в несколько стадий, т.е. состоящие из некоторой последовательности элементарных реакций.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для элементарных реакций определяется по основному закону химической кинетики – *закону действующих масс*, открытому норвежскими учеными Като Гульдбергом и Петером Вааге в 1867 году. Закон формулируется следующим образом:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Таким образом, для некоторой реакции, записанной в общем виде:



в соответствии с законом действующих масс скорость выражается соотношением:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (4)$$

где $[A]$ и $[B]$ – молярные концентрации реагирующих веществ A и B соответственно; a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k – константа скорости реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

Константа скорости реакции k численно равна скорости реакции при условии, что произведение концентраций всех реагирующих веществ или каждая в отдельности концентрация равны 1 моль/л (т.е. $k = v$, если $[A]^a = 1$ и $[B]^b = 1$). Такой физический смысл константы скорости указывает на то, что ее величина должна зависеть от всех тех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением изменения концентрации реагирующих веществ. Поэтому константа скорости в отличие от скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ! Численное значение константы скорости реакции зависит от выбора единиц времени и концентрации. Константа скорости – величина,

имеющая размерность, которая определяется кинетическим уравнением химической реакции.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в кинетическое уравнение *не входит!*

Для гомогенных химических реакций в газовых смесях скорость химической реакции может быть выражена не только через молярные концентрации веществ, но и через парциальные давления компонентов.

Парциальным давлением (p_i) газа в газовой смеси называют давление, которое бы оказывал этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры. Согласно *закону Дальтона* общее давление газовой смеси, состоящей из идеальных газов, равно сумме парциальных давлений каждого газа:

$$p = \sum p_i. \quad (5)$$

Закон действующих масс, записанный для реакции (3) через парциальные давления будет иметь вид:

$$v = k_p \cdot p_A^a \cdot p_B^b, \quad (6)$$

где – p_A и p_B парциальные давления веществ А и В соответственно, а и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k_p – константа скорости химической реакции, выраженная через парциальные давления.

Порядок реакции

Порядок реакции указывает конкретную зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Он представляет собой постоянную, которую можно определить только экспериментально и может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Различают *формальный* и *истинный* порядок.

Истинный порядок или *молекулярность* реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном химическом взаимодействии. При этом число молекул образующихся веществ не имеет значения, так как молекулярность реакции определяется только числом молекул реагирующих веществ.

В зависимости от молекулярности, различают следующие типы реакций:

Мономолекулярные, в которых только один вид молекул претерпевает превращение, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единице, например $A \rightarrow B$;

Бимолекулярные, в которых принимают участие два различных вида молекул или две молекулы одного вида (стехиометрический коэффициент равен двум), например $2A \rightarrow B$, или $A + B \rightarrow C$.

Тримолекулярные реакции – в них принимают участие три молекулы одного или разных видов, например, $A + B + C \rightarrow D$, $2A + B \rightarrow C$, $A + 2B \rightarrow C$, $3A \rightarrow B$. Тримолекулярные реакции очень редки.

Реакции более высокой молекулярности не обнаружены.

Формальный порядок реакции определяется величиной показателя степени при концентрации в математическом выражении закона действующих масс, т.е. в дифференциальном уравнении скорости. Если формальный порядок равен единице, то реакцию называют *реакцией первого порядка*, если двум – *второго порядка*, если трем – *третьего порядка* (реакции более высоких порядков не встречаются). Кроме того, известны реакции, скорость которых сохраняется постоянной во времени, так называемые реакции *нулевого порядка* и некоторые реакции, порядок которых выражается дробным числом.

Различают полный и частный порядки реакции. Показатель степени при концентрации вещества в уравнении скорости выражает частный порядок реакции по данному веществу. Сумма показателей степени при концентрациях определяет полный порядок реакции. Так, согласно закону действующих масс, в общем случае можно записать выражение для скорости реакции:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

Порядок реакции по реагенту А равен а, по реагенту В – b; полный порядок реакции равен a+b.

Формальный порядок или равен истинному (молекулярности) или в большинстве случаев меньше истинного порядка реакции. Причины расхождения между порядком реакции и ее молекулярностью могут быть различные. Во-первых, иногда, при условии большого избытка одного из реагирующих веществ по сравнению с другими, его концентрация остается практически неизменной в ходе реакции. В таком случае порядок реакции получается на единицу меньше, чем следовало бы ожидать по стехиометрическому уравнению. Во-вторых, часто реакция протекает по сложному механизму в несколько стадий, и общая скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Порядок в этом случае равен молекулярности самой медленной стадии реакции.

Формальный порядок зависит от условий протекания реакции. Меняя их, можно изменить формальный порядок (например, изменением концентрации или давления) и таким образом управлять ходом процесса.

Влияние площади межфазной поверхности

В гетерогенных системах (т.е., когда вещества находятся в разных фазах, например, разных агрегатных состояниях) химическая реакция идет на межфазной поверхности. Поэтому, чем больше поверхность соприкосновения реагентов, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения, поскольку отношение площади поверхности к массе у мелких частиц больше, чем у крупных.

Следует также отметить, что кроме площади реакционной поверхности на скорость гетерогенных реакций существенное влияние оказывает скорость подвода реагирующих веществ к межфазной поверхности (скорость диффузии) и скорость отвода продуктов реакции.

Возможность влияния на скорость химической реакции путем изменения площади межфазной поверхности (измельчения реагентов) широко используется в порошковой металлургии.

Влияние температуры. Уравнение Аррениуса

Скорость химической реакции в очень сильной степени зависит от температуры. Для реакций, протекающих при обычных температурах (0 - 100°C) зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*:

При повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 – 4 раза.

Правило Вант-Гоффа можно выразить в виде формулы:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (7)$$

где v_1 и v_2 – скорость реакции соответственно при температурах t_1 и t_2 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C.

Правило Вант-Гоффа имеет ограниченную применимость. Так, результаты, полученные с его помощью, не соответствуют экспериментальным данным для реакций, протекающих при очень высоких и очень низких температурах.

Для точного расчета зависимости скорости химической реакции температуры в 1889 году шведским ученым Сванте Аррениусом была предложена *теория активных столкновений*, являющейся продолжением кинетической теории газов. Теория активных столкновений основывается на трех основных положениях:

- химическая реакция протекает только в результате столкновения частиц реагирующих веществ;
- каждое столкновение может приводить к реакции только в том случае. Если его энергия превосходит некоторую минимальную энергию;
- каждое столкновение приводит к реакции только в том случае, если сталкивающиеся частицы определенным образом ориентированы друг по отношению к другу.

На основании данной теории было выведено уравнение, показывающее зависимость константы скорости химической реакции от температуры, получившее название *уравнения Аррениуса*:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (8)$$

где P – *стерический* фактор, характеризующий вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении; может принимать значения от 0 до 1; Z – число эффективных столкновений частиц реагентов в единицу времени в единице реакционного объема (или на единице реакционной поверхности); e – основание натуральных логарифмов ($e = 2,718...$); E_A – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж / моль·К); T – температура.

Энергия активации (E_A) является важнейшей энергетической характеристикой химической реакции. Она определяется как энергия, которую надо сообщить частицам реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, т.е. реакционноспособные. Фактически энергия активации является той минимальной энергией, которой должны обладать частицы реагирующих веществ, чтобы при столкновении между ними произошла химическая реакция. Энергия активации практически не зависит от температуры и определяется природой реагирующих веществ. Для большинства химических реакций E_A меньше энергии наименее прочной связи в частицах реагирующих веществ и находится в пределах от 40 до 400 кДж/моль. Однако существуют реакции, протекающие с нулевой энергией активации.

Часто в уравнении (8) два множителя P и Z объединяют вместе в *предэкспоненциальный* множитель A :

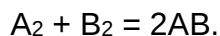
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (9)$$

Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы

Несмотря на ряд достоинств, теория активных столкновений, рассмотренная в предыдущей главе, обладает некоторыми недостатками. Так, она не объясняет влияние на скорость химической реакции природы растворителя, давления, добавок инертных газов и т.д. В значительной степени эти недостатки учтены в *теории переходного состояния*. Данная теория разработана в 1935 году американским ученым Генри Эйрингом и английским ученым Майклом Поляни. Теория переходного состояния основывается на тех же принципах, что теория активных столкновений. Однако, в отличие от нее, считается, что химическая реакция взаимодействия между молекулами протекает не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. При этом происходит постепенная перестройка химических связей, при котором начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний.

Путь перехода от частиц реагирующих веществ к частицам продуктов реакции по поверхности потенциальной энергии называется *координатой реакции*.

Рассмотрим механизм химической реакции



При сближении реагирующих молекул начинается взаимодействие между ними, в результате которого химические связи $A-A$ и $B-B$ постепенно ослабляются. Одновременно начинают формироваться новые химические связи $A-B$ и $B-A$, которые

постепенно усиливаются. В какой-то момент времени в системе образуется комплекс, состоящий из двух реагирующих молекул и имеющий характерные черты, как исходных молекул, так и будущих продуктов реакции ($A_2B_2^\ddagger$). Такой комплекс называется *активированным*. Активированный комплекс ни в коем случае не является стабильной молекулой или каким-либо промежуточным соединением, его энергия максимальна, он не может существовать продолжительное время и распадается либо на исходные молекулы, либо на продукты реакции. В этом случае связи $A - B$ и $B - A$ становятся полноценными, а связи $A - A$ и $B - B$ – разрываются (рис. 3.2.).

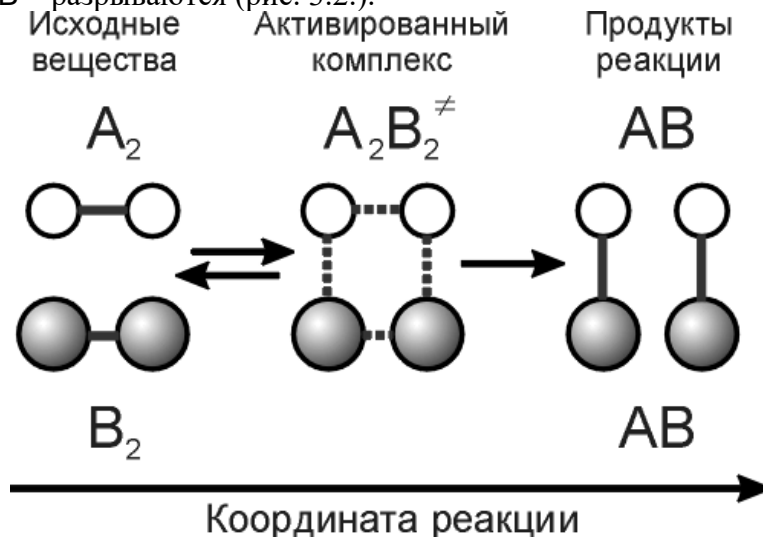


Рисунок 3.2 – Схема перестройки химических связей в ходе реакции

Если построить график изменения потенциальной энергии вдоль координаты реакции можно получить *энергетические диаграммы* (рис. 3.3.). При этом возможно два случая. В случае, когда потенциальная энергия исходных веществ выше энергии продуктов, в ходе химической реакции данная разница в энергии выделяется в форме теплоты (экзотермическая реакция, $\Delta H < 0$). Если же потенциальная энергия исходных веществ ниже энергии продуктов, нужна дополнительная теплота, чтобы данную разницу в энергии компенсировать (эндотермическая реакция, $\Delta H > 0$).

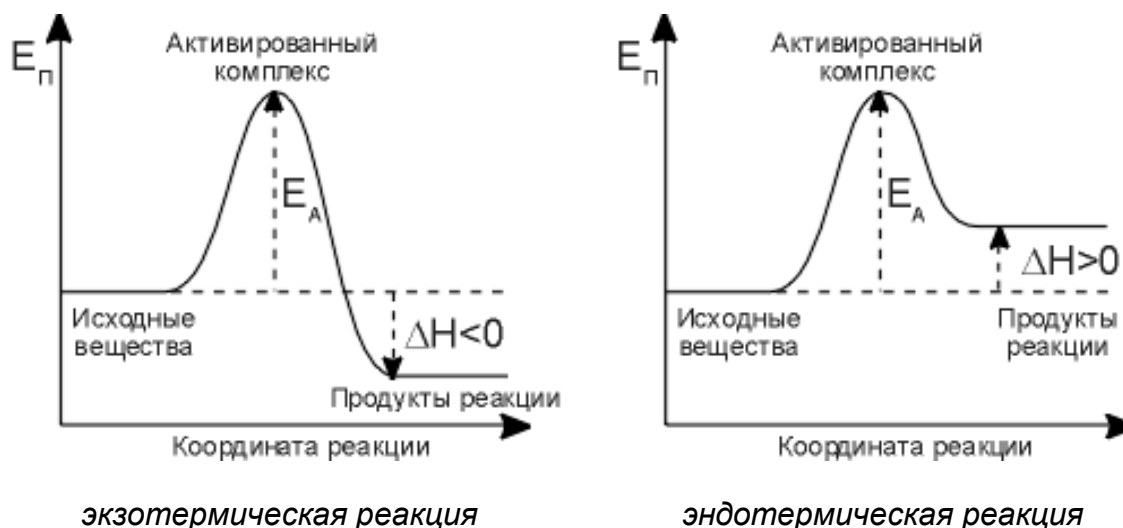


Рисунок 3.3 – Энергетические диаграммы простых реакций

Кроме того, энергетические диаграммы поясняют физический смысл энергии активации. В теории переходного состояния E_d является энергетическим барьером, который система должна преодолеть, чтобы перейти от исходных веществ к продуктам реакции.

Именно из-за высокого значения энергии активации в нормальных условиях практически не идут многие реакции, которые могут протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$).

Теория переходного состояния с высокой степенью точности описывает кинетику большинства реакций. Однако при очень низких температурах (< 10 K) наблюдаются очень значительные (на несколько порядков) отклонения константы скорости реакции от теоретически рассчитанной. Это обусловлено *туннельным эффектом*, при котором реагирующие частицы могут проходить сквозь энергетический барьер. Механизм такого явления объясняет квантовая химия.

Катализ

Катализом называют явление изменения скорости реакции, происходящее под действием некоторых веществ, называемых катализаторами. *Катализатор* – вещество, которое повышает скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе.

Каждый катализатор характеризуется *селективностью*, т.е. способностью ускорять только одну реакцию из нескольких возможных, и *активностью*, т.е. величиной, показывающей, во сколько раз катализатор увеличивает скорость процесса.

Все каталитические процессы можно подразделить на три типа: *гетерогенные*, *гомогенные* и *ферментативные*.

Гетерогенный катализ протекает в том случае, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах, т.е. катализатор представляет собой самостоятельную фазу. Все гетерогенные процессы происходят на поверхности раздела фаз. Больше всего изучены те гетерогенные процессы, при которых молекулы газов реагируют с поверхностью твердого тела. При гетерогенном катализе на твердой поверхности определяющую роль играют процессы адсорбции.

Гомогенный катализ осуществляется, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, например, в составе раствора.

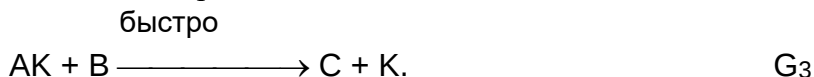
Рассмотрим механизм гомогенной каталитической химической реакции. Пусть необходимо увеличить скорость превращения веществ А и В в вещество С:



При добавлении в систему катализатора механизм реакции изменяется, и на первой стадии происходит взаимодействие вещества А с катализатором К с образованием неустойчивого химического соединения АК:



Затем вещество АК взаимодействует с веществом В с образованием требуемого продукта реакции С и с регенерацией катализатора К:



Как видно, если суммировать две стадии каталитического процесса, то результирующая реакция будет полностью соответствовать требуемому процессу. Однако механизм реакции изменится, и, вместо одной медленной реакции, он будет включать в себя две быстрые стадии химического превращения.

Так как изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции (ΔG) является функцией состояния и не зависит от пути протекания реакции, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции, справедливо равенство:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3.$$

Таким образом, *катализатор не влияет на величину ΔG химической реакции!*

Поскольку, в присутствии катализатора изменяется механизм химической реакции, изменяется и ее энергетическая диаграмма (рис. 3.4.). Если исходную реакцию, которая проводится без катализатора, характеризует некоторая энергия активации E_{A1} , то каждая стадия каталитической реакции имеет свою энергию активации, обозначенные на диаграмме E_{A2} и E_{A3} соответственно. Причем энергия активации каталитической реакции меньше, чем у реакции без катализатора. Следовательно, *катализатор уменьшает энергию активации химической реакции.*

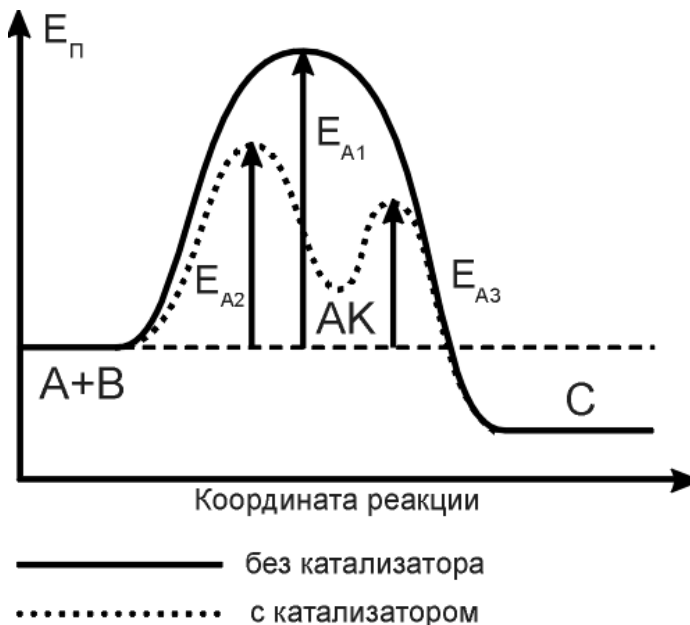


Рисунок 3.4 – Энергетическая диаграмма каталитической реакции

Важной разновидностью катализа является *ферментативный* катализ, протекающий под действием ферментов. *Ферменты (энзимы)* – это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в биологических системах. Ферменты обеспечивают нормальное функционирование живых организмов. Без их действия большинство биохимических реакций либо протекает слишком медленно, либо не протекает вообще. Ферменты обладают самыми большими среди всех известных катализаторов селективностью и активностью (порядка $10^4 - 10^7$ раз). Большинство ферментов активны только в узком интервале pH 4 – 9 и температур 273 – 279 К.

Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой же реакции, называют *автокаталитическими* (самоускоряющимися). Автокаталитические реакции вначале протекают медленно, но по мере образования продуктов скорость их возрастает.

Помимо катализаторов существуют и такие вещества, уменьшающие скорость нежелательных химических реакций, которые называются *ингибиторами*. В отличие от катализаторов, ингибиторы не изменяют энергию активации. Ингибиторы препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными продуктами с образованием прочных соединений, либо блокируют активные центры катализатора.

Каталитические процессы имеют огромное значение в современной химической промышленности. Практически все основные крупнотоннажные химические производства основаны на применении катализаторов, в том числе синтез аммиака, серной и азотной кислоты, полипропилена, синтетического каучука, анилина, уксусной кислоты, гидрогенизация жиров. Мощность основных каталитических процессов нефтепереработки – крекинга, гидроочистки, риформинга, изомеризации – достигает сотен миллионов тонн,

позволяя получать высококачественное моторное топливо и другие продукты с высоким выходом.

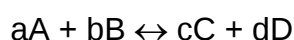
Не менее важны каталитические реакции и в нашей повседневной жизни. Впервые разработанные в 1907 году стиральные порошки с использованием *протеаз* – ферментов, разрушающих белки – сегодня составляют 80% от всех моющих средств.

Ингибирование нежелательных химических реакций также позволяет достичь высокого экономического эффекта. Без *антиоксидантов* – веществ, предотвращающих процессы окисления, невозможно бы было создание как автомобильных покрышек с большим сроком службы, так и пищевых продуктов с длительным сроком хранения. Ингибиторы коррозии продлевают время эксплуатации металлических конструкций.

Обратимые химические реакции. Химическое равновесие

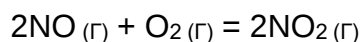
Обратимые реакции – химические реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух противоположных (прямом и обратном) направлениях:

— *прямая реакция* →

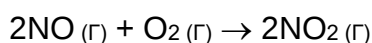


← *обратная реакция* —

Рассмотрим обратимую химическую реакцию окисления оксида азота (II) кислородом воздуха в оксид азота (IV):



Первоначально в системе присутствуют только исходные вещества, их концентрация максимальна, соответственно максимальной будет и скорость прямой реакции:



$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [NO]^2 [O_2]. \quad (10)$$

По мере образования NO_2 исходные вещества расходятся, их концентрация падает, и скорость прямой реакции уменьшается.

Поскольку NO_2 не является в условиях реакции стабильной молекулой, то начинается постепенный распад этого вещества на исходные по обратной реакции. Причем скорость обратной реакции в первоначальный момент времени равна 0 (NO_2 в системе нет), а затем эта скорость постепенно увеличивается:



$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [NO_2]^2. \quad (11)$$

В определенный момент времени скорость прямой и обратной реакций станет равной (рис. 3.6.). В этот момент в системе наступит *химическое равновесие*. Сколько NO_2 образуется по прямой реакции, столько же NO и O_2 образуется по обратной, поэтому концентрации веществ перестанут изменяться и станут постоянными.

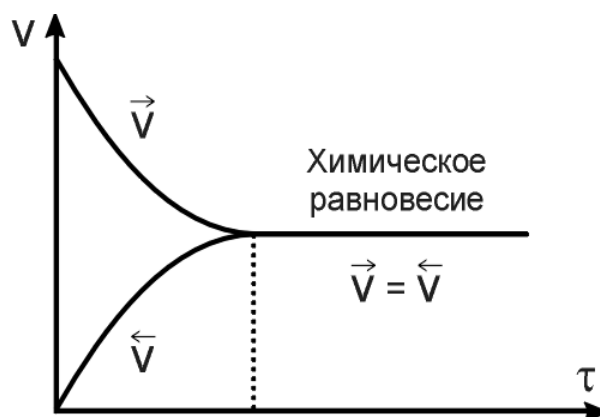


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости прямой и обратной реакции от времени

Особенностью химического равновесия является его *динамический* характер, т.е. неизменность концентрации веществ во времени является *не* следствием прекращения химических реакций в системе, а результатом *взаимной компенсации* прямой и обратной реакции.

Поскольку $\vec{V} = \bar{V}$, можно записать:

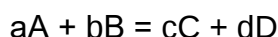
$$\vec{k} \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = \bar{k} \cdot [\text{NO}_2]^2. \quad (12)$$

Отсюда:

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = K. \quad (13)$$

Так как константы скорости прямой и обратной реакции являются величинами постоянными, то и их отношение является постоянной величиной и называется *константой равновесия химической реакции* (K).

В общем случае для реакции:



выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}. \quad (14)$$

Константа равновесия представляет собой отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению молярных концентраций исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Константа равновесия является главной характеристикой процесса равновесия. Ее величина зависит от температуры и природы реагирующих веществ и определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше константа равновесия, тем больше равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов прямой реакции.

Для химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ, константу химического равновесия можно выразить через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_C^c \cdot p_D^d}. \quad (15)$$

Константа химического равновесия, выраженная через парциальные давления веществ, связана с константой равновесия, выраженной через молярные концентрации, соотношением:

$$K_p = K \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \quad (16)$$

где Δn – изменение количества молей газообразных веществ в химической реакции: $\Delta n = (c + d) - (a + b)$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Величину константы равновесия можно определить, зная изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции (ΔG) по уравнению:

$$\Delta G = -R \cdot T (\ln K_p). \quad (17)$$

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение для константы равновесия не входит.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Переход химической системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением (сдвигом) равновесия*. В силу динамического характера химического равновесия оно оказывается чувствительным к внешним условиям и способно реагировать на их изменение.

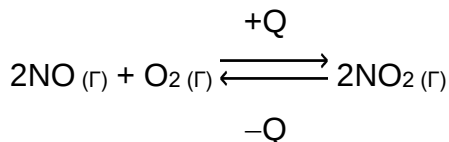
Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется правилом, впервые сформулированным французским химиком и металловедом Анри Луи Ле Шателье в 1884 году и названным в его честь *принципом Ле Шателье*:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.

Существует три основных параметра, изменяя которые, можно смещать химическое равновесие. Это – температура, давление и концентрация. Рассмотрим их влияние на примере равновесной реакции:



1) *Влияние температуры.* Поскольку для данной реакции $\Delta H^\circ < 0$, следовательно, прямая реакция идет с выделением тепла ($+Q$), а обратная реакция – с поглощением тепла ($-Q$):



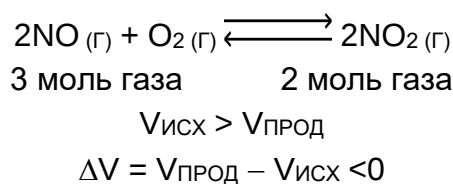
При повышении температуры, т.е. при внесении в систему дополнительной энергии, равновесие смещается в сторону обратной эндотермической реакции, которая этот избыток энергии расходует. При уменьшении температуры, наоборот, равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла, чтобы оно компенсировало охлаждение, т.е. равновесие смещается в сторону прямой реакции.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, идущей с поглощением энергии.

При понижении температуры равновесие смещается в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением энергии.

2) *Влияние объема.* При повышении давления в большей степени возрастает скорость реакции, протекающей с уменьшением объема ($\Delta V < 0$). При понижении давления ускоряется реакция, протекающая с увеличением объема ($\Delta V > 0$).

При протекании рассматриваемой реакции из 3 моль газообразных веществ образуется 2 моль газов:



Поэтому при повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема системы, т.е. продуктов реакции. При понижении давления смещение равновесия происходит в сторону исходных веществ, занимающих больший объем

При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ.

При понижении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с образованием большего количества молей газообразных веществ.

3) *Влияние концентрации.* При повышении концентрации возрастает скорость реакции, по которой вводимое вещество расходуется. Действительно при внесении в систему дополнительного количества кислорода система «расходует» его на протекание прямой реакции. При понижении концентрации O_2 этот недостаток компенсируется путем распада продукта реакции (NO_2) на исходные вещества.

При повышении концентрации исходных веществ или понижении концентрации продуктов равновесие смещается в сторону прямой реакции.

При понижении концентрации исходных веществ или повышении концентрации продуктов равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Введение катализатора в систему не влияет на смещение положения химического равновесия, поскольку катализатор одинаково увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции.

ТЕМА №4. РАСТВОРЫ

Основные понятия

Раствором называется термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или большего числа компонентов.

Составными частями раствора являются растворитель и растворенное вещество. Компонент, в среде которого равномерно распределено растворенное вещество, называется растворителем. Агрегатное состояние растворителя при образовании раствора не изменяется. Если раствор состоит из двух жидких веществ, способных неограниченно смешиваться между собой, понятия растворитель и растворенное вещество трудно разграничить. Растворителем в этом случае считается компонент, которого больше.

Для выражения состава раствора используют отношение массы (или количества) растворенного вещества к массе (или объему) раствора (или растворителя).

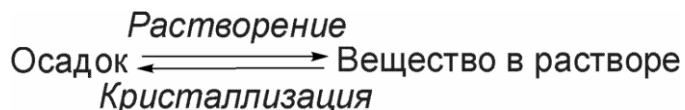
Растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы.

Растворы с размером частиц менее 10^{-9} м называются *истинными* растворами. Они состоят из молекул, атомов или ионов растворенного вещества и растворителя. Данные растворы представляют собой гомогенные системы, внутри которых отсутствуют поверхности раздела. Все части истинного раствора однородны по составу и свойствам.

Истинные растворы следует отличать от гетерогенных систем: коллоидных растворов и суспензий/эмульсий. Коллоидные растворы (размер частиц от 10^{-9} м до 10^{-7} м) образуют вещества с очень большими молекулами – макромолекулами (белки, синтетические полимеры и т.д.) или агрегаты ионов или молекул малорастворимых соединений. Суспензии и эмульсии являются грубодисперсными системами (размер частиц более 10^{-7} м) и представляют собой взвесь твердого вещества в жидкости, либо одного жидкого вещества в другом соответственно. В отличие от истинных растворов частицы растворенных веществ в гетерогенных системах можно наблюдать с помощью оптических методов (микроскопия), а в ряде грубодисперсных систем и визуально. В дальнейшем в данном методическом руководстве под термином “растворы” следует понимать только истинные растворы.

Процесс растворения. Строение растворов

Растворение твердых веществ в жидкостях можно представить следующим образом. Под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества постепенно отрываются молекулы или ионы и в результате диффузии равномерно распределяются по всему объему раствора. Процесс растворения носит обратимый характер, т.е. параллельно с растворением идет кристаллизация растворенного вещества. Причем скорость кристаллизации увеличивается по мере увеличения концентрации раствора. В определенный момент времени скорость растворения вещества становится равной скорости его кристаллизации, т.е. сколько частиц вещества будет переходить в раствор в единицу времени, столько же частиц будет и выделяться. Наступает динамическое равновесие:



Концентрация раствора в данных условиях перестает увеличиваться и раствор становится насыщенным. *Насыщенным* называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Частицы в растворе удерживаются в жидкой фазе силами нековалентных взаимодействий. При этом в растворе можно выделить три типа взаимодействий:

- а) между частицами растворителя;
- б) между частицами растворенного вещества и частицами растворителя;
- в) между частицами растворенного вещества.

Первые два типа взаимодействий характерны для любого раствора. Третий тип взаимодействия становится ощутимым лишь в растворах высокой концентрации. В разбавленном растворе при низкой концентрации растворенного вещества частицы последнего практически не встречаются друг с другом, и взаимодействие между ними практически не оказывает значительного влияния на свойства раствора. Раствор, в котором можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества называется *предельно разбавленным раствором*. В случае растворов, образованных веществами имеющими сходную химическую природу и близкие размеры частиц, закономерности характерные для предельно разбавленных растворов сохраняются и для высоких концентраций. Растворы такого типа называются *идеальными*.

Слой молекул растворителя прилегающий к частице растворенного вещества называется *сольватной оболочкой*. Образование этой оболочки называется *сольватацией* растворенного вещества. Частица растворенного вещества вместе с сольватной оболочкой называется *сольватом*, или в случае водных растворов *гидратом*.

Сольват имеет специфическую структуру даже в том случае, когда между растворенным веществом и растворителем существуют только Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Если же между частицами растворенного вещества и растворителя существует специфическое взаимодействие, например, образование водородной связи, говорят о *специфической сольватации*.

Термодинамика процесса растворения

Растворение веществ сопровождается тепловым эффектом, т.е. либо поглощением, либо выделением энергии. Количество тепла, выделяющееся или поглощающееся при растворении одного моля вещества называется *теплотой растворения*.

При растворении в жидкостях твердых веществ протекает два основных процесса. Во-первых, разрушается кристаллическая решетка вещества, что сопровождается поглощением энергии. Во-вторых, образуются сольваты, что сопровождается выделением энергии. В большинстве случаев растворение твердых веществ – эндотермический процесс ($\Delta H > 0$),

протекающий с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). По этой причине с увеличением температуры растворимость большинства твердых веществ в жидкостях возрастает.

Растворение в жидкостях газов или других жидкостей обычно сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Энтропия при растворении газов уменьшается ($\Delta S < 0$).

Коллигативные свойства растворов

К коллигативным относятся такие свойства растворов, которые определяются только концентрацией растворенного вещества и не зависят от химического состава раствора. Коллигативные свойства относятся только к растворам, содержащим *нелетучие* растворимые вещества.

Понижение температуры замерзания раствора. При понижении температуры в чистом растворителе происходит постепенное уменьшение кинетической энергии частиц. Силы притяжения становятся преобладающими. Поэтому при определенной температуре ($T_{кр}$) все частицы оказываются фиксированными в определенных положениях – узлах кристаллической решетки. В растворах же частицы растворенного вещества препятствуют образованию строго упорядоченной кристаллической структуры. В результате температура замерзания раствора оказывается меньшей, чем у чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{кр}$) определяется из соотношения:

$$\Delta T_{кр} = K \cdot C_m, \quad (1.1)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя, C_m – моляльная концентрация раствора. Криоскопическая постоянная определяется природой растворителя. Ее значения для некоторых растворителей приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Криоскопические постоянные некоторых растворителей

Вещество	Диэтиловый эфир	Вода	Уксусная кислота	Бензол	Циклогексан	Камфора
$K, K \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$	1.73	1.86	3.90	5.12	20	40

Понижение давления насыщенного пара растворителя. Частицы чистого растворителя могут переходить в газовую фазу со всей поверхности жидкости, а в растворе частицы растворенного вещества затрудняют такой переход (рис. 1.1). Поскольку растворимое вещество нелетуче, то давление пара создается исключительно частицами растворителя и, следовательно давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над чистым растворителем.

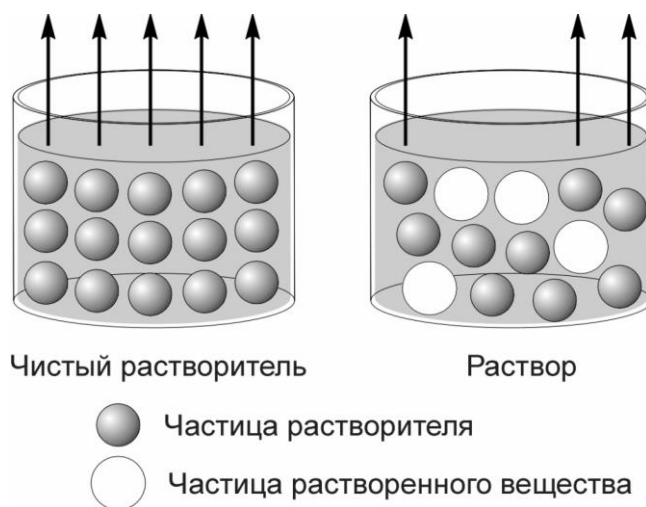


Рисунок 4.1 – Схема, иллюстрирующая причину понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором

Понижение давления насыщенного пара растворителя (Δp) можно определить по закону Рауля:

$$\Delta p = N_{p.v-va} \cdot p^0, \quad (1.2)$$

где $N_{p.v-va}$ – молярная доля растворенного вещества, p^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем. Значения p^0 для воды в зависимости от температуры приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Давление насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с водой.

T, °C	p^0 , кПа	t, °C	p^0 , кПа	t, °C	p^0 , кПа
10	1.2270	18	2.062	25	3.166
12	1.4014	20	2.337	26	3.360
14	1.597	22	2.642	28	3.778
16	1.817	24	2.982	30	4.241

Повышение температуры кипения раствора. Как уже было показано выше, частицы растворенного вещества мешают молекулам растворителя покидать поверхность раствора. По этой причине не только понижается давление насыщенного пара, но и повышается температура кипения раствора.

Повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) определяется из соотношения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad (1.3)$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, C_m – молярная концентрация раствора. Эбуллиоскопическая постоянная определяется природой растворителя. Ее значения для ряда растворителей приведены в табл. 1.3.

Таблице 1.3 – Эбуллиоскопические постоянные некоторых растворителей

Вещество	Диэтиловый эфир	Вода	Уксусная кислота	Бензол	Циклогексан	Камфора
$E, \text{K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$	2.02	0.51	3.07	2.57	2.75	6.09

Осмотическое давление. Осмосом называется самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора или чистого растворителя в более концентрированный раствор. Полупроницаемой называется мембрана, которая пропускает частицы растворителя, но непроницаема для частиц растворенного вещества. *Осмотическим давлением* (π) называется давление, которое нужно приложить к концентрированному раствору, чтобы воспрепятствовать переносу растворителя через полупроницаемую мембрану. Для расчета осмотического давления используется закон Вант-Гоффа:

$$\pi = C_m \cdot R \cdot T, \quad (1.4)$$

где C_m – молярная концентрация раствора, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$), T – температура в К ($T = t + 273$).

При решении задач на расчет осмотического давления важно правильно учесть размерность величин. Для того, чтобы получить значение π в паскалях, размерность концентрации должна быть выражена в моль/м³ (1 моль/м³=1000 моль/л).

В случае растворов, содержащих диссоциирующие вещества коллигативные свойства проявляются наиболее сильно. Фактор, учитывающий распад электролитов в растворах на ионы называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа* (i). Он показывает во сколько раз увеличилось общее количество частиц растворенного вещества в результате диссоциации. Поэтому в случае электролитов для расчета коллигативных свойств следует использовать следующие формулы:

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K \cdot C_m \quad \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m \quad \pi = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$$

$$\Delta p = p^0 \frac{i \cdot n_{p.v-va}}{n_{p-ля} + i \cdot n_{p.v-va}},$$

где $n_{p.v-va}$ – число молей растворенного вещества, $n_{p-ля}$ – число молей растворителя.

Антифризы

Антифризами называются жидкости, применяемые для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, радиоэлектронной аппаратуры, промышленных теплообменников и других установок, работающих при температуре ниже 0°C. Антифризы должны удовлетворять ряду специфических требований: иметь низкую температуру замерзания, высокую теплоемкость и теплопроводность, небольшую вязкость при низких температурах, малую вспениваемость, высокую температуру кипения и воспламенения. Кроме того, антифризы не должны вызывать разрушения конструкционных материалов, из которых изготовлены детали систем охлаждения.

Основу большинства современных антифризов составляют смеси, содержащие в качестве основного компонента двухатомный спирт – этиленгликоль. По традиции такие антифризы в странах СНГ называют «тосолами». Их большим преимуществом является малая стоимость и низкая температура замерзания. Так, смеси, в состав которых входит 66.7% этиленгликоля и 23.3% воды, замерзают при температуре -75°C. К свойствам антифризов предъявляются жесткие требования. Отечественные антифризы должны соответствовать стандарту ГОСТ 28084-89 «Жидкости охлаждающие низкотемпературные», в котором регламентируется плотность, температура замерзания, pH и другие показатели. Хороший антифриз должен иметь срок службы не менее 5 лет.

Несмотря на ряд преимуществ антифризов на основе этиленгликоля имеют значительные недостатки и, прежде всего, высокую коррозионную активность. По этой причине в них добавляют ингибиторы коррозии Na_2HPO_4 , Na_2MoO_4 , $Na_2B_4O_7$, KNO_3 , декстрин, бензоат калия и другие вещества. В качественные антифризы, помимо этиленгликоля и воды, входит до 40 специальных добавок.

Большим недостатком этиленгликоля является также его высокая токсичность. Для человека смертельной может оказаться доза чуть больше 50 мл. Этиленгликоль поражает в первую очередь почки и центральную нервную систему. Чтобы не допустить случайного потребления антифриза, в его состав обязательно вводят специальные красители, причем в разных странах традиционно используются различные цвета, например в Беларуси и Российской Федерации – синий или светло-зеленый, в Германии – темно-зеленый, в Италии – красный.

В последнее время разработаны антифризы, в которые помимо этиленгликоля, входят другие органические соединения и, прежде всего, пропиленгликоль, глицерин, этилкарбитол. Их важнейшие свойства приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Свойства веществ - компонентов антифризов

Вещество	Химическая формула	Температура замерзания, $t_{кр.}, ^\circ C$	Температура кипения, $t_{кип.}, ^\circ C$	Плотность, $\rho, г/см^3$
Этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	-12.7	197.6	1.1088
Пропиленгликоль	$HOCH_2CH(OH)CH_3$	-60	189	1.0361
Глицерин	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	17.9	290	1.260
Этилкарбитол	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH$	-78	202.7	0.9890

Произведение растворимости

Значительная часть солей неорганических кислот (сульфиды, карбонаты, фосфаты переходных металлов и ряд других) малорастворимы в воде. Поскольку большинство таких солей являются сильными электролитами, то в растворе они находятся в виде ионов. Таким образом малорастворимая соль состава Met_xAn_y в воде будет полностью диссоциирована на

катионы металла Met^{n+} и анионы кислотного остатка An^{m-} , которые будут находиться в равновесии с твердой фазой (осадком Met_xAn_y):



В соответствии с законом действующих масс можно записать константу равновесия данной реакции:

$$K = \frac{[\text{Met}^{n+}]^x [\text{An}^{m-}]^y}{[\text{Met}_x\text{An}_y]}, \quad (1.6)$$

где $[\text{Met}^{n+}]$ – молярная концентрация катионов металла, $[\text{An}^{m-}]$ – молярная концентрация анионов кислотного остатка, $[\text{Met}_x\text{An}_y]$ – молярная концентрация соли.

Поскольку в силу малой растворимости концентрация соли практически не изменяется, ее значение можно считать постоянной величиной. Поэтому уравнение (1.6) можно переписать в виде:

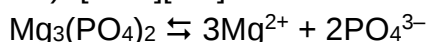
$$[\text{Met}^{n+}]^x [\text{An}^{m-}]^y = \text{const} = \text{ПР}. \quad (1.7)$$

Т.е. в насыщенном растворе малорастворимой соли произведение концентраций ионов при данной температуре и давлении является величиной постоянной. Данная величина называется *произведением растворимости* и обозначается ПР. В зарубежной литературе принято обозначение L_p или S_p . Значения ПР для различных солей определяются экспериментально и заносятся в химические справочники.

Произведение растворимости имеет размерность, которая зависит от состава соли и пропорциональна размерности молярной концентрации (моль/л):



$$\text{ПР}(\text{CuS}) = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.2 \cdot 10^{-38} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$



$$\text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Mg}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^5/\text{л}^5$$

В справочниках размерность ПР как правило не указывается.

Анализ значения произведения растворимости позволяет ориентировочно оценить, выпадет ли в данных условиях осадок данного вещества или нет. Для этого необходимо концентрацию ионов подставить в выражение (1.7) и сравнить полученное произведение с табличным значением ПР для данной соли. *Условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов в степенях соответствующих стехиометрическим коэффициентам малорастворимого электролита над его произведением растворимости.*

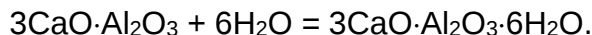
Процессы растворения минеральных вяжущих веществ

Минеральные вяжущие вещества – это тонко измельченные порошкообразные материалы (цементы, гипс, известь и др.), образующие при смешении с водой пластичную массу, затвердевающую в прочное камневидное тело и связывающую частицы твердых заполнителей и арматуру в монолитное целое.

Растворение и кристаллизация вяжущих веществ имеет много общего с аналогичными процессами для малорастворимых неорганических солей и подчиняется тем же закономерностям. Так, скорость растворения вяжущих увеличивается с ростом температуры и с увеличением степени дисперсности материала, т.е. тонкости помола. Как и в случае неорганических солей при растворении вяжущих происходит их диссоциация (как правило, с образованием ионов кальция, силикатных и алюминатных анионов).

Однако вяжущие вещества обладают рядом особенностей, среди которых важнейшей является их термодинамическая неустойчивость – метастабильность, связанная с технологией получения. Также вяжущие материалы образуют растворы, пересыщенные по отношению к конечным продуктам гидратации. Поэтому при взаимодействии с водой вяжущие материалы постепенно растворяются в воде, и одновременно из полученного раствора начинается кристаллизация новых веществ – *гидратов*, продуктов химического

взаимодействия вяжущих с водой. Например, один из компонентов цементного клинкера (*цели́т*) взаимодействует с водой по уравнению:



Причем, гидраты имеют меньшую растворимость, чем исходные вяжущие вещества. Конечные продукты гидратации совместно с первоначальными частицами создают своеобразную структуру, в которой протекают процессы дальнейшей кристаллизации, ведущей к схватыванию и твердению вяжущих.

Таким образом, процессы гидратационного твердения минеральных вяжущих представляют собой совокупность последовательно протекающих процессов растворения исходных веществ и кристаллизации новых соединений в форме гидратов.

Минеральные вяжущие вещества являются основой современной строительной промышленности, и поэтому понимание механизма их твердения является принципиально важным для будущего инженера-строителя. Более подробно вяжущие вещества будут изучаться в курсе специальных дисциплин.

ТЕМА № 5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролизом солей называется нарушение ионного равновесия воды ионами соли, приводящее к образованию слабого электролита и изменению pH среды.

Сущность процесса гидролиза

При внесении в воду солей, образованных слабыми кислотами или слабыми основаниями, ионы слабых кислот или слабых оснований связываются с ионами H^+ или OH^- , образованных при диссоциации воды, с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В растворе накапливаются ионы H^+ или OH^- , придавая полученному раствору кислую или щелочную реакцию. Следовательно, гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят катионы слабого основания или анионы слабой кислоты или те и другие одновременно.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (KCl , LiNO_3 , Na_2SO_4 и т.п.) гидролизу не подвергаются. В этом случае ни катион, ни анион соли не будут связывать ионы воды в малодиссоциированные продукты, поэтому равновесие диссоциации воды не нарушается ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$). Реакция среды в растворах таких солей нейтральная ($\text{pH} = 7$).

ТИПЫ ГИДРОЛИЗА

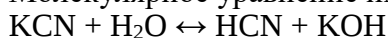
Гидролиз по аниону

Гидролиз по аниону протекает в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями (KCN , Na_2CO_3 , Cs_3PO_4 и т.п.). Различают простой (одноступенчатый) и сложный (многоступенчатый) гидролиз.

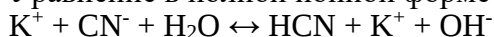
Простой (одноступенчатый) гидролиз

В качестве примера рассмотрим гидролиз цианида калия KCN . Данная соль образована сильным основанием KOH и слабой одноосновной кислотой HCN . При растворении в воде KCN полностью диссоциирует на ионы K^+ и CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы CN^- связывают ионы H^+ воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабой кислоты HCN и гидроксид-ионы OH^- .

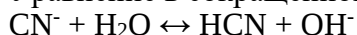
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



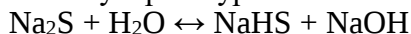
Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (HCN) и изменение pH среды (гидроксогруппа OH^- придаёт раствору щелочную реакцию).

Сложный (многоступенчатый) гидролиз

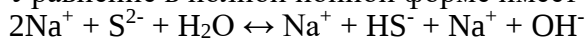
В качестве примера рассмотрим гидролиз сульфида натрия Na_2S . Данная соль образована сильным основанием NaOH и слабой двухосновной кислотой H_2S . При растворении в воде Na_2S полностью диссоциирует на ионы Na^+ и S^{2-} . Катионы Na^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как NaOH – сильный электролит. Анионы S^{2-} связывают ионы H^+ воды, в результате чего в растворе появляются: на первой ступени гидролиза – сложный анион HS^- и гидроксид-ионы OH^- , а на второй ступени – молекулы слабой кислоты H_2S и гидроксид-ионы OH^- .

I ступень гидролиза

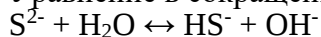
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:

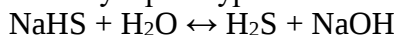


Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

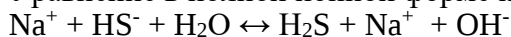


II ступень гидролиза

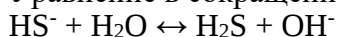
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (NaHS или H_2S) и изменение pH среды (гидроксогруппа OH^- придаёт раствору щелочную реакцию).

При комнатной температуре гидролиз протекает только по первой ступени, поскольку HS^- (продукт первой ступени) является более слабым электролитом, чем H_2S (продукт второй ступени).

При гидролизе по аниону (солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием) в растворе создаётся избыток гидроксид-ионов OH^- и реакция раствора будет щелочной ($\text{pH} > 7$).

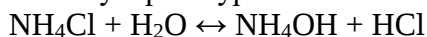
Гидролиз по катиону

Гидролиз по катиону протекает в водных растворах солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами (NH_4Cl , CuSO_4 , FeCl_3 и т.п.). Различают простой (одноступенчатый) и сложный (многоступенчатый) гидролиз.

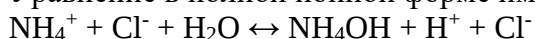
Простой (одноступенчатый) гидролиз

В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида аммония NH_4Cl . Данная соль образована слабым однокислотным основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . При растворении в воде NH_4Cl полностью диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- . Анионы Cl^- не могут связывать ионы H^+ воды, так как HCl – сильный электролит. Катионы NH_4^+ связывают ионы OH^- воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабого основания NH_4OH и ионы H^+ .

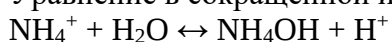
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (NH_4OH) и изменение pH среды (ион H^+ придаёт раствору кислую реакцию).

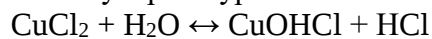
Сложный (многоступенчатый) гидролиз

В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида меди (II) CuCl_2 . Данная соль образована слабым двухкислотным основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl .

При растворении в воде CuCl_2 полностью диссоциирует на ионы Cu^{2+} и Cl^- . Анионы Cl^- не могут связывать ионы H^+ воды, так как HCl – сильный электролит. Катионы Cu^{2+} связывают ионы OH^- воды, в результате чего в растворе появляются: на первой стадии гидролиза сложный катион CuOH^+ (катион основной соли CuOHCl) и ионы H^+ , а на второй ступени молекулы слабого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и ионы H^+ (теоретически). В обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени, так как ионы CuOH^+ диссоциируют намного труднее, чем молекулы CuCl_2 . Гидролиз по второй ступени протекает слабо (и при соответствующих условиях) и обычно образования молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не происходит. Таким образом, соль гидролизуеться по катиону.

I ступень гидролиза

Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:

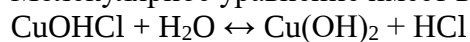


Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

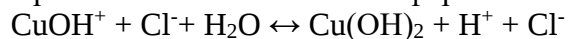


II ступень гидролиза

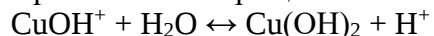
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

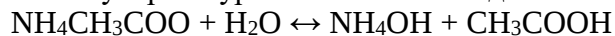


Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (CuOHCl или $\text{Cu}(\text{OH})_2$) и изменение pH среды (в растворе создаётся избыток ионов водорода H^+ , что придаёт раствору кислую реакцию ($\text{pH} < 7$)).

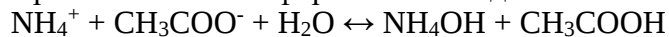
Гидролиз по катиону и по аниону

Гидролиз по катиону и по аниону одновременно протекает в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями (NH_4NO_2 , Al_2S_3 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и т.п.). В этом случае с водой взаимодействует как катион слабого основания, так и анион слабой кислоты. В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Данная соль образована слабым основанием NH_4OH (гидроксидом аммония) и слабой уксусной кислотой CH_3COOH . Гидролиз протекает в одну ступень, среда близка к нейтральной.

Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение ионной форме имеет вид:



pH раствора при протекании гидролиза по катиону и по аниону зависит от относительной силы кислоты и основания. Мерой силы кислоты и основания является константа диссоциации соответствующего слабого электролита ($K_{\text{дис}}$). Если константа диссоциации слабого основания больше, чем слабой кислоты, то раствор имеет слабощелочную реакцию, если константа диссоциации слабой кислоты больше, чем слабого основания, то раствор приобретает слабокислую реакцию, а если они примерно равны, то – нейтральную.

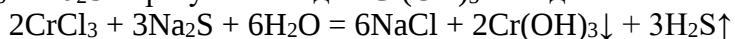
Полный гидролиз

Процесс гидролиза по катиону и аниону часто бывает необратимым, как в случае гидролиза сульфида алюминия Al_2S_3 .



Сульфиды и карбонаты хрома (III), железа (III) и алюминия в водных растворах подвергаются полному гидролизу с образованием нерастворимых продуктов. В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза – кислоты и основания. Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то среда кислая, а если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – щелочная. Необратимый гидролиз, протекающий в системе при взаимодействии солей слабых оснований, образованных катионами Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , с солями слабых кислот (сульфидов, карбонатов), служит причиной того, что в осадок выпадают не сульфиды или карбонаты этих катионов, а соответствующие им гидроксиды.

Необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакции обмена в водных растворах. Например, вместо ожидаемого Cr_2S_3 при смешивании водных растворов CrCl_3 и Na_2S образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и выделяется газообразный H_2S .



Для полного протекания гидролиза нужно, чтобы соль была образована очень слабой кислотой и очень слабым основанием. Кроме того, желательно, чтобы один из продуктов гидролиза, уходил из сферы реакции в виде газа. Поэтому полному гидролизу подвергаются обычно соли газообразных или неустойчивых кислот: сероводородной, угольной, отчасти сернистой. К ним примыкают вещества, которые в обычном понимании уже не являются солями: нитриды, фосфиды, карбиды, ацетилениды, бориды. Полностью гидролизуются также алкоколяты.

Гидролиз осложняет протекание многих других реакций обмена. Так, при взаимодействии карбоната натрия с сульфатом меди в осадок обычно выпадает основной карбонат меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Константа гидролиза и степень гидролиза

Константа гидролиза ($K_{\text{Г}}$) – это константа химического равновесия процесса гидролиза.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, характеризуется константой гидролиза:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{кисл}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 14$ при 25°C);

$K_{\text{кисл}}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, характеризуется константой гидролиза:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{осн}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 14$ при 25°C);

$K_{\text{осн}}$ – константа диссоциации слабого основания.

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, характеризуется константой гидролиза:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{осн}} \text{ или } K_{\text{кисл}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 14$ при 25°C);

$K_{\text{осн}}$ или $K_{\text{кисл}}$ – константа диссоциации более слабого электролита (выбирают электролит с меньшим значением константы диссоциации).

Степень гидролиза (h) – это доля электролита, подвергшаяся гидролизу. Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем выше её степень гидролиза. Степень гидролиза является его количественной характеристикой. Она связана с константой гидролиза уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для слабых электролитов:

$$K_{\text{Г}} = h^2 \cdot C_{\text{м}} / (1 - h),$$

где $C_{\text{м}}$ – молярная концентрация.

Чаще всего гидролизованная часть соли очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна. В подобных случаях степень диссоциации h значительно меньше единицы, и в знаменателе последней формулы этой величиной можно пренебречь. Тогда связь между K_g и h выразится более простым выражением:

$$K_g = h^2 \cdot C_m \quad \text{или} \quad h = \sqrt{K_g / C_m}$$

Из последнего уравнения следует, что степень гидролиза соли тем больше, чем меньше её концентрация, таким образом, при разбавлении раствора гидролизующейся соли степень её гидролиза (h) возрастает.

Практическое применение гидролиза

Гидролиз солей лежит в основе многих технологических процессов в химической промышленности, а также в лабораторной практике.

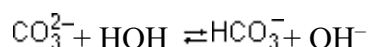
Частичный гидролиз трёхкальциевого силиката является причиной выделения свободного оксида кальция при взаимодействии портландцемента с водой.

Благодаря гидролизу возможно существование буферных систем, способных поддерживать постоянную кислотность среды. Такие растворы имеют и очень важное физиологическое значение — постоянная концентрация ионов H^+ необходима для нормальной жизнедеятельности организма.

С гидролизом солей связан ряд геологических изменений земной коры и образование минералов, формирование природных вод и почв. В результате гидролиза минералов — алюмосиликатов — происходит разрушение горных пород.

Гидролиз солей (Na_2CO_3 , Na_3PO_4) применяется для очистки воды и уменьшения её жесткости. Важную роль играет гидролиз в процессе обезжелезивания воды методом аэрации.

Известкование почв с целью понижения их кислотности также основано на реакции гидролиза:



В настоящее время практическое применение имеет гидролиз древесины. В промышленности из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) вырабатывают ряд таких ценных продуктов, как этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкоза, твердый оксид углерода(IV) (сухой лед), фурфурол, метиловый спирт и т.д.

При гидролизе жиров в присутствии щелочей получают мыла; гидролиз жиров в присутствии катализаторов применяют для получения жирных кислот.

На практике инженерам-технологам приходится сталкиваться с кислотным и щелочным гидролизом органических соединений. Щелочной гидролиз галогенидов служит методом промышленного получения спиртов и фенолов.

ТЕМА №6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Координационная теория Вернера. Основные положения

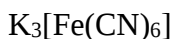
Одной из причин многообразия веществ в неорганической химии является способность многих элементов образовывать комплексные соединения. Уже в XVIII веке стал накапливаться фактический материал о существовании соединений, специфически диссоциирующих в растворах. В отличие от обычных электролитов (H_2SO_4 , KCl , $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), которые в растворах сразу распадаются на составляющие их ионы, данные соединения, получившие название комплексных, диссоциируют не полностью, а образуют частицы, имеющие сложное строение. Вопрос о строении комплексных соединений оставался открытым долгое время до тех пор, пока в 1893 году швейцарский химик Альфред Вернер не создал свою теорию, получившую название координационной. Основные положения данной теории следующие:

1. Большая часть элементов способна выступать в качестве комплексообразователей проявляя при этом два типа валентности: основную, соответствующую степени окисления, и побочную, соответствующую координационному числу.

2. Элемент-комплексообразователь стремится к насыщению и главной и побочной валентности. При этом главная валентность насыщается только анионами, а побочная и анионами и нейтральными молекулами.

3. Комплексные соединения характеризуются строго определенной геометрической формой.

Согласно теории Вернера в большинстве комплексных соединений можно выделить *внутреннюю* и *внешнюю сферы*. Частицы внутренней сферы прочно связаны между собой и называются *комплексным ионом*. При записи комплексного иона его обычно заключают в квадратные скобки. Центральный атом или ион внутренней сферы носит название *комплексообразователя*. Ионы или молекулы, координирующиеся вокруг центрального атома во внутренней сфере называются *лигандами*:



гексацианоферрат (III) калия

Fe^{3+} – ион-комплексообразователь;

CN^- – лиганд;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – комплексный ион (внутренняя сфера);

K^+ – ион внешней сферы.

В качестве комплексообразователей способны выступать нейтральные молекулы и анионы, но чаще всего ими являются катионы металлов. Причем наиболее выражено это свойство у d-элементов, имеющих вакантные d-орбитали низкие по энергии. Несколько менее характерна способность к комплексообразованию для f-элементов. Щелочные и щелочно-земельные металлы чрезвычайно редко образуют комплексные соединения. Для p-элементов образование комплексных соединений также малохарактерно.

В качестве лигандов могут выступать либо анионы, либо нейтральные молекулы. Главные требования к лигандам – это небольшие размеры и способность выступать в качестве донора электронов (поэтому нейтральные молекулы-лиганды должны быть полярны). В некоторых особых случаях лигандами могут быть и неполярные молекулы, например, бензол, азот, кислород.

Координационное число (к.ч.) показывает количество мест, которое может быть занято лигандами во внутренней сфере комплекса. Координационные числа элементов могут принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 12. Координационное число определяется рядом факторов:

– радиус комплексообразователя (*чем больше радиус, тем больше лигандов может разместиться вокруг комплексообразователя, т.е. тем выше к.ч.*);

– степень окисления комплексообразователя (*чем выше степень окисления, тем выше эффективный заряд на атоме-комплексообразователе, а значит сильнее будет электростатическое взаимодействие между ним и лигандами, и, следовательно большее число лигандов может быть присоединено к центральному атому, т.е. к.ч. будет больше*);

– заряд лиганда (*с увеличением заряда лигандов, увеличивается и электростатическое взаимодействие между ними, а значит и уменьшается их количество, которое может быть координировано вокруг комплексообразователя*);

– размер лиганда (*с увеличением размера лиганда увеличивается место, которое он занимает во внутренней сфере, препятствуя таким образом присоединению других лигандов, т.е. к.ч. будет меньше*).

Наиболее характерны для комплексных соединений координационные числа 2, 4 и 6. Это объясняется образованием в данных случаях комплексов высокосимметричного строения. Так, в большинстве случаев комплексы с координационным числом 2 имеют линейное строение. Для комплексов с к.ч.=4 соответствует две возможные конфигурации: плоский квадрат и тетраэдр. Шестикоординированные комплексы, как правило, имеют октаэдрическое строение.

Важной характеристикой лигандов является их способность занимать во внутренней сфере комплекса одно или несколько вакантных мест, т.е. связываться с комплексообразователем посредством одного или большего числа атомов. Лиганды образующие связь с комплексообразователем с помощью одного атома называются *мондентантными*. К ним относятся все одноатомные ионы (F^- , Cl^- и др.), H_2O , NH_3 , CO , некоторые многоатомные ионы NO_2^- , CN^- , SCN^- и др. Лиганды, которые связываются с комплексообразователем посредством большего числа атомов, т.е. занимающие 2 и более мест в координационной сфере, называются *полидентантными*. К ним относятся некоторые многоатомные анионы (SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.), практически все органические лиганды ($C_2O_4^{2-}$, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ и др.). При этом важно учесть, что заряд лиганда не всегда совпадает с его дентантностью.

Номенклатура комплексных соединений

1. Порядок перечисления ионов. Согласно международным требованиям в названии комплексного соединения первым необходимо называть катион, вторым – анион. Тем не менее на практике чаще пользуются обратной последовательностью (сначала анион, затем – катион). В данном методическом пособии мы также первым будем ставить название аниона, а затем – название катиона.

2. Порядок перечисления лигандов. Лиганды в комплексном соединении перечисляются следующим образом:

- анионные (в определенной последовательности: H^- , O^{2-} , OH^- , простые анионы (Cl^- , F^- и т.п.), полиатомные анионы (SO_4^{2-} , NO_2^- и т.п.), органические анионы в алфавитном порядке);
- нейтральные (H_2O , NH_3 и т.п.);
- катионные.

Названия лигандов дефисом не разделяются.

3. Название лигандов. К названиям анионов прибавляется окончание **-о**. Названия нейтральных молекул остаются без изменений за исключением NH_3 (аммин), H_2O (аква), CO (карбонил) (см. табл.3).

4. Количество лигандов. Перед одинаковыми лигандами ставится приставка указывающая их количество (2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона и т.д.).

5. Окончание названий комплексов.

- анионные комплексы. В тех случаях, когда во внешнюю сферу входят только ионы водорода, то комплекс имеет окончание **-овая кислота**. Во всех других случаях используется латинское наименование элемента-комплексообразователя и окончание **-ат**;
- катионные комплексы. Специфических названий у комплексов нет. Используется русское название элемента.

6. Степень окисления комплексообразователя. Записывается в круглых скобках арабскими цифрами после названия комплексного иона.

Примеры:

$[Ag(NH_3)_2]Br$ – бромид диамминсеребра (+1);

$[Pt Cl_2(NH_3)_2]Cl_2$ – хлорид дихлородиамминплатины (+4);

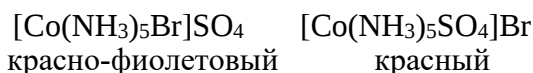
$K_2[SiF_6]$ – гексафторосиликат калия.

$H_2[SiF_6]$ – гексафторокремниевая кислота;

Изомерия комплексных соединений

Для комплексных соединений весьма характерно явление изомерии. Причем возможен не один тип изомерии, а несколько.

1. Ионная и сольватная изомерия. Этот вид изомерии обусловлен способностью некоторых ионов или нейтральных молекул входить как во внутреннюю сферу комплекса, т.е. выступать в качестве лигандов, так и входить во внешнюю сферу, т.е. выступать в качестве противоионов или участвовать в образовании сольватной оболочки:



2. Координационная изомерия. Данный вид изомерии характерен только для бикомплексных соединений (т.е. когда и катион и анион являются комплексными ионами). Обусловлен этот вид изомерии способностью одних и тех же ионов или молекул выступать в качестве лигандов для разных комплексообразователей:

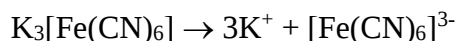


3. Оптическая изомерия. Причиной появления у комплексных соединений данного типа изомерии служит их сложная геометрическая форма. В этом случае комплексные ионы - изомеры имеют одинаковый состав и одинаковое строение, но представляют собой зеркальное отражение друг друга и поэтому никакими перемещениями в пространстве не могут быть совмещены.

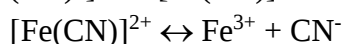
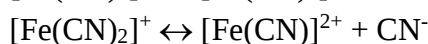
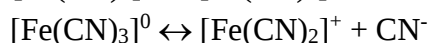
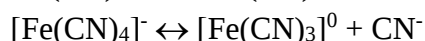
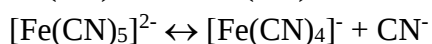
Помимо этих видов изомерии для комплексных соединений характерны и некоторые другие.

Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений

Характерной особенностью комплексных соединений является их специфическая диссоциация. Первоначально при растворении комплексного соединения происходит его полная диссоциация на комплексный ион и противоионы внешней сферы. Т.е. комплексный ион ведет себя как индивидуальная частица. Этот процесс имеет необратимый характер и получил название *первичной диссоциации*:



Лишь затем происходит частичная диссоциация комплексного иона на составляющие его лиганды и ион-комплексообразователь. Данный процесс получил название *вторичной диссоциации*. Протекает он в несколько стадий, на каждой из которых отщепляется только один лиганд. Все стадии имеют обратимый характер:



При этом отщепление каждого последующего лиганда становится все менее и менее вероятным. Для вторичной диссоциации комплексного иона можно записать суммарное уравнение:



Поскольку данный процесс обратимый можно согласно закону действующих масс можно записать выражение для его константы равновесия:

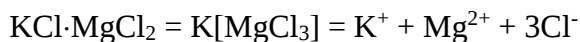
$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Данная константа получила название **константы нестойкости** комплексного иона ($K_{\text{нест}}$). Для многих ионов ее значение определено экспериментально и занесено в специальные справочники. Размерность константы определяется строением комплекса и пропорциональна размерности концентрации (моль/л). В справочных данных размерность $K_{\text{нест}}$ не указывается.

Константа нестойкости является мерой стабильности комплексного иона в водных растворах: чем больше $K_{\text{нест}}$, тем менее устойчив комплексный ион, и наоборот, чем меньше $K_{\text{нест}}$, тем комплексный ион более устойчив.

Некоторые комплексные соединения обладают настолько высокими значениями константы нестойкости, что при их растворении в воде комплексный ион сразу же

подвергается полной диссоциации. Т.е. происходит распад не только на внутреннюю и внешние сферы, а на все составляющие соединения ионы. Такие соединения получили название **двойных солей**, к ним относится, например, карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$):



ТЕМА №7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) – это характеристика способности атома в химическом соединении смещать электронную плотность в свою сторону. Электроотрицательность не имеет размерности. Данный термин ввел в современную химию в 1932г. американский химик Лайнус Полинг. Он же предложил и первую шкалу электроотрицательности, рассчитанную на основании экспериментальных значений энтальпии образования связей в двухатомных молекулах. Согласно Полингу наибольшее значение электроотрицательности имеет самый активный неметалл – фтор ($\chi=4.0$), а наименьшее значение – щелочные металлы – цезий и франций ($\chi=0.7$).

Электроотрицательность элемента зависит от способности его атомов терять и приобретать электроны, а значит определяется строением электронной оболочки атома. По этой причине электроотрицательность элементов будет находиться в периодической зависимости от зарядов их ядер. В целом в периодической системе элементов наблюдаются следующие закономерности изменения электроотрицательности. Наиболее электроотрицательные элементы, т.е. самые активные неметаллы (фтор, кислород, хлор и др.) располагаются в правом верхнем углу таблицы. Наименее электроотрицательные элементы, т.е. самые активные металлы (франций, цезий и др.) располагаются в нижнем левом углу таблицы элементов. Таким образом с увеличением порядкового номера электроотрицательность элементов по периоду возрастает, а по группе падает.

В современной трактовке предложенной американскими учеными А.Л.Оллредом и Э.Роховым электроотрицательность определяется электрическим полем на поверхности атома. Величина ее характеризует электростатическую силу, действующую между ядром и валентными электронами, т.е. фактически является мерой стабильности электронной оболочки атома. Согласно такому представлению определенными значениями электроотрицательности характеризуются даже элементы не образующие устойчивых химических соединений (гелий, неон, аргон). И, поскольку наиболее стабильными являются именно электронные конфигурации инертных газов, их значения электроотрицательности будут максимальными.

Значения электроотрицательности позволяют оценивать характер химической связи в химическом соединении. Наибольшая разница будет соответствовать преимущественно ионному типу связи. Незначительное отличие в электроотрицательностях элементов показывает, что связь в соединении будет ковалентная:

KCl	$\chi(\text{K})=0.91$	$\chi(\text{Cl})=2.83$	$\Delta\chi=1.92$	ионная связь
HCl	$\chi(\text{H})=2.10$	$\chi(\text{Cl})=2.83$	$\Delta\chi=0.73$	ковалентная полярная связь
Cl ₂	$\chi(\text{Cl})=2.83$	$\chi(\text{Cl})=2.83$	$\Delta\chi=0$	ковалентная неполярная связь

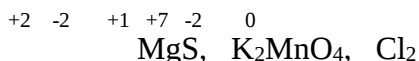
При использовании понятия электроотрицательности необходимо учитывать ряд важных моментов. Во-первых, электроотрицательность не является строгой физической величиной, ее значение не определяется экспериментально, а рассчитывается из косвенных данных. Во-вторых, электроотрицательность не является величиной постоянной и зависит от природы других атомов, с которыми химически связан атом данного элемента. В некоторых соединениях один и тот же атом может служить одновременно и донором и акцептором электронов.

Степень окисления

Степень окисления – это заряд, который приобрел бы атом, если бы все электронные пары химических связей в соединении сместились в сторону атомов более электроотрицательных элементов.

При оценке степени окисления не учитывается реальный тип химической связи в соединении. Условно принимается, что все связи имеют ионный характер, а само химическое соединение представляется совокупностью одноатомных ионов.

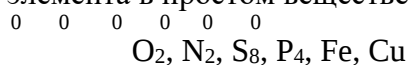
Степень окисления – это безразмерная величина. Она записывается над символом химического элемента (иногда обозначается в виде верхнего индекса справа от символа элемента):



Степень окисления может принимать значения от -4 до +8. В большинстве соединений степень окисления имеет целочисленный характер, но в некоторых веществах ее формальное значение может быть дробным.

Для расчета степени окисления существуют определенные правила:

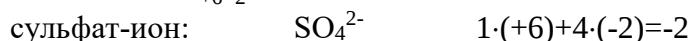
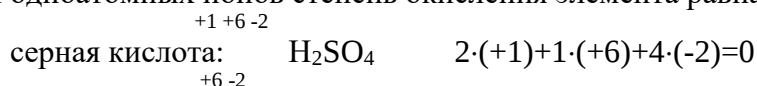
1) Степень окисления элемента в простом веществе равна 0.



2) Для электронейтральных молекул сумма степеней окисления всех элементов с учетом числа их атомов равна 0.

Для многоатомных ионов сумма степеней окисления всех элементов с учетом числа их атомов равна заряду иона.

Для одноатомных ионов степень окисления элемента равна заряду иона.



3) Ряд элементов проявляет постоянную степень окисления:

– фтор (-1);
– кислород (-2), за исключением пероксидов (H_2O_2 , Na_2O_2 и др.), где его степень окисления равна (-1), фторида кислорода (OF_2), где степень окисления кислорода равна (+2) и некоторых других соединений (KO_2 , KO_3 и др.);

– водород (+1), за исключением гидридов металлов (NaH , CaH_2 и др.), где его степень окисления равна (-1);

– щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) (+1);

– щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba), а также цинк, магний и кадмий (+2).

4) Металлы проявляют только положительную степень окисления.

5) Высшая положительная степень окисления элемента численно равна номеру группы элемента в Периодической системе. Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгрупп кобальта и никеля, чья максимальная степень окисления меньше номера группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди максимальная положительная степень окисления больше номера группы.

Низшая отрицательная степень окисления элемента численно равна номеру группы элемента минус 8. Это правило применимо лишь к неметаллам IV-VII групп.

Как правило, большинство элементов имеет несколько степеней окисления. Так азот способен проявлять широкий спектр их значения (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5). Однако не все они будут одинаково характерны для данного элемента. Наиболее устойчивыми для азота будут степени окисления -3, 0, +3, +5, остальные степени окисления будут малохарактерны.

При использовании понятия “степень окисления” важно учесть ряд принципиально важных моментов.

Во-первых, степень окисления элемента никогда не соответствует реальному заряду атома в соединении. Так, степень окисления может принимать значения от -4 до +8. В то время как реальный заряд атомов не может быть меньше -1 или больше +2. Даже в соединениях с преимущественно ионным характером связи степень окисления атомов не равна их реальному заряду. В нитрате натрия (NaNO_3) степень окисления азота равна +5, а действительный заряд составляет всего лишь +0.4. Аналогичная закономерность характерна

и для ковалентных соединений. В хлороводороде степени окисления водорода и хлора равны +1 и -1, а их действительные заряды +0.17 и -0.17 соответственно.

Во-вторых, в ряде соединений для установления степени окисления элемента необходимо знать не только эмпирическую формулу, но и структурную.

Например, в тиосерной кислоте и ее солях тиосульфатах формальная степень окисления серы равна +2. В реальности же атомы серы в данном соединении – неравноценны. Атом серы, соединенный с атомами кислорода, имеет степень окисления +6, а второй атом серы имеет степень окисления -2.

По этой же причине понятие степени окисления практически не используется для характеристики органических соединений, имеющих сложное строение.

В-третьих, для химических соединений, не подчиняющихся правилам формальной валентности, понятие степени окисления теряет свой смысл. Так, практически невозможно рассчитать степени окисления элементов в следующих соединениях: Ni_3Sn , Cr_4B , CrB_6 , Fe_7W_6 , YB_{12} , YB_{66} и др.

Тем не менее использование понятие степени окисления позволяет значительно упростить составление формул соединений, подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

Окислительно-восстановительные реакции. Основные понятия. Типы окислителей и восстановителей

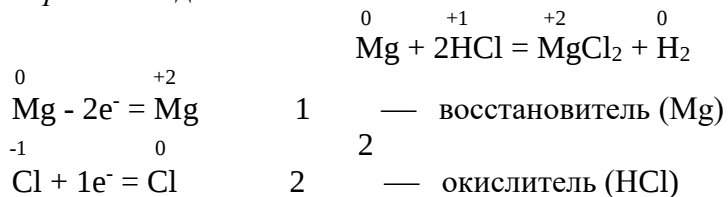
Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Процессы окисления-восстановления можно условно соотнести с процессами переноса электронов между атомами. Тогда окисление можно рассматривать как отдачу электронов, а восстановление – как присоединение электронов.

Окислителем называется вещество, содержащее атомы, которые принимают электроны. Окислитель в результате химической реакции восстанавливается, поэтому степень окисления элемента-окислителя уменьшается.

Восстановителем называется вещество, содержащее атомы, которые отдают электроны. Восстановитель в результате химической реакции окисляется, степень окисления элемента-восстановителя увеличивается.

Функции окислителя и восстановителя могут быть совмещены в одном и том же веществе.

Пример: взаимодействие металлического магния и соляной кислоты:



Окислительно-восстановительные свойства веществ обусловлены свойствами элементов, входящих в их состав.

Атомы элементов, находящихся в высшей степени окисления (Co(+3), Sn(+4), N(+5), S(+6), Mn(+7), Xe(+8) и др.) не могут больше отдавать электроны, а способны лишь их присоединять. Поэтому вещества, содержащие элементы *высших* степеней окисления обладают *окислительными* свойствами.

Атомы элементов, находящихся в низшей степени окисления (I(-1), S(-2), P(-3), C(-4) и др.) не могут больше принимать электроны, а способны лишь их отдавать. Поэтому вещества, содержащие элементы *низших* степеней окисления обладают *восстановительными* свойствами.

Атомы элементов, находящихся в промежуточной степени окисления (C(+2), Cl(+3), N(+4), Mn(+6) и др.) в зависимости от внешних условий способны либо отдавать электроны либо их присоединять. Поэтому вещества, содержащие элементы *промежуточных* степеней окисления обладают *окислительно-восстановительной двойственностью* свойств.

Основные окислители и восстановители можно разделить на несколько групп по их химическому строению. Рассмотрим эти группы подробнее.

Окислители

1. Простые вещества. Наиболее активные неметаллы (галогены: F₂, Cl₂, Br₂, кислород O₂) обладают ярко выраженными окислительными свойствами.



2. Кислородсодержащие кислоты и их соли.

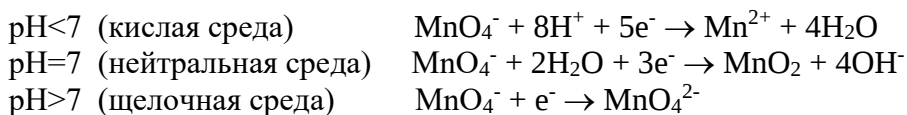
а) Азотная кислота (HNO₃). Окислительные свойства обусловлены атомом азота, находящимся в степени окисления +5. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются NO₂, NO, N₂ и NH₃ (NH₄NO₃) в которых азот соответственно имеет степень окисления +4, +2, 0 и -3. С понижением концентрации кислоты увеличивается глубина ее восстановления. Как правило, при восстановлении HNO₃ одновременно протекает несколько химических реакций. Например, взаимодействие 40%-ной кислоты с железом приводит к образованию всех возможных продуктов восстановления азота. В химических реакциях HNO₃ любой концентрации с металлами водород не образуется.

Соли азотной кислоты – нитраты обладают окислительными свойствами только в очень кислых растворах или в твердом состоянии при высокой температуре.

б) Серная кислота (H₂SO₄). Окислительные свойства обусловлены атомом серы, находящимся в степени окисления +6. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются SO₂, S и H₂S в которых сера соответственно имеет степень окисления +4, 0 и -2. Окислительные свойства присущи только концентрированным растворам кислоты.

Соли серной кислоты – сульфаты окислительными свойствами не обладают.

в) Перманганат калия (KMnO₄). Окислительные свойства обусловлены атомом марганца, находящимся в степени окисления +7. Окислительная активность перманганата и глубина его восстановления (степень окисления +6, +4 или +2) определяется характером среды:



Наиболее ярко выражены окислительные свойства KMnO₄ в кислой среде.

г) Хромат и дихромат калия (K₂CrO₄ и K₂Cr₂O₇). Окислительные свойства обусловлены атомом хрома, находящимся в степени окисления +6. Окислительные свойства наиболее выражены в кислой среде (при этом хромат калия переходит в бихромат). Продуктом восстановления является ион Cr³⁺, в котором степень окисления хрома равна +3.

3. Соединения, содержащие атомы металлов в высоких степенях окисления. Для многих металлов характерно несколько степеней окисления (железо +2 и +3, олово +2 и +4, кобальт +2 и +3 и др.), поэтому атомы металлов могут восстанавливаться переходя в более низкую степень окисления.

4. Соединения, содержащие водород (+1). К данным соединениям относятся прежде всего кислоты и вода. Кислоты взаимодействуют с металлами с образованием газообразного водорода (H₂), т.е. H⁺ + e⁻ → H⁰.

Наиболее сильные восстановители (щелочные и щелочно-земельные металлы, магний и др.) способны восстанавливать водород, входящий в состав воды.

Восстановители

1. Простые вещества. Поскольку металлы могут находиться только в положительной степени окисления, все они будут являться восстановителями. Однако восстановительная активность металлов различна. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, алюминий, цинк; наименее активные

восстановители – это медь, серебро, золото, платина. В кислой среде основными продуктами окисления металлов являются соответствующие катионы. Помимо металлов восстановительной способностью обладают и некоторые неметаллы: водород, углерод, фосфор, сера.

2. Бескислородные кислоты и их соли. Данные соединения (HI, HBr, HCl, H₂S, H₂Se и др.), чья восстановительная активность обусловлена анионами, в которых атомы неметаллов находятся в низших степенях окисления, при окислении обычно образуют простые вещества (I₂, Br₂, Cl₂, S, Se и др.).

3. Соединения, содержащие атомы металлов в низких степенях окисления. При окислении этих соединений атомы металлов повышают свою степень окисления (медь от +1 до +2, железо от +2 до +3, таллий от +1 до +3 и т.д.).

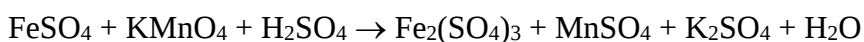
Ряд химических соединений обладает окислительно-восстановительной двойственностью. К ним относятся пероксид водорода, азотистая кислота и ее соли – нитриты, йод и некоторые другие вещества. Двойственность свойств этих веществ обусловлена наличием в них атомов элементов, находящихся в промежуточной степени окисления. Так, пероксид водорода (H₂O₂) благодаря кислороду в нехарактерной для него степени окисления -1 в зависимости от свойств реагирующего с ним соединения способен проявлять либо окислительные, либо восстановительные свойства.



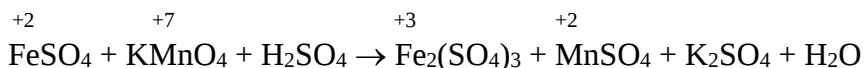
Методы расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций

Определение коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях осуществляется на основе принципа: количество электронов отданных восстановителем равно количеству электронов принятых окислителем. Для расстановки коэффициентов используется два основных метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

1. Метод электронного баланса. Рассмотрим этот метод на примере реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия:

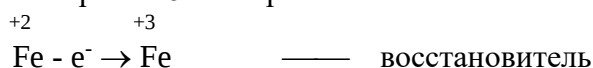


а) Определяем элементы, которые изменяют в ходе химической реакции степень окисления:

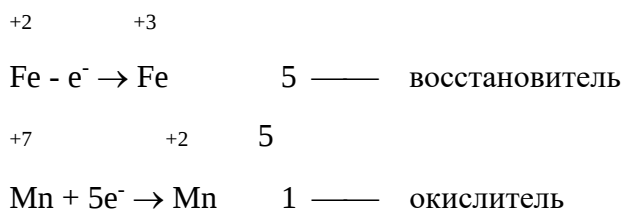


Этими элементами будут являться железо и марганец.

б) В ходе реакции атом железа (+2) превращается в атом железа (+3), т.е. окисляется, увеличивая свою степень окисления на 1, а значит и отдает 1 электрон. Атом марганца (+7) в ходе реакции превращается в атом марганца (+2), т.е. восстанавливается, уменьшая свою степень окисления на 5 за счет приема 5 электронов. Запишем это в виде двух полуреакций:



в) Найдем наименьшее общее кратное для числа отданных и приобретенных электронов (для 1 и 5 это будет 5). Разделим наименьшее общее кратное на число электронов отдаваемых одним атомом восстановителя и на число электронов принимаемых одним атомом окислителя.



Значит на восстановление 1 атома марганца необходимо 5 атомов железа.

г) Расставляем коэффициенты перед соединениями, содержащими атомы железа и марганца:



Для того, чтобы избежать дробных коэффициентов в правой части уравнения, умножаем все коэффициенты на 2.

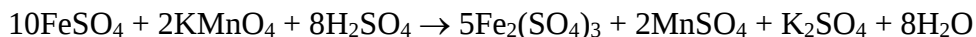


Затем уравниваем количество атомов металла, не изменяющих свою степень окисления. Поскольку в левой части уравнения два атома калия, значит и в правой тоже должно быть два атома калия.

Далее уравниваем количество кислотных остатков (SO_4^{2-}). В правой части уравнения $15+2+1=18$ анионов, значит и в левой части их тоже должно быть 18:



Уравниваем количество атомов водорода. Если в левой части уравнения их 16, то и в правой части тоже должно быть 16 (т.е. 8 молекул воды):



д) Окончательную проверку верности расстановки коэффициентов проводим подсчитывая число атомов кислорода в обеих частях уравнения:

$$\text{левая часть: } 10 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 8 \cdot 4 = 40 + 8 + 32 = 80$$

$$\text{правая часть: } 5 \cdot 4 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 4 + 8 = 60 + 8 + 4 + 8 = 80$$

Поскольку число атомов кислорода одинаково, коэффициенты расставлены верно.

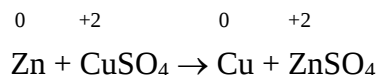
Метод электронного баланса универсален. Он одинаково применим к реакциям, происходящим в газовой, жидкой и твердой фазе, к реакциям протекающим в растворах. Однако в последнем случае метод электронного баланса хоть и позволяет правильно подобрать коэффициенты в реакции, но не дает представления о реальных ионах, принимающих участие в процессах окисления-восстановления.

2. Ионно-электронный метод. Его суть состоит в разделении окислительно-восстановительного процесса на две отдельные полуреакции окисления и восстановления.

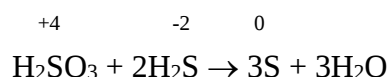
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на 4 основных типа:

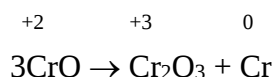
1. Межмолекулярное окисление-восстановление. В этих реакциях окислитель и восстановитель – разные вещества, производные разных химических элементов. К таким реакциям относится большая часть окислительно-восстановительных процессов:



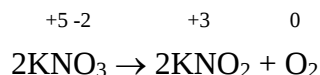
2. Компропорционирование. В реакциях этого типа окислитель и восстановитель – разные вещества, являющиеся производными одного и того же элемента, находящегося в разных степенях окисления:



3. Диспропорционирование. В данных реакциях функции окислителя и восстановителя совмещены в одном и том же веществе, которое является производным элемента, находящегося в промежуточной степени окисления. Причем только этот элемент изменяет свою степень окисления в ходе реакции:



4. Внутримолекулярное окисление-восстановление. В этих реакциях окислителем и восстановителем является одно и то же вещество. В результате реакции свою степень окисления меняет сразу же несколько элементов, входящих в состав этого вещества. К таким реакциям относятся прежде всего реакции термического разложения.



ТЕМА №8. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Основные понятия электрохимии

Большое число химических реакций протекает с участием заряженных частиц (ионов или электронов) на границе раздела двух фаз (например, твердое вещество – раствор или расплав электролита). При определенных условиях в таких химических реакциях заряженные частицы участвуют в направленном движении, т.е. в цепи возникает электрический ток. Наука, изучающая физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока или, наоборот, возникают под действием электрического тока на химическое соединение называется *электрохимией*. Электрохимия имеет важное практическое значение. Знание электрохимических законов и представление о сущности электрохимических процессов позволяет создавать химические источники электрического тока (гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы), получать гальванические покрытия, синтезировать как неорганические, так и органические соединения, выделять в свободном виде многие металлы и неметаллы. Кроме того, с помощью электрохимии были разработаны эффективные методы борьбы с коррозией

металлов, а в последние годы интенсивно исследуются электрохимические процессы, протекающие в биологических системах.

Двойной электрический слой. Электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

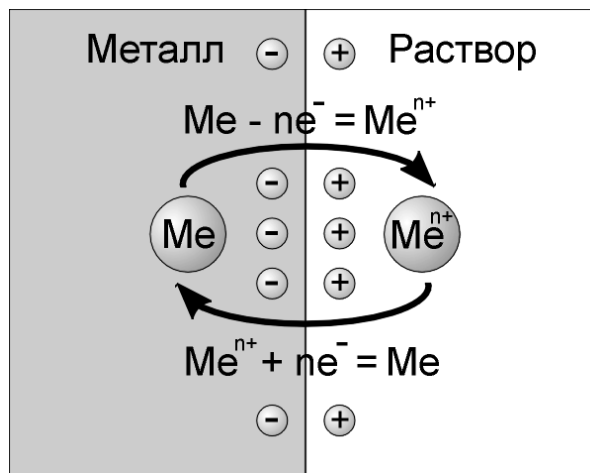
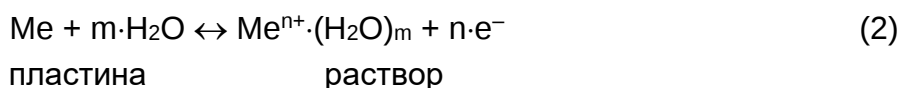


Рисунок 1.1 – Схема, иллюстрирующая механизм образования двойного электрического слоя на границе металл-раствор

Для всех металлов (Me) характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы (катионы) металла (Me^{n+}), а электроны остаются на пластинке, в результате чего она приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной поверхностью пластинки и перешедшими в раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов металла в раствор, т.е. процесс растворения металла прекращается. Одновременно развивается противоположный процесс: ионы металла из раствора, подойдя к поверхности пластины, принимают от нее электроны, превращаясь в нейтральные атомы (рис. 1.1). Таким образом, между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



В реальных системах катионы металлов, находящиеся в растворе, всегда окружены оболочкой из полярных молекул воды, т.е. *гидратированы*. Поэтому более правильно процессы, протекающие при погружении металлической пластинки в воду, выражаются уравнением:



Гидратированные катионы металла (положительный заряд), которые скопились возле поверхности пластинки (отрицательный заряд), обеспечивают возникновение на границе раздела двух фаз (металл-раствор) *двойного электрического слоя (ДЭС)*, характеризующегося некоторой разностью электростатических потенциалов.

Если погрузить пластинку не в воду, а в раствор соли этого же металла, то также возникает ДЭС, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл достаточно активный (например, цинк), то равновесие процесса (2) сдвигается вправо, вследствие чего пластина заряжается отрицательно (рис. 1.2.а). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе

велика или металл малоактивный (например, медь), равновесие процесса (2) сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рис. 1.2.б).

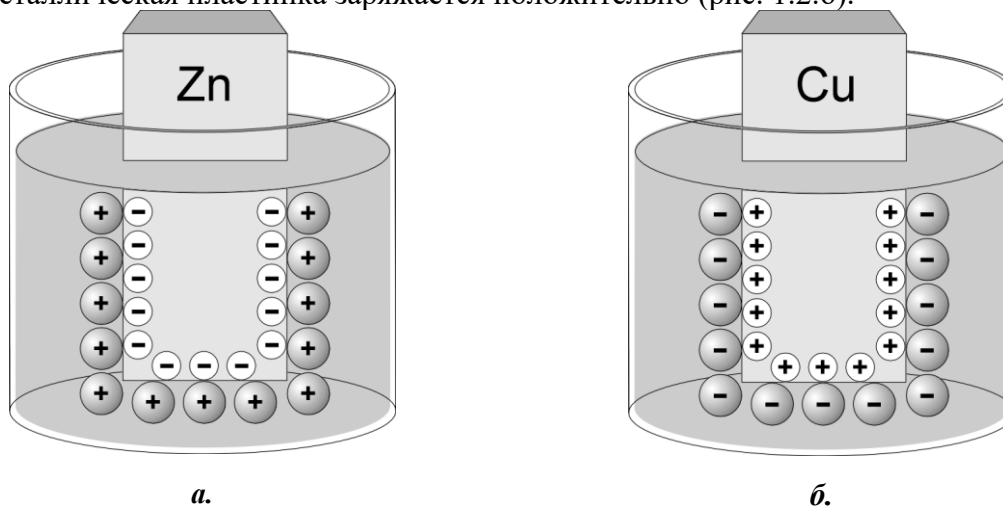


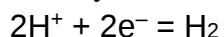
Рисунок 1.2 – Образование ДЭС в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металлов

Поскольку в случае двойного электрического слоя металл и жидкая фаза (раствор) имеют заряды противоположного знака, между ними возникает определенная разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* (E). Электродному потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Таким образом, пластинка металла и раствор его соли вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла и растворителя, концентрации его ионов в растворе, от температуры и pH среды.

Стандартный электродный потенциал и методы его измерения

Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике используется его относительное значение, т.е. измеряется разность потенциалов исследуемой системы и потенциалом некоторого электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Потенциал водородного электрода, в котором концентрация (или, более строго, активность) ионов водорода равна 1 моль/л, температура 298К, парциальное давление 101.325 кПа (1 атм.), получил название *стандартного водородного потенциала*, а его численное значение условно принято равным нулю:



$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{В.}$$

Для сравнения электродных потенциалов различных окислительно-восстановительных систем, необходимо, чтобы они также были измеряны при стандартных условиях. Таковыми являются концентрация (активность) всех веществ, кроме растворителя, равная 1 моль/л, pH=0, температура 298°K, давление газообразных веществ 101.325 кПа; если в системе есть твердые вещества, то они должны присутствовать в виде самостоятельных чистых фаз. Потенциалы, соответствующие таким условиям, носят название *стандартных электродных потенциалов*, обозначаются E° и измеряются в Вольтах (В). Значения стандартных электродных потенциалов измеряются экспериментально или рассчитываются на основании термодинамических величин и являются справочными данными.

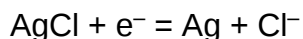
☑ При использовании справочных данных следует помнить, что:

1. Значения электродных потенциалов в справочниках относят к полуреакции *восстановления* (электроны находятся в левой части уравнения);
2. При записи полуреакции в обратном направлении *знак потенциала не изменяется*;
3. При умножении уравнения полуреакции на какое-либо число *значение потенциала*

не изменяется.

Стандартные электродные потенциалы могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Знак E° соответствует заряду данного электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

В силу значительных конструктивных трудностей стандартный водородный электрод используется очень редко. Намного чаще на практике в качестве электрода сравнения применяют *хлорсеребряный* электрод. Он представляет собой серебряную проволочку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок малорастворимого хлорида серебра. Процесс, протекающий на данном электроде выражается уравнением:

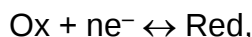


$$E^\circ(\text{AgCl/Ag}) = 0.22\text{В.}$$

Важнейшее практическое значение имеет *стеклянный* электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода (H^+) в растворе. Это позволяет с высокой точностью определять водородный показатель (рН) среды. Различные типы *ион-селективных* электродов служат для химического анализа, например, для определения уровня содержания нитратов в почвах.

Уравнение Нернста

При условиях отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме:



где *Ox* – окисленная форма вещества, а *Red* – его восстановленная форма, определяется по *уравнению Нернста*:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (3)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}$ и $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ – соответственно электродный и стандартный электродный потенциалы системы; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе (т.е. стехиометрический коэффициент, стоящий перед электронами в уравнении электрохимической реакции); $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ – молярные концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм соединения.

☑ Индекс *Ox* от англ. oxidizer – *окислитель*, индекс *Red* от англ. reducer – *восстановитель*

Уравнение Нернста названо в честь его открывателя – немецкого электрохимика, лауреата Нобелевской премии по химии, Вальтера Нернста.

Для удобства расчетов в уравнение Нернста можно подставить значения постоянных ($R = 8,314 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$ и $F = 96494 \text{ Кл/моль}$) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (умножая на 2.3). Тогда, при температуре 298К уравнение Нернста примет вид:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ox/Red}} &= E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{8.31 \cdot 298}{n \cdot 96464} \cdot 2.3 \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \end{aligned}$$

Рассмотрим приложение уравнения Нернста для двух практически важных электродов – металлического и водородного.

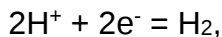
1) В случае *металлического электрода*, представляющего собой пластину соответствующего металла, погруженную в раствор соли данного металла, будет протекать следующая реакция:



При этом окисленной формой будут являться ионы металла: $[Ox]=[Me^{n+}]$, а восстановленной формой – сам металл: $[Red]=[Me]$. Поскольку концентрация металла как твердого вещества, является константой, электродный потенциал будет определяться только концентрацией ионов металла, и уравнение Нернста имеет вид:

$$E (Me^{n+} / Me) = E^{\circ} (Me^{n+} / Me) + \frac{0.059}{n} \lg[Me^{n+}] \quad (4)$$

2) В случае *водородного* электрода, где протекает следующая реакция:



окисленной формой являются ионы водорода: $[Ox]=[H^{+}]$, а восстановленной формой – газообразный водород: $[Red]=[H_2]$. Так как газообразный водород непрерывно удаляется из зоны реакции, электродный потенциал определяется только концентрацией ионов водорода H^{+} :

$$E (H^{+} / H_2) = E^{\circ} (H^{+} / H_2) + \frac{0.059}{2} \lg[H^{+}]^2 = E^{\circ} (H^{+} / H_2) + 0.059 \lg[H^{+}].$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен нулю ($E^{\circ}(H^{+}/H_2)=0V$) и учитывая, что $pH = -\lg[H^{+}]$, получаем:

$$E(H^{+}/H_2) = -0.059pH \quad (5)$$

Формула (5) позволяет определять потенциал водородного электрода при различных значениях pH. Так, в нейтральной среде ($pH = 7$) $E(H^{+}/H_2) = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41V$.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Принцип работы гальванического элемента Даниэля

Выделение в процессе работы больших количеств взрывоопасного водорода, использование в качестве электролита едкой серной кислоты, а также быстрое падение напряжения вследствие поляризации существенно ограничивают возможность широкого использования гальванического элемента Вольта. Поэтому сразу же с момента его создания были предприняты попытки усовершенствования гальванического элемента. Наиболее удачной из них стал *элемент Даниэля*. В этом гальваническом элементе впервые был использован ряд конструктивных особенностей, в частности, были отдельно разделены катодное и анодное пространства.

Элемент Даниэля состоит из медной пластинки (Cu), погруженной в раствор сульфата меди ($CuSO_4$) и цинковой пластинки (Zn), погруженной в раствор сульфата цинка ($ZnSO_4$). Таким образом, электролиты между собой непосредственно не сообщаются, но для обеспечения ионной проводимости два раствора соединены между собой *солевым мостиком*. Солевой мостик – это перевернутая U-образная трубка, наполненной насыщенным раствором хлорида калия (KCl). Для того, чтобы раствор хлорида калия не выливался, концы солевого мостика закрыты ватными тампонами.

Рассмотрим процессы, протекающие в элементе Даниэля:

1) Когда элемент разомкнут, химическая реакция в нем не протекает. Тем не менее, на поверхности электродов устанавливаются электрохимические равновесия:



и формируется двойной электрический слой (см. п.1.1 и рис. 1.2). Поскольку цинк – химически активный металл равновесие процесса (9) для этого металла будет сдвинуто вправо, и цинковая пластинка зарядится отрицательно. В случае меди, как малоактивного металла, равновесие сдвинуто влево, и на медной пластинке возникнет положительный заряд.

2) При замыкании гальванического элемента из-за разности потенциалов электроны от цинкового электрода начнут по внешней цепи перемещаться к медному.

Поскольку электроны непрерывно покидают цинковую пластинку, равновесие процесса (9) смещается в сторону продуктов реакции. Цинк при этом окисляется: атомы цинка превращаются в ионы цинка и, гидратируясь, переходят в раствор, а высвобождающиеся электроны по внешней цепи движутся к медному электроду:



На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с ионами меди из раствора с образованием атомов меди, выделяющиеся на электроде в виде металла:



Так как на цинковом электроде происходит процесс окисления, цинк в элементе Даниэля является анодом. На медном электроде протекает реакция восстановления, поэтому медь служит анодом.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля, можно получить складывая уравнения анодного (10) и катодного (11) процессов:



В результате процесса (12) возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток. Поэтому данная реакция называется *токообразующей*.

Рассмотрим процессы, протекающие в электролитах в анодном и катодном пространствах. Первоначально, когда внешняя цепь незамкнута, в анодном пространстве концентрации ионов цинка (Zn^{2+}) и анионов кислотного остатка (SO_4^{2-}) равны:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Однако, по мере работы гальванического элемента цинковая пластинка растворяется и в раствор переходят избыточные ионы цинка, поэтому их концентрация превышает концентрацию сульфат-ионов:

$$[\text{Zn}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}].$$

Для компенсации избыточных ионов цинка из солевого мостика в анодное пространство начинают переходить отрицательно заряженные хлорид-ионы (Cl^-).

В катодном пространстве наблюдается противоположная картина. Когда цепь незамкнута, концентрация ионов меди (Cu^{2+}) и ионов кислотного остатка (SO_4^{2-}) одинакова:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Если же внешнюю цепь замкнуть, то ионы меди восстанавливаясь, покидают раствор, и сульфат-ионов становится больше:

$$[\text{Cu}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}].$$

Чтобы нейтрализовать избыточные сульфат-ионы, из солевого мостика в катодное пространство поступают положительно заряженные ионы калия (K^+).

Краткая схема процессов, протекающих в гальваническом элементе Даниэля приведена на рис. 2.3.

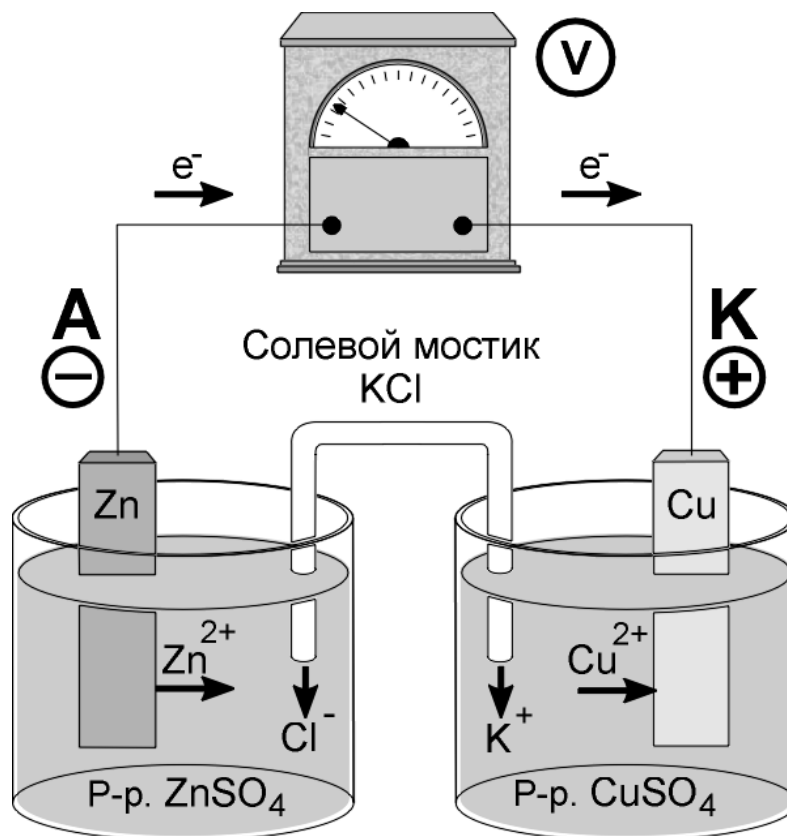


Рисунок 2.3 – Элемент Даниэля

Несмотря на то, что конструкция элемента Даниэля сложнее элемента Вольта, этот химический источник тока имеет больше преимуществ. В частности, как видно из вышесказанного, при размыкании внешней цепи химическая реакция в элементе прекращается и источник тока можно сохранять в течение длительного времени.

Составление схемы гальванических элементов

Для краткой характеристики гальванического элемента принято записывать его схему, в которой указываются окислители и восстановители, принимающие участие в токообразующей реакции. Первоначально указывается материал анода; затем ионы (или вещества), с которыми он находится в равновесии; затем ионы (или вещества), с которыми в равновесии находится катод и, наконец, материал катода. Граница раздела между веществами, находящимися в разных фазах (например, разных агрегатных состояниях) обозначается вертикальной чертой. Граница раздела между катодным и анодными пространством обозначается двумя вертикальными чертами. Например, схема элемента Даниэля имеет вид:



Схема элемента Вольта, где катодное и анодное пространства не разделены имеет вид:
 $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}.$

Схемы широко используются в практической электрохимии, так как являются достаточно удобными для упрощенного представления об устройстве и составе гальванических элементов.

Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента

Как было сказано выше, причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов (ΔE). С физической точки зрения разность электродных потенциалов это – *электродвижущая сила* гальванического элемента (*ЭДС*). Поскольку в гальваническом элементе протекает самопроизвольная реакция, т.е. ток вырабатывается, то:

$$\Delta E > 0.$$

При этом потенциал катода больше потенциала анода ($E_K > E_A$), и в процессе работы гальванического элемента электроны перемещаются от отрицательно заряженного анода к положительно заряженному катоду. Поэтому ЭДС можно рассчитать по формуле:

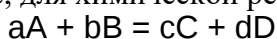
$$\Delta E = E_K - E_A \quad (13)$$

При расчете ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных электродов в формулу (13) необходимо подставлять стандартные значения электродных потенциалов:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_K - E^\circ_A \quad (14)$$

где ΔE° – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Если же условия работы гальванического элемента отличаются от стандартных, то в формулу (13) необходимо подставлять уравнения Нернста для соответствующих полуреакций. Поэтому в общем виде, для химической реакции:



ЭДС (ΔE) можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (15)$$

где ΔE° – стандартная ЭДС; $[A]$, $[B]$ и $[C]$, $[D]$ – молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции соответственно; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея, T – абсолютная температура, n – число электронов, принимающих участие в элементарной электрохимической реакции. Для более точных расчетов вместо молярной концентрации следует использовать значения активности ионов, принимающих участие в реакции.

При экспериментальном измерении ЭДС гальванических элементов применяются специальные методики (например, компенсационный метод) или используют измерительное оборудование, имеющее высокое внутренне сопротивление (например, высокоомные вольтметры). Чем большим сопротивлением будет обладать измерительный прибор, тем меньший ток будет протекать в цепи, тем меньшее влияние будет оказывать поляризация и тем ближе к искомой ЭДС будет показание измерительного прибора.

Реальное *напряжение* (U) гальванического элемента всегда меньше ЭДС из-за поляризации и омических потерь:

$$U = \Delta E - I \cdot R - \eta,$$

где I – сила тока; R – омическое сопротивление; η – поляризация элемента, равная сумме поляризаций анода и катода.

Таким образом, напряжение при разряде зависит от ЭДС элемента т.е. в основном обусловлено: типом и свойствами активных материалов электродов; составом и концентрацией электролита и деполяризатора; поляризацией; омическими потерями и температурой гальванического элемента.

По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением (15) ЭДС элемента уменьшается. Вследствие этого при разряде элемента напряжение его постепенно падает. С ростом же температуры напряжение гальванического элемента, как правило, немного возрастает.

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита с погруженными в него электродами.

Прибор, в котором проводят электролиз, называется электролизером.

Электрод, на котором протекают процессы окисления, называется анодом. В электролизере он заряжен положительно (подключен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока).

Электрод, на котором протекают процессы восстановления, называется катодом. В электролизере он заряжен отрицательно (подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока).

При приложении напряжения катионы (положительно заряженные частицы) движутся к катоду, анионы (отрицательно заряженные частицы) – к аноду, и там происходит их разряд.

На аноде ионы отдают электроны, происходит их окисление. На катоде ионы принимают электроны, происходит их восстановление.

В электродных процессах не всегда участвуют только катионы и анионы электролита, конкуренцию им составляют молекулы растворителя, в частности, воды – если проводят электролиз водного раствора.

Кроме того, участие воды в электрохимических процессах при электролизе может привести и к другому результату. Образующиеся в качестве промежуточных продуктов свободные радикалы OH (за счет окисления на аноде гидроксид-ионов) и H (за счет восстановления на катоде ионов водорода) обладают высокой реакционной способностью и сильно выраженными соответственно окислительными и восстановительными свойствами. У поверхности электрода они способны вовлекаться во взаимодействие с растворенными в воде веществами. В таких случаях говорят об окислении в анодном и восстановлении в катодном пространствах.

Особенности протекания электрохимических процессов в водных растворах обусловлены способностью молекул воды подвергаться как окислению (на аноде), так и восстановлению (на катоде).			
Анод (+)	$pH=0$ $2\text{H}_2\text{O} - 4e = 2\text{O} + 2\text{H}^+$ $2\text{O} = \text{O}_2\uparrow$	$pH=7$ $4\text{OH}^- - 4e = 4\text{OH}$ $4\text{OH} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2\text{O} - 4e = 2\text{O} + 2\text{H}^+$ $2\text{O} = \text{O}_2\uparrow$	$pH=14$ $4\text{OH}^- - 4e = 4\text{OH}$ $4\text{OH} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
Катод (-)	$pH=0$ $2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}$ $2\text{H} = \text{H}_2\uparrow$	$pH=7$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{H} + 2\text{OH}^-$ или $2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}$ $2\text{H} = \text{H}_2\uparrow$	$pH=14$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{H} + 2\text{OH}^-$ $2\text{H} = \text{H}_2\uparrow$

Различают *первичные* и *вторичные* электродные процессы. Первичные имеют электрохимическую природу, вторичные – неэлектрохимическую. В результате электролиза на электродах (катоде и аноде) выделяются соответствующие продукты восстановления и окисления (первичные процессы), которые в зависимости от условий могут вступать в реакции с растворителем, материалом электрода, друг с другом (рекомбинация атомов) и т.д. (вторичные процессы). В некоторых случаях нельзя однозначно разделить первичный и вторичный процессы. В приведенном выше примере свободные радикалы OH (на аноде) и H (на катоде) образовались в результате первичных процессов, а окисление манганат-ионов и восстановление азотной кислоты являлось вторичными процессами. Рассмотрим еще один пример.

В ряде случаев на протекание основных процессов при электролизе накладываются побочные реакции: взаимодействие между продуктами электролиза или реакции продуктов с водой. Для предотвращения вторичных реакций между продуктами электролиза используют диафрагмы (перегородки между анодом и катодом), препятствующие диффузии определенных ионов. Например, в приведенном примере с электролизом раствора хлорида натрия для предотвращения взаимодействия между хлором и гидроксид-ионами катод окружают диафрагмой, препятствующей диффузии ионов натрия и хлора. В результате в катодном пространстве концентрируется щелочь (NaOH). Поэтому в большинстве случаев следует ожидать небольшого различия в составе продуктов при электролизе одного и того же раствора с диафрагмой и без нее.

Для каждого электролита существует определенное минимальное значение напряжения (от внешнего источника тока), которое необходимо приложить к электродам для протекания электролиза. Оно называется напряжением разложения ($E_{\text{разл}}$).

Напряжение разложения представляет собой разность электродного потенциалов анодного и катодного процессов.

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{А}} - E_{\text{К}}$$

Для каждого электролита существует определенное минимальное значение напряжения (от внешнего источника тока), которое необходимо приложить к электродам для протекания электролиза. Оно называется напряжением разложения ($E_{\text{разл}}$).

Напряжение разложения представляет собой разность электродного потенциалов анодного и катодного процессов.

$$E_{\text{разл}} = E_A - E_K$$



На катоде в первую очередь происходит восстановление ионов или молекул, входящих в окислительно-восстановительную систему с наиболее положительным потенциалом (являющихся восстановленной формой в окислительно-восстановительных системах с наиболее положительным потенциалом).

1) Если электролизу подвергается расплав, содержащий несколько различных катионов металлов, то в этом случае последовательность восстановления определяется электродными потенциалами металлов в данных условиях (*в данном расплаве!*). При этом в первую очередь восстанавливаются катионы металлов, обладающих большим значением электродного потенциала (с конца ряда напряжений для данного расплава).

2) Восстановительные процессы на катоде в водных растворах:

- катионы металлов, расположенных в ряду напряжений после водорода (со стандартным электродным потенциалом больше, чем у водорода): Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} ... Pt^{4+} . При электролизе они почти полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металла.

- катионы металлов, расположенных в начале ряда (со стандартным электродным потенциалом меньше, чем у алюминия): Li^+ , Na^+ , K^+ ... Al^{3+} . При электролизе они не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды.

- катионы металлов, расположенных в ряду после алюминия и до водорода (со стандартным электродным потенциалом больше, чем у алюминия, но меньше, чем у водорода): Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} ... Н. При электролизе эти катионы восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды.

3) Если к раствору, содержащему несколько катионов, приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начинается тогда, когда достигается потенциал разложения катиона с наиболее положительным потенциалом. Так, при электролизе раствора, содержащего ионы Cu^{2+} ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.35 \text{ В}$) и Zn^{2+} ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ В}$), на катоде вначале выделяется медь, и лишь после того, как почти все ионы меди разрядятся, начнет выделяться цинк.

Казалось бы, по значениям электродных потенциалов, в водном растворе можно было бы осадить только металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода. Однако, благодаря перенапряжению водорода удается осаждавать из водных растворов многие металлы, которые по значениям их стандартных потенциалов осаждаться не должны (например, Zn). Кроме того, характер среды (кислая, нейтральная, щелочная) оказывает влияние на природу разряжаемого металла. Это связано с тем, что – как было показано выше, электродный потенциал зависит от реакции среды.

Разряжение анионов. Анодные процессы

Окислительные процессы, протекающие на аноде в водных растворах зависят от электролита и материала анода.

Аноды могут быть а) нерастворимыми или инертными (Pt, Au, Ir, графит или уголь и др.); б) растворимыми (активными) (Cu, Ag, Zn, Cd, Ni и т.д.). Инертные электроды при электролизе служат лишь передатчиками электронов. Активные электроды при электролизе окисляются и могут разрушаться и переходить в раствор в виде ионов. Анод тогда является активным (т.е. происходит его окисление), когда его материал легче отдает электроны, чем анион в растворе (т.е. потенциал процесса $\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$ самый низкий).

При электролизе на инертном аноде:

- * бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) – окисляются анионы;
- * кислородсодержащих кислот и их солей с максимальной степенью окисления неметалла (SO_4^{2-} , NO_3^-) – окисляются молекулы воды с выделением кислорода;
- * кислородсодержащие кислоты и их соли, содержащие элемент (неметалл или металл) в промежуточной степени окисления (SO_3^{2-} , NO_2^-) – окисляются анионы.

При электролизе с активным анодом происходит его разрушение (растворение).

Если в растворе содержится несколько анионов (возможно несколько анодных процессов), то предсказать последовательность их разряда несколько сложнее, однако общая тенденция – в первую очередь разряжается тот анион (протекает тот электродный процесс), для которого характерно самое низкое значение электродного потенциала.

На аноде в первую очередь происходит окисление ионов или молекул, входящих в окислительно-восстановительную систему с наиболее отрицательным (наиболее низким) потенциалом (являющихся окисленной формой в окислительно-восстановительных системах с наиболее низким потенциалом).

Законы электролиза (законы Фарадея). Выход по току

Для количественных расчетов при электролизе применяют законы, выведенные Майклом Фарадеем. В 1834 г. Фарадей сформулировал открытый им закон: масса вещества, разложившегося на электродах во время электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит. Этот закон стал вскоре использоваться для измерения силы тока.

Для практических расчетов важно следствие, получаемое из объединения двух законов Фарадея:

$$m = \frac{MIt}{nF} \text{ и соответственно для газообразных продуктов } V = \frac{V_M It}{nF},$$

где m – масса вещества (г), выделившегося при электролизе,

M – молярная масса вещества (г/моль),

I – сила тока (А),

t – продолжительность электролиза (с);

F – постоянная Фарадея (≈ 96500 Кл/моль)

V – объем газа (л), выделившегося при электролизе,

V_M – молярный объем (22.4 л/моль),

n – число электронов, участвующих в электродном процессе (в случае осаждения металла из раствора, n численно равно степени окисления металла, при выделении водорода $n=2$, кислорода $n=4$).

Показателем эффективности электролиза является выход по току, η (%), определяемый как отношение массы вещества, фактически полученной в данных условиях электролиза, к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея.

Гальванотехника

Гальванотехника – получение на поверхности изделия или основы (формы) слоев металлов из растворов солей под действием постоянного электрического тока.

В *гальваностегии* на поверхности катода (или формы) формируется тонкий слой (несколько десятков мкм) металла для придания изделию различных свойств (для повышения коррозионной стойкости, для декоративной отделки, для придания электрической проводимости). Как правило, используются процессы цинкования, никелирования, меднения, хромирования, кадмирования, свинцевания, оловянирования (все – для повышения коррозионной устойчивости), золочение и серебрение.

Во всех случаях для осаждения металла используется электролит определенного состава (например, для никелирования NiSO_4 140-200 г/л, NiCl_2 30-40 г/л, H_3BO_3 25-40 г/л) и процесс проводят при определенной температуре и силе тока.

В *гальванопластике* на поверхность катода (формы) осаждают толстый (несколько мм) легко отделяющийся от основы слой металла, точно воспроизводящий рельеф основы. Восстанавливая металлы на катоде определенной формы удастся получить точное негативное изображение катода. Гальванопластика используется для изготовления копий. Этим методом изготавливают печатные стереотипы, клише, валки для тиснения кож, тонкие металлические сетки, фольгу, копии скульптур, монеты, формы для литья. Как правило, используют электролиты для осаждения Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Au, Zn, Sn, Al.

ТЕМА № 9. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Свойства и классификация металлов. Металлургия Физические свойства металлов. Металлическая связь

Слово металл произошло от греческого слова *μεταλλον*, что в переводе означает "шахта". Важнейшим критерием для отнесения какого-либо элемента к металлам является наличие у него так называемых металлических свойств, а именно:

- способности хорошо отражать световые волны ("металлического блеска"),
- пластичности (ковкости),
- высокой электропроводности,
- высокой теплопроводности.

В настоящее время границу между металлами и неметаллами в Периодической системе элементов принято проводить по диагонали Be-B, Al-Si, Ge-As, Sb-Te, Po-At. Согласно этому делению к металлам относятся все s-элементы, все d-элементы, все f-элементы и часть p-элементов. Однако резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку некоторые элементы, расположенные вдоль условной разграничительной линии, проявляют в своем поведении определенную двойственность. Так, германий имеет металлический блеск, но одновременно обладает полупроводниковой проводимостью. Свойства некоторых элементов сильно зависят от температуры, например, олово при высоких температурах – типичный металл, однако ниже -33°C переходит в полупроводниковую модификацию.

Характерной особенностью металлов является *металлическая связь*, характеризующаяся тем, что их кристаллическая решетка образована положительными ионами, а валентные электроны свободно перемещаются по всему объему решетки. Структуру металла можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в "электронный газ" из делокализованных электронов, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов.

С точки зрения *зонной теории* у металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются. Число незанятых орбиталей в зоне проводимости велико. Поскольку энергии орбиталей в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, электроны при очень незначительном воздействии легко переходят с одной орбитали на другую, обеспечивая тем самым высокую тепло- и электропроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит в зону проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей в зоне проводимости и соответственно снижению тепло- и электропроводности. Среди всех металлов наибольшую электропроводность имеют серебро, медь, золото, алюминий, наименьшую – ртуть, марганец, ванадий, хром, стронций.

Классификация металлов

Существует несколько подходов к классификации металлов: по физическим свойствам, по использованию в технике и т.д. Наиболее часто используется техническая классификация металлов, согласно которой металлы делят на следующие группы:

1. Черные – Fe и сплавы на его основе,

2. Тяжелые цветные – Cu, Pb, Zn, Ni и Sn,
3. Младшие цветные – Co, Sb, Bi, Hg и Cd,
4. Легкие – Al, Mg, Ca и др.,
5. Драгоценные – Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru,
6. Легирующие – Mn, Cr, W, Mo, Nb, V и др.,
7. Редкие – Ce, Eu, Pm и др.,
8. Радиоактивные – U, Th, Pt и др.

Основным недостатком технической классификации является то, что некоторые металлы можно одновременно отнести к различным группам.

По температуре плавления металлы принято разделять на тугоплавкие, чья температура плавления ($t_{пл.}$) выше 1500°C и легкоплавкие. К тугоплавким металлам относится вольфрам ($t_{пл.} = 3407^{\circ}\text{C}$), тантал ($t_{пл.} = 2997^{\circ}\text{C}$), молибден ($t_{пл.} = 2620^{\circ}\text{C}$), железо ($t_{пл.} = 1535^{\circ}\text{C}$), хром ($t_{пл.} = 1857^{\circ}\text{C}$) и др. К легкоплавким металлам относятся ртуть ($t_{пл.} = -39^{\circ}\text{C}$), галлий ($t_{пл.} = 30^{\circ}\text{C}$), цинк ($t_{пл.} = 420^{\circ}\text{C}$), свинец ($t_{пл.} = 327^{\circ}\text{C}$), висмут ($t_{пл.} = 271^{\circ}\text{C}$), щелочные и щелочноземельные металлы и др.

По плотности металлы принято делить на легкие, чья плотность меньше 5 г/см^3 , и тяжелые. К легким металлам относятся литий ($\rho = 0.53 \text{ г/см}^3$), магний ($\rho = 1.74 \text{ г/см}^3$), алюминий ($\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$), титан ($\rho = 4.54 \text{ г/см}^3$), кальций ($\rho = 1.55 \text{ г/см}^3$) и др. Высокую плотность имеют осмий ($\rho = 22.59 \text{ г/см}^3$), иридий ($\rho = 22.42 \text{ г/см}^3$), платина ($\rho = 21.45 \text{ г/см}^3$), золото ($\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$) и др.

В химии все металлы разделяют в зависимости от строения внешней и предвнешней электронной оболочки на:

1. s-металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra),
2. p-металлы (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po),
3. d-металлы (все d-элементы),
4. f-металлы (все f-элементы).

В свою очередь из этих групп можно выделить более узкие семейства: *щелочные металлы* (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), *щелочноземельные металлы* (Ca, Sr, Ba, Ra), *платиновые металлы* (Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru), *редкоземельные элементы* (Sc, Y, La и все f-металлы).

Распространенность металлов в природе

Средний состав земной коры крайне неравномерен. На долю 9 элементов приходится 99% от массы всей земли. Самым распространенным элементом земной коры является кислород, чья масса составляет 45.2% от массы земной коры, затем следуют кремний (27.2%), алюминий (8.0%), магний (2.8%), натрий (2.3%), калий (1.7%) и титан (0.7%). Содержание других элементов существенно ниже. Например, доля меди в земной коре составляет всего 0.0047%, ртути – 0.0000045%, золота – 0.00000008%. В связи с этим металлы по содержанию в земной коре принято подразделять на два класса: *редкие металлы*, с распространенностью ниже 0.1%, и *распространенные*, чья масса превышает 0.1% от массы земной коры.

Подавляющее большинство элементов в природе находится в связанном состоянии. Форма природных соединений металлов, зависят от стандартного электродного потенциала металла. Чем выше химическая активность металла, тем более ярко выраженный солеобразный характер имеют его природные соединения. Так, щелочные металлы находятся в природе в виде хорошо растворимых в воде галогенидов, сульфатов, нитратов, реже, карбонатов. Щелочноземельные металлы и магний встречаются в природе в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Алюминий, железо, марганец, титан образуют в основном оксидные руды. Менее активные металлы (никель, кобальт, свинец, молибден и др.) образуют преимущественно сульфидные соединения в составе полиметаллических руд. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений после водорода (медь, серебро, золото, ртуть), встречаются в природе не только в форме руд, но и в самородном состоянии. В таблице 1.1. приведены формулы основных, промышленно значимых, рудных минералов.

Важнейшей проблемой, возникающей при использовании редких металлов, является несоответствие сложившейся структуры потребления и их реального содержания в земной коре. Большая часть редких металлов в земной коре – более 99.9% входит в состав породообразующих минералов в виде примесей и лишь оставшаяся часть способна накапливаться в виде рудных месторождений. Причем для многих редких металлов до сих пор не установлены нетрадиционные источники в виде крупных месторождений низкосортных руд. Уже в настоящий момент возникают проблемы с обеспечением промышленности в требуемых объемах серебром, ртутью, вольфрамом, оловом.

Для распространенных металлов (титан, марганец, алюминий, железо, магний) в будущем использование не будет ограничено добычей руды, поскольку их содержание в земной коре очень велико. Тем не менее, при получении алюминия в последние годы все чаще вместо бокситов приходится переходить на другие виды сырья.

Промышленное получение металлов. Металлургия

Мировое производство металлов приближается к 1 миллиарду тонн в год. Область науки и отрасли технологии, которые включают производство металлов из природного сырья или из отходов, получение сплавов, обработку металлов и сплавов в холодном или горячем состоянии, их сварку и нанесение металлических покрытий называют *металлургией*.

Металлургическое производство – сложный процесс. Его первая стадия включает в себя подготовку и обогащение руды для отделения пустой породы и увеличения концентрации металла. Исходное сырье измельчают, иногда промывают, а затем выделяют металлическую руду с помощью флотации, магнитной сепарации или других методов.

На следующей стадии сырье переводят в соединение (чаще всего оксид), из которого наиболее удобно выделить чистый металл. Так, медные сульфидные руды обжигают при высоких температурах для получения оксидов. Титансодержащие руды обрабатывают хлором, чтобы перевести титан в хлорид титана (IV).

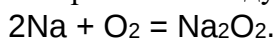
Затем производят непосредственное получение чистого металла. Поскольку все металлы (за исключением благородных) находятся в природе в окисленном состоянии их выделение сводится к восстановлению. Чем более активным является металл, тем более активный восстановитель для него требуется. Типичными восстановителями для металлургии являются водород, углерод, активные металлы (Al, Zn, Mg, Ca, щелочные металлы). Возможности их практического применения для получения металлов представлены в таблице 1.2.

Выбор подходящего восстановителя определяется не только возможностью протекания самой окислительно-восстановительной реакции ($\Delta G^\circ < 0$), но и протеканием возможных побочных реакций. Так, многие металлы можно восстанавливать с помощью углерода, но с некоторыми он образует устойчивые химические соединения, которые могут существенно изменить свойства чистого металла.

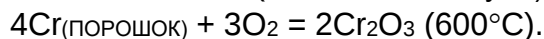
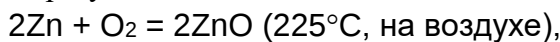
Химические свойства металлов

На внешнем электронном слое у атомов типичных металлов находится небольшое количество электронов, относительно слабо связанных с ядром. По этой причине металлы обладают низкими значениями первого потенциала ионизации и в окислительно-восстановительных реакциях они являются восстановителями (доноры электронов). В ионных химических соединениях и их водных растворах для металлов характерно образование положительно заряженных ионов - катионов. Электроотрицательность атомов металлов ниже, чем у атомов неметаллов, поэтому атомы металлов в составе химических соединений имеют положительную степень окисления.

Металлы (кроме золота, серебра) окисляются кислородом, однако скорость реакции, условия ее протекания, механизм и продукты сильно зависят от природы металла. Так, щелочные металлы (кроме лития) при сгорании на воздухе образуют *пероксиды*:



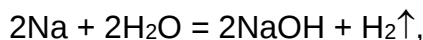
В остальных случаях образуются оксиды:



Большинство металлов энергично взаимодействуют с галогенами (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), образуя соответствующие галогениды (*фториды, хлориды, бромиды, иодиды*):

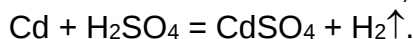
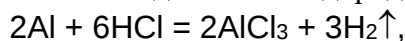


Химическая активность металлов и их соединений в водных растворах определяется их стандартными электродными потенциалами. Щелочные и щелочноземельные металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше -0.413 В , окисляются водой с выделением водорода:



При нагревании с водой реагируют бериллий и магний. Цинк и железо реагируют с водяным паром при высоких температурах.

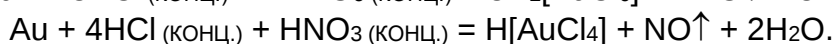
Металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, взаимодействуют с кислотами-неокислителями (соляной, разбавленной серной) с образованием соответствующих растворимых солей и выделением водорода:



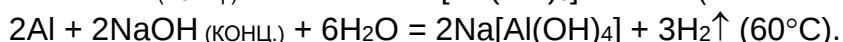
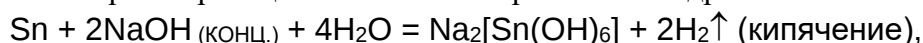
Кислоты, обладающие сильными окислительными свойствами (концентрированная серная, азотная), способны растворять некоторые металлы с положительными электродными потенциалами:



Для перевода в раствор малоактивных металлов (золото, платина, палладий и др.) используется смесь кислоты-окислителя (азотная, серная) и кислоты, анионы которой способны выступать в качестве лигандов (соляная, фтороводородная):



Ряд металлов (бериллий, алюминий, цинк, олово, галлий) способны растворяться в концентрированных растворах щелочей за счет образования гидроксокомплексов:



Важным свойством металлов является их способность разрушаться под действием окружающей среды – *коррозия металлов*, которая будет подробно рассмотрена в разделе 2.

Между собой металлы могут образовывать непрерывные твердые растворы (например, в системах Ni-Pt , Pt-Ir , Re-Ru , V-Cr , Cu-Au); ограниченные твердые растворы (Mn-Re , Al-Ni , Cu-Ag , Sn-Ag); *интерметаллические* соединения, обладающие металлической связью и физико-химическими свойствами металлов (VFe_3 , FeAl_2 , CoSn , Ni_3Ga , PrGa_2). Некоторые металлы вообще нерастворимы друг в друге ни в жидком, ни в твердом состоянии (Be-Mg , Li-Al , Na-Al).

ТЕМА №10. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Классификация коррозионных процессов

Коррозией металла называется его самопроизвольное разрушения в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

По механизму протекания коррозионного процесса различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем, например:



Химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с кислородом воздуха при высоких температурах, при разрушении металлических частей нефтепроводов, по которым транспортируется сернистая нефть и т.д.

Электрохимическая коррозия возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Она протекает в водных растворах электролитов (солей, кислот, щелочей, морской воде и т.д.), в атмосфере влажных газов, в почве.

По характеру разрушения поверхности коррозию можно разделить на *равномерную* и *местную*. *Равномерная* или *общая* коррозия более-менее равномерно распределяется по всей поверхности металла. *Местная* или *питтинговая* коррозия сосредотачивается на локальных участках металлической поверхности, однако протекает с бóльшей скоростью и приводит к быстрому разрушению конструкции. Внешне местная коррозия проявляется в виде *питтингов* (точек, пятен, язв, полостей в металле).

Межкристаллитная коррозия представляет собой разрушение металла вдоль границ микрокристаллов (зерен). При незначительных общих коррозионных потерях разрушение, как правило, протекает на большую глубину, сопровождается уменьшением прочности и пластичности и приводит к быстрому выходу всей детали из строя. Межкристаллитной коррозии подвержены сплавы железа, никеля, алюминия, имеющие неоднородную структуру.

Избирательная коррозия протекает, если в коррозионной среде растворяется только один компонент сплава.

Характер разрушения структуры металла при различных видах коррозии приведен на рисунке 10.1.

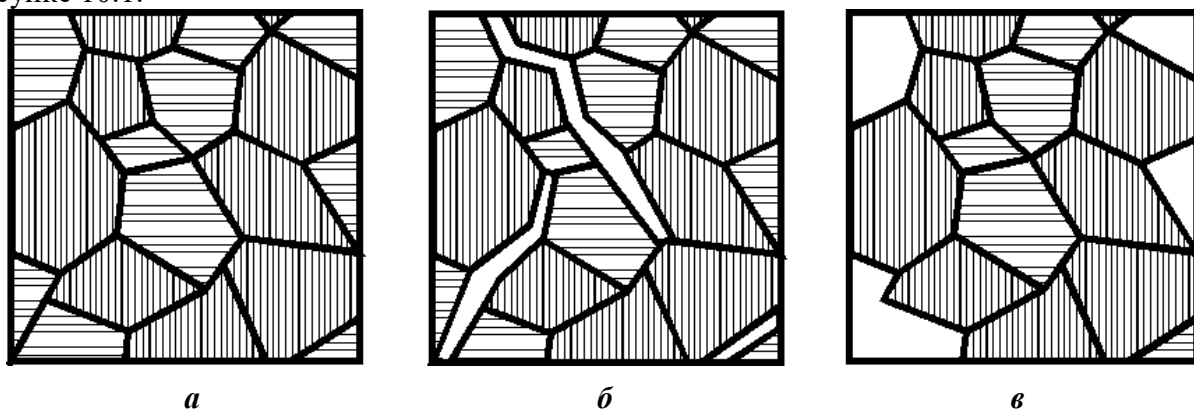


Рисунок 10.1 – Виды коррозионных разрушений металлов:

*а – исходный сплав, б – межкристаллитная коррозия, в – избирательная коррозия;
Участки с разной штриховкой соответствуют различным компонентам сплава*

Воздействие сильных механических напряжений приводит к ускорению коррозии и может вызывать коррозионное растрескивание конструкции.

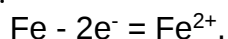
Механизм электрохимической коррозии стали

В отличие от чистых металлов технические сплавы часто содержат инородные включения (примеси). Поверхность сплава также может быть химически неоднородной. Поэтому на поверхности технического металла в агрессивной среде имеются энергетически неоднородные участки с различными значениями потенциала. Таким образом, основной металл и примеси образуют множество коротко замкнутых микроскопических гальванических элементов. Наиболее опасны электроположительные примеси по отношению к основному металлу. В сплавах на основе железа (чугунах и сталях) роль электроположительной примеси часто выполняет *цементит* – карбид железа (Fe_3C):

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$	$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{C})$
(-)	(+)
<i>анод</i>	<i>катод</i>
<i>окисление</i>	<i>восстановление.</i>

Электролитом при атмосферной коррозии может служить любой раствор в виде влаги, поверхностной пленки воды, брызг. В атмосферных условиях в углублениях, имеющих на металле, при достаточно высокой влажности воздуха пары воды конденсируются и образуют пленку, в которой растворяются углекислый газ, сероводород, аммиак и другие газы, содержащиеся в воздухе. В зависимости от характера образующегося раствора (кислая, нейтральная или щелочная среда) электрохимическая коррозия может иметь различный механизм. Рассмотрим процессы, которые происходят при коррозионном разрушении углеродистых сталей в различных условиях.

Коррозия с водородной деполяризацией преимущественно протекает в кислых растворах ($\text{pH} < 4$). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:



При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

На участках поверхности стальной конструкции с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление окислителей, которыми являются ионы водорода H^+ :



Катодные реакции, протекающие при электрохимической коррозии, принято называть реакциями *деполяризации*. Если ионами-окислителями служат ионы H^+ , то процесс называется коррозией с водородной деполяризацией.

Химические полуреакции при электрохимической коррозии сопровождаются движением электронов в металле и ионов в электролите. Схема, показывающая перемещение основных ионов при коррозии стали с водородной деполяризацией, представлена на рисунке 10.2.

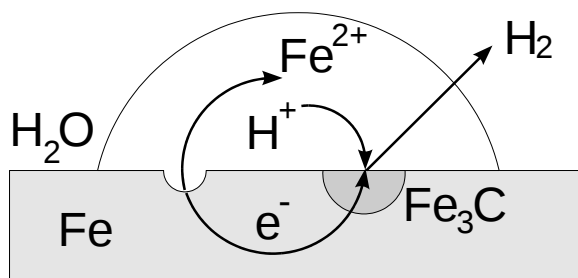
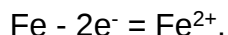


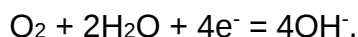
Рисунок 10.2 – Схема коррозии стали с водородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит

Коррозия с кислородной деполяризацией преимущественно протекает в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах ($\text{pH} > 4$). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:

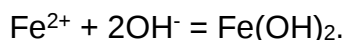


При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

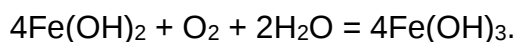
На участках стальной поверхности с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление молекул кислорода, которые попадают в капельку электролита из воздуха:



При кислородной деполяризации обычно дополнительно протекают вторичные химические реакции. Так, образовавшиеся в результате растворения железа ионы Fe^{2+} взаимодействуют с гидроксид-ионами:



Образовавшийся в ходе данной реакции гидроксид железа (II) быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



При старении гидроксид железа (III) переходит в полигидрат оксида железа (III) состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – бурое аморфное вещество.

Схема, иллюстрирующая основные процессы при коррозии стали с кислородной деполяризацией, представлена на рисунке 10.3.

Цвет продуктов коррозии стали зависит от насыщенности электролита кислородом, температуры, присутствия посторонних веществ и может быть бурым ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), коричневым ($\text{FeO}(\text{OH})$), зеленым ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), черным (Fe_3O_4).

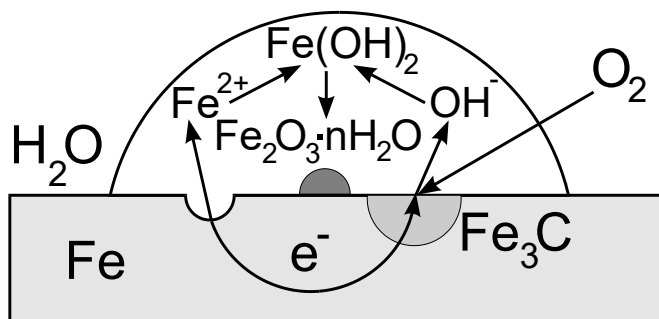
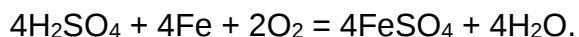
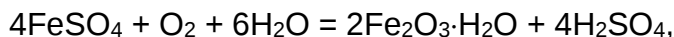
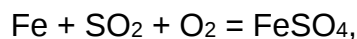


Рисунок 10.3 – Схема коррозии стали с кислородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит

В реальных условиях коррозионные процессы имеют очень сложный механизм. Практически всегда одновременно протекает и водородная и кислородная деполяризация. В коррозионных процессах также могут принимать участие различные загрязнители, присутствующие в воздухе (оксиды серы, азота, хлороводород, органические вещества).

Коррозия стали под воздействием оксида серы (IV) (SO_2) в последние годы вносит большой вклад в разрушение стальных конструкций. Это связано с большим количеством SO_2 попадающим в атмосферу с дымовыми газами, образующимися при сжигании сернистых топлив (газа, угля, нефти). Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (при комнатной температуре в 1300 раз больше чем кислород), поэтому этот газ является важнейшим компонентом кислотных дождей.

Под воздействием атмосферной влаги, кислорода воздуха и оксида серы (IV) на сталь протекают следующие реакции:



Серная кислота постоянно регенерируется в ходе коррозионного процесса, поэтому сталь разрушается с очень большой скоростью.

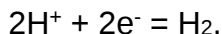
Коррозия стали под воздействием хлорид-ионов (Cl^-) играет большую роль при разрушении стальной арматуры внутри бетонных конструкций. Достаточно присутствия в бетоне растворимых хлоридов (NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2) в количестве всего 0.15 % от всей массы, чтобы немедленно началось коррозия арматуры. Хлорид-ионы способны в силу своих незначительных размеров легко проникать через защитную оксидную пленку на поверхности металла. При этом первоначально происходит окисление железа:



Образовавшийся комплексный ион способен к дальнейшим превращениям:



В качестве катодной реакции обычно протекает восстановление ионов водорода:



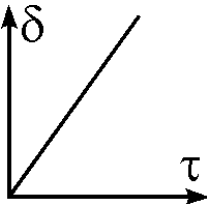
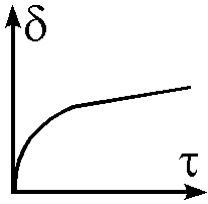
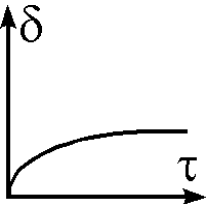
Как видно из приведенных реакций, хлорид-ионы выполняют роль катализаторов реакций коррозии, значительно увеличивая их скорость.

Кинетика коррозионных процессов. Пассивация

Скорость коррозии в значительной степени определяется характером продуктов коррозии. В процессе окисления металлов кислородом воздуха на его поверхности образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или молекулы кислорода (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Поэтому скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной оксидной пленки и зависит от ее толщины, наличия в ней трещин и других дефектов. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это в свою очередь определяется соотношением между объемом продуктов коррозии ($V_{\text{КОРРОЗ.}}$) и объемом металла из которого они образовались ($V_{\text{МЕТ.}}$). При этом возможны различные варианты образования оксидных пленок, рассмотренные в таблице 10.1.

Таблица 10.1 – Характеристики различных типов оксидных пленок, образующихся на поверхности металлов

$V_{\text{КОРРОЗ.}} / V_{\text{МЕТ.}} < 1$	$V_{\text{КОРРОЗ.}} / V_{\text{МЕТ.}} > 1$	
Толщина пленки прямо пропорциональна продолжительности окисления: $\delta = k \cdot \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления.	Толщина пленки прямо пропорциональна квадратному корню продолжительности окисления: $\delta^2 = k \cdot D \cdot c(\text{O}_2) \cdot \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления, D - коэффициент диффузии, $c(\text{O}_2)$ - концентрация	Толщина пленки прямо пропорциональна натуральному логарифму продолжительности окисления: $\delta = k \cdot \ln \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления.

		кислорода в газовой смеси.			
					
Металлы образуют рыхлую, объемную оксидную пленку, препятствующую отводу теплоты, выделяющейся при окислении металла. В результате происходит разогрев металла, и скорость окисления резко возрастает.		Металлы образуют сплошную оксидную пленку. Процесс коррозии тормозится диффузией реагентов через пленку. По мере утолщения пленки скорость окисления уменьшается.		Металлы образуют сплошную плотную оксидную пленку (<i>пассивирующий слой</i>), обладающую высокими защитными свойствами. Пленка предохраняет металл от дальнейшего окисления.	
Характерно для Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba		Характерно для Fe, Co, Ni, Mn, Ti		Характерно для Zn, Al, Cr	

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения. При этом пленка должна иметь оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить диффузию окислителя и ионов металла. Явление повышенной стойкости металлов против коррозии в условиях, когда металл термодинамически реакционноспособен, за счет образования поверхностных защитных соединений называется *пассивацией*.

Методы защиты от коррозии металлов

В промышленно развитых странах мира убытки от коррозии и затраты на защиту от нее составляют почти 5% от национального дохода. Так, только в США ежегодные потери от коррозии составляют 15 миллиардов долларов в год. Помимо прямых и косвенных потерь, вызванных разрушением металлических конструкций, коррозия приводит к загрязнению окружающей среды ионами различных металлов. Поэтому вопросы борьбы с коррозией приобретают первоочередное значение.

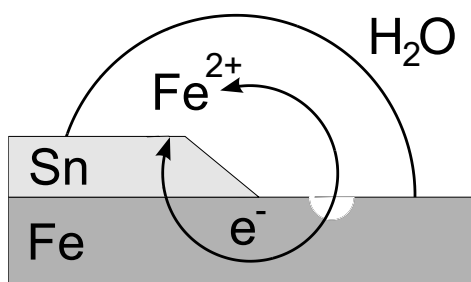
Существующие в настоящее время методы антикоррозионной защиты можно подразделить на несколько больших групп: легирование металлов, нанесение защитных покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование металлических изделий.

Легирование металлов

Является высокоэффективным способом повышения коррозионной стойкости железных сплавов. Основным легирующим элементом в сталях является хром. Причиной повышенной коррозионной стойкости нержавеющей сталей является образование на их поверхности прочной оксидной пленки, состоящей из оксидов хрома и железа. Для уменьшения межкристаллитной коррозии в состав стали вводится ниобий.

Металлические покрытия

Нанесение на поверхность основного металла слоя металлического покрытия является одним из важнейших методов защиты от коррозии. В качестве материала для покрытия применяют как чистые металлы (никель, цинк, олово, серебро и др.), так и различные сплавы (бронзы, латуни и др.). Механизм защитного действия металлического покрытия определяется значением его электродного потенциала. При этом возможны два случая:



Сталь, покрытая оловом

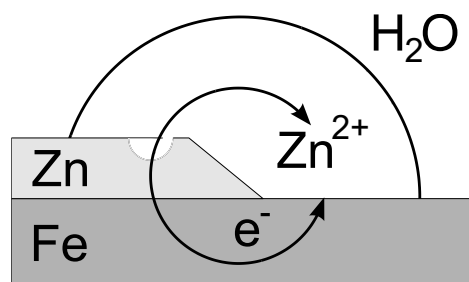
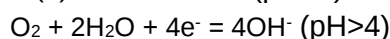
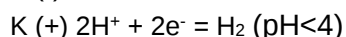
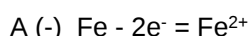
$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

(-) анод

катод (+)

Окисление

восстановление



Сталь, покрытая цинком

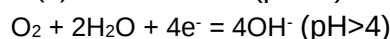
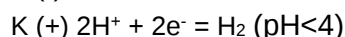
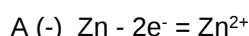
$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

катод (+)

(-) анод

восстановление

окисление



1. Если $E_{\text{покрытия}} < E_{\text{основного металла}}$, то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой анодом будет служить металл покрытия, а катодом – основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары будет происходить растворение защитного покрытия, а основной металл не окисляется. Покрытия данного типа называются *анодными*.

2. Если $E_{\text{покрытия}} > E_{\text{основного металла}}$, то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой катодом будет служить металл покрытия, а анодом – основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары происходит растворение основного металла, а металл защитного покрытия не окисляется. Покрытия данного типа называются *катодными*. Катодные покрытия эффективно предохраняют от коррозии только при отсутствии повреждений защитного слоя.

Неметаллические неорганические покрытия

Механизм действия неметаллических защитных покрытий основан на изоляции металла от воздействия окружающей среды.

Эмали – тонкие стеклообразные покрытия, наносимые на изделия из металлов и их сплавов и закрепляемые обжигом. Технические эмали наносят в два слоя. Первый грунтовочный слой содержит 50-60% SiO_2 , 2-8% Al_2O_3 , до 30% B_2O_3 , 12-30% Na_2O , 4-10% CaO и другие оксиды. Второй покровный слой придает металлу декоративный вид. В его состав помимо вышеуказанных оксидов входят SnO_2 , Sb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , фториды щелочных металлов.

Оксидные пленки наносят на металлические изделия методом оксидирования. Различают *термическое* (нагревание в атмосфере, содержащей кислород или водяной пар), *химическое* (обработка растворами или расплавами окислителей), *электрохимическое* или *анодное* (при наложении положительного потенциала на обрабатываемую деталь в гальванической ванне) и *плазменное* (обработка в кислородсодержащей низкотемпературной плазме) оксидирование. Разновидностью химического оксидирования является *воронение* стали. Путем обработки стали различными окислителями можно получать на ее поверхности оксидные пленки различного цвета (синего, черного, темно-коричневого). С помощью анодного оксидирования или *анодирования* алюминия можно контролировать толщину оксидной пленки на этом металле.

Фосфатные покрытия представляют собой мелкокристаллические поверхностные пленки, обладающие хорошей механической прочностью, и могут служить в качестве подслоя при нанесении антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Получают фосфатные покрытия путем обработки металла в смеси растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов цинка или марганца.

Антикоррозионные лакокрасочные покрытия

Для защиты оборудования и металлоконструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах, широко используются лакокрасочные покрытия на основе различных полимерных связующих.

Алкидные покрытия. Имеют высокую адгезию к металлу, блеск, прочность на изгиб.

Полиуретановые покрытия. Обладают высокой атмосферостойкостью и хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям. Могут переносить перепады температур от -50°C до $+130^{\circ}\text{C}$.

Эпоксидные покрытия. Отличаются высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, малой пористостью и незначительным поглощением влаги, хорошими диэлектрическими свойствами. Эпоксидные покрытия устойчивы к воздействию концентрированных растворов NaOH , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

Перхлорвиниловые покрытия и покрытия на основе *хлорсодержащих сополимеров*. Обладают высокой стойкостью к воздействию атмосферы промышленных предприятий, агрессивных газообразных сред, содержащих HCl , SO_2 , SO_3 и т.д. Недостатком является пониженная адгезия к металлам.

Для усиления защитного действия покрытия в его состав вводятся антикоррозионные пигменты. На сегодняшний день в промышленности применяются три основных класса таких пигментов.

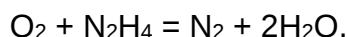
1. *Фосфаты металлов* (дифосфат меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, дифосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полифосфат алюминия $\text{Al}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и др.). Под действием воды, проникающей в покрытие, фосфаты диссоциируют с образованием комплексной кислоты. Кислота реагирует с ионами железа на анодных участках с образованием прочных ингибиторов коррозии.

2. *Метабораты металлов* (метаборат цинка $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, метаборат бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ и др.). Водные вытяжки таких пигментов имеют слабощелочную реакцию ($\text{pH}=7.3-10.0$). Это позволяет нейтрализовать коррозионно-активную среду, проникающую к поверхности металла.

3. *Ферриты металлов* (феррит магния $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, феррит кальция $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.). Механизм действия этих пигментов аналогичен действию метаборатов.

Изменение свойств коррозионной среды

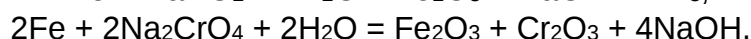
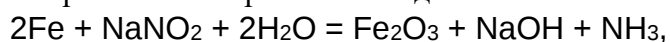
Изменение свойств коррозионной среды направлено на снижение концентрации веществ, способствующих коррозии. Для этого в нейтральных средах, где коррозия протекает с участием кислорода, его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстановлением с помощью гидразина (N_2H_4), сульфитов и некоторых других веществ:



На практике свойства коррозионной среды изменяют с помощью ингибиторов. *Ингибиторами* называются вещества, присутствие которых в агрессивной среде значительно уменьшает скорость коррозионных процессов. Ингибиторы используются главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора (паровые котлы, системы охлаждения и т.д.). Рабочие концентрации ингибиторов очень маленькие (не более 0.1 г/л).

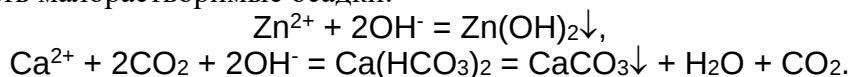
По механизму действия ингибиторы можно разделить на анодные, катодные и смешанные.

Анодные ингибиторы тормозят скорость анодного растворения металла и вызывают его пассивацию. Среди анодных ингибиторов наибольшее распространение получили нитрит натрия (NaNO_2), хромат натрия (Na_2CrO_4) и пероксид водорода (H_2O_2), которые окисляют поверхность металлов с образованием прочной оксидной пленки:



Катодные ингибиторы замедляют скорость катодного процесса или уменьшают площадь катодных участков. Важными катодными ингибиторами являются диэтиламин ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$), уротропин ($\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$), формальдегид (CH_2O), пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

В нейтральных средах эффективными ингибиторами являются ионы металлов, способные давать малорастворимые осадки:



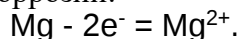
Ингибиторы коррозии широко применяют и для уменьшения коррозии стальной арматуры в бетонах. Поскольку в бетонах всегда присутствуют растворимые хлориды (главным образом в виде CaCl_2), то при наличии влаги хлорид-ионы могут вызывать сильную коррозию. Поэтому в состав бетонов часто вводят ингибиторы (нитриты натрия или кальция, бензоат натрия).

Электрохимическая защита

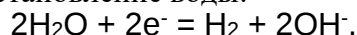
Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Используется электрохимическая защита в основном для защиты от коррозии больших сооружений, эксплуатируемых в средах электролитов. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

Катодная защита осуществляется путем присоединения защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника электрического тока (*станции катодной защиты*) или к металлу с большим электродным потенциалом (*протекторный анод*). Катодная защита является основным средством предотвращения морской коррозии.

Рассмотрим процессы, протекающие при катодной защите железного трубопровода в морской воде при помощи протекторного анода, изготовленного из магния (рисунок 2.5.). Поскольку электродный потенциал магния меньше, чем потенциал железа, магний будет служить анодом и растворяться при коррозии:



Железо трубопровода является катодом. В отсутствие доступа кислорода воздуха на железном катоде происходит восстановление воды:



Гражданские суда защищают с помощью протекторных анодов, изготовленных из алюминия, цинка или магния, которые размещают вдоль корпуса и вблизи винтов и рулей. Сооружения для добычи газа и нефти в открытом море также защищают с помощью протекторных анодов, масса которых на одной вышке может превышать 10 тонн!

Катодную защиту стальной арматуры в железобетоне применяют для свай, фундаментов, дорожных сооружений и зданий. Для этого арматуру сваривают в единую электрическую схему, а аноды изготавливают из титана, кремнистого чугуна, графита, ниобия.

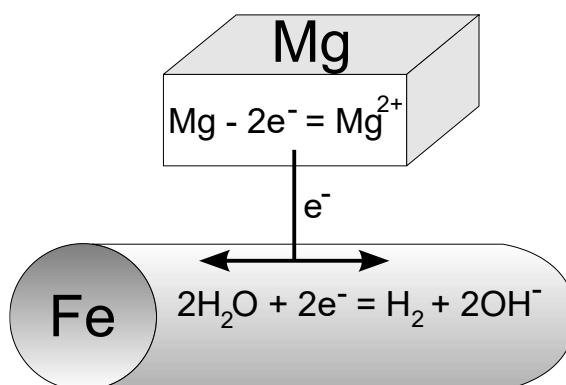


Рисунок 2.5 – Схема процессов, протекающих при катодной защите железного трубопровода в морской воде с помощью магния.

Анодная защита применяется в химической промышленности для защиты технологического оборудования. Накладывая на металл положительный потенциал добиваются образования на нем оксидной пленки (пассивации металла). Таким образом защищают металлы, работающие в среде серной кислоты, растворов аммиака, минеральных удобрений.

ТЕМА № 11. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе эксплуатации зданий и сооружений конструкции и материалы, из которых они изготовлены, подвергаются многочисленным природным, технологическим и эксплуатационным воздействиям.

Факторы, воздействующие на здания и сооружения можно разделить на *внешние* (природные и искусственные) и *внутренние* (технологические и функциональные).

Внешние воздействия – температура; радиация (в том числе – солнечная); воздушные потоки (ветер), осадки и влага (дождь, град, снег); химические вещества; грозовые разряды; электромагнитные волны и блуждающие токи; звуковые колебания (шум) и вибрации; биологические вредители; давление грунта; морозное пучение, сейсмические волны и т.д.

Внутренние воздействия – нагрузки постоянные, временные и кратковременные (собственный вес, оборудование, мебель, люди и т.д.); технологический (функциональный) процесс (удары, вибрации, истирания, работа оборудования, пролив жидкости и т.д.); колебания температуры и влажности; химические вещества; биологические вредители.

Долговечность материалов, конструкций и зданий (сооружений) в целом определяется временем, в течение которого они сохраняют свои эксплуатационные качества на заданном уровне. Различают *физическую* и *моральную* долговечность и обратные им понятия – *физический* и *моральный износ*.

Физический износ обусловлен:

- силовыми воздействиями нагрузок, вызывающих объемное напряженное состояние материала или конструкции;

- агрессивным воздействием окружающей среды.

Агрессивной является среда, под воздействием которой изменяется структура и свойства материалов конструкций, что приводит к непрерывному снижению их прочности и, соответственно, к постепенному разрушению.

Совокупность самопроизвольных процессов взаимодействия материала с агрессивной окружающей средой, приводящих к постепенному изменению его свойств и в конечном итоге – разрушению называют *коррозией материала*.

Вещества и явления, способствующие разрушению материала, называются *стимуляторами*, содействующими коррозии. Вещества замедляющие коррозионное разрушение, называют *ингибиторами коррозии*.

Агрессивность и пассивность окружающей среды не имеет универсального характера, т.е. при одних условиях определенная среда может быть коррозионно агрессивной, при других – она же благоприятна. Так, теплый влажный воздух агрессивен для большинства металлов и сплавов, а для цементного бетона наоборот благоприятен, так как упрочняет его.

Коррозионное разрушение строительных материалов носит разнообразный характер: химический, физический, физико-химический.

По агрегатному состоянию агрессивные коррозионные среды бывают газовые, жидкие и твердые.

Газовая среда – это прежде всего такие соединения, как оксиды азота (NO , NO_2), углекислый газ (CO_2), сернистый газ (SO_2) и др.

Жидкая среда – это растворы кислот, щелочей, солей, масла, нефть, растворители и др.

Твердая среда – это пыль, грунты, осадки химических производств, продуктов сгорания топлива и т.п.

Классификация минеральных материалов

Применяемые в современной строительной технологии материалы минерального происхождения можно условно разделить на три группы (по их поведению в агрессивных средах):

К первой группе относятся обычные бетоны и железобетоны на портландцементе и его производных, кладочные и штукатурные строительные растворы, асбестоцементные изделия, силикатный кирпич и блоки, а также природные известняки и доломиты. Общее свойство этих материалов – содержание в них гидроксидов или карбонатов кальция и

магния. Для них характерна относительно высокая щелочность, а также низкая кислотостойкость.

К *второй группе* относятся бетоны на жидком стекле, а также природные каменные материалы (горные породы), состоящие преимущественно из чистого кремнезема, различных солей, кремневых и поликремневых кислот, алюмосиликатов и других соединений, так называемые «кислые» горные породы. Эти материалы имеют высокую кислотостойкость и низкую щелочестойкость.

Плотные и прочные «кислые» изверженные горные породы – кварц, гранит, диабаз, базальт и др. – стойки не только к кислотам, но и щелочам низких и средних концентраций при нормальной температуре.

К *третьей группе* относится керамика – изделия из обожженной глины (кирпич, плитки, трубы и т. п.). Все керамические материалы и особенно плотные их разновидности имеют высокую кислотостойкость.

Существенная особенность большинства материалов указанных групп – полиминеральность их структуры (подавляющее большинство горных пород – *граниты, диориты, сиениты, порфиры, доломиты* и др. состоят из нескольких минералов) и значительная пористость, которая предполагает возможность фильтрации и подсоса воды или увлажнения вследствие конденсации паров. Даже такие относительно однородные горные породы как известняки содержат посторонние примеси и включения, часто существенно меняющие их состав и свойства. Еще более сложный состав имеют бетон, силикатный кирпич и другие искусственные камни.

Из перечисленных материалов в строительных конструкциях наиболее часто подвергаются коррозионному разрушению бетон и железобетон. Кинетика коррозионного разрушения этих материалов определяется наиболее слабым составляющим, обычно цементирующим веществом.

Виды коррозионных процессов минеральных материалов

Все виды коррозионных процессов минеральных материалов можно условно объединить в четыре группы: *физические, физико-химические, химические и биологические*.

Физическая коррозия. К числу физических воздействий, вызывающих коррозию минеральных материалов относят их попеременное увлажнение и высыхание, которое сопровождается деформациями усадки и набухания материала; отложение растворимых солей в порах материала; попеременное замерзание и оттаивание и другие температурные воздействия.

К физическим факторам приводящим к постепенному разрушению конструкций относятся также все виды механических воздействий: удары волн, истирающее действие взвешенных частиц, ударные и вибрационные нагрузки и т. д.

Естественно, что конструкции, находящиеся в напряженном состоянии, при прочих равных условиях, подвержены более интенсивному разрушению. Температурные деформации неизбежны в массивных гидротехнических конструкциях, а также присущи всем конструкциям, работающим в специфических атмосферных или промышленных условиях, когда изменения температуры среды носят циклический характер.

При нарушении влажностного равновесия между материалом и окружающей средой в материале могут возникнуть значительные градиенты влажности, что приводит к появлению усадочных деформаций (при высушивании) или деформаций набухания (при насыщении водой).

Разрушение строительных конструкций под действием попеременного замораживания и оттаивания характерно для всех открытых сооружений, работающих в условиях атмосферных воздействий с одновременным насыщением их влагой.

Как известно, объем воды при переходе в лед увеличивается приблизительно на 9%. Естественно, что вода в порах и капиллярах при замораживании оказывает большое гидравлическое давление на их стенки. Многократное повторение перехода воды в лед

приводит к постепенному разрушению структуры материала, объемному расширению, появлению трещин и в результате – к снижению его прочности.

Таким образом, морозостойкость минеральных материалов во многом зависит от величины их общей пористости. Чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость.

Важно понимать, что физико-химические процессы на поверхности строительных материалов протекают постоянно. Так, в частности, изменение температуры окружающей среды приводит к изменению относительной влажности воздуха, что, в свою очередь, сдвигает равновесное состояние системы в сторону образования растворов. После испарения влаги растворенные соли вновь кристаллизуются на поверхности и в порах материала. Таким образом, образовавшиеся на поверхности продукты взаимодействия материала с коррозионно-агрессивными веществами непрерывно участвуют в цепи процессов *кристаллизации-гидратации-растворения* и тем самым обуславливают процессы коррозионного разрушения.

Механизм подобного разрушения объясняется возникновением *давления кристаллизации*. Точно измерить эту величину нельзя, но существует возможность ее термодинамической оценки.

Одной из солей, создающих наибольшие давления кристаллизации является хлорид натрия (NaCl) широко используемый в составе солевых антифризов для обсыпки дорог. В пределах большинства населенных пунктов следы воздействия хлорида натрия встречаются повсеместно на дорожных покрытиях, фундаментах, цоколях и фасадах зданий и сооружений.

Давление кристаллизации следует отличать от *давления гидратации*, создаваемое определенными солями при их переходе от безводной формы к кристаллогидрату. Так, например, в процессе *гидратации* гипса развивается давление более 200 Н/мм^2 . Такому давлению не в состоянии противостоять ни один минеральный природный или искусственный материал. Если гипс образуется внутри плотной структуры материала, это ведет к неизбежному его разрушению.

В связи с этим необходимо учитывать два основных условия, приводящие к возникновению этого вида коррозии:

1. *Наличие в грунте более 1%, масс. водорастворимых солей (особенно Na_2SO_4 , MgSO_4 и др.) или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3000 мг/л;*
2. *Теплота и сухость климата (дневные летние температуры $28\text{--}30^\circ\text{C}$ и выше при относительной влажности воздуха 45% и менее).*



Фото 1 – Штукатурка, отколовшаяся от цоколя здания вследствие кристаллизации солей

(пример коррозионного действия капиллярно поднимающейся влаги в сочетании с сильными высолами)

В этих условиях происходят подсосы водных растворов через те части фундаментов и цоколей зданий и сооружений, которые находятся в грунте. Испарение воды и разрушение стен наблюдается на высоте 10–50 см от поверхности земли.

При особенно неблагоприятных температурах и влажности в порах материала такие соли, как Na_2SO_4 и другие, из безводных или маловодных форм могут переходить в соединения с большим количеством молекул связанной воды ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и т. п.). Такой переход сопровождается увеличением объема твердой фазы в несколько раз с возникновением значительных давлений и, как следствие, напряжений в теле материала, вызывающих большие деформации [7].

Физико-химическая коррозия. Этот вид разрушения минеральных материалов происходит в основном из-за *выщелачивания* и *осмотических явлений*.

Коррозия выщелачивания, характерная для бетонов, обуславливается тем, что все составляющие цементного камня, в первую очередь, гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяются в воде. Растворимость гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений кальция значительно меньше. Поэтому под действием воды на цементный камень или бетон вначале растворяется и уносится водой щелочь – гидроксид кальция, что сопровождается нарушением сформировавшейся структуры, уменьшением плотности и прочности. После вымывания свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и снижения его концентрации в фильтрующей через бетон воде до определенной величины начинается разложение $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с выделением гидроксида кальция.

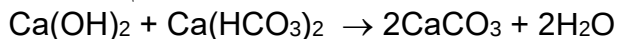
Аналогичные процессы последовательного разложения претерпевают и гидроферриты кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$).

Длительное воздействие мягких вод на бетон может привести к полному вымыванию гидроксида кальция – *выщелачиванию* – и последующему разложению остальных гидратных соединений до аморфных рыхлых гидратов кремнезема, глинозема и оксида железа. Но и частичное вымывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона или железобетона значительно снижает прочность. Так, по данным [3], выщелачивание из бетона 15–30% (от общего его содержания в цементе) сопровождается уменьшением прочности на 40–50%.

О выщелачивании гидроксида кальция можно судить визуально по белому налету и потекам на поверхности бетонных сооружений.

Выщелачивающее действие воды зависит от наличия в ней различных растворенных веществ. Наиболее интенсивно растворяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в мягкой воде, близкой по составу к дистиллированной. Присутствие в воде NaCl и Na_2SO_4 повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а наличие гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ способствует уменьшению растворимости гидроксида кальция, причем тем значительнее, чем больше их в растворе.

При высокой временной жесткости воды в бетоне может образоваться малорастворимый карбонат кальция:



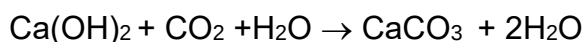
Наличие CaCO_3 способствует повышению плотности и коррозионной стойкости бетона и железобетона.

Осмотические явления также часто играют существенную роль в развитии коррозионных процессов. Известно, что цементный камень, а также отдельные продукты его взаимодействия с заполнителями способны проявлять свойства, характерные для полупроницаемых перегородок (мембран). Если по одну сторону такой перегородки находится раствор какой-либо соли, а по другую – вода или раствор той же соли, но меньшей концентрации, то вследствие осмоса растворитель будет проникать со стороны менее концентрированного раствора в сторону более концентрированного до тех пор, пока концентрация растворов по обе стороны перегородки не станет одинаковой. В том случае, когда раствор находится в замкнутой ячейке, окруженной полупроницаемой пленкой, внутри этой ячейки возникает осмотическое давление, стремящееся разорвать ее стенки.

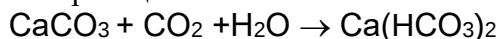
Химическая коррозия. К этому виду относятся: разрушения минеральных материалов кислотами, щелочами, растворами солей, различными органическими соединениями, всеми агрессивными газами; а так же биологические процессы, в результате которых образуются активные в химическом отношении продукты жизнедеятельности, приводящие к коррозии строительных конструкций из указанных материалов.

Коррозионная активность кислот определяется их природой, концентрацией, pH водных растворов, наличием окислительных свойств, а также температурой среды. Разрушительные действия кислот определяются и растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с материалами – чем выше их растворимость тем сильнее коррозионное действие кислоты.

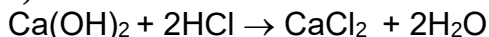
Процесс разрушения бетона в кислой среде протекает в форме реакций замещения. Образующиеся при этом продукты реакции легко растворимы и уносятся водой или выделяются в аморфном виде. Наиболее часто наблюдается коррозия бетона под действием углекислых вод, так как угольная кислота присутствует во многих природных водах. При этом вначале идет реакция между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цементного камня и угольной кислотой (водным раствором углекислого газа) с образованием малорастворимого в воде карбоната кальция по схеме:



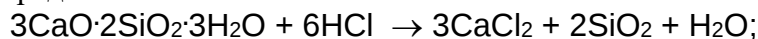
Дальнейшее действие угольной кислоты на бетон приводит к образованию растворимого гидрокарбоната по реакции:



Кроме угольной кислоты, большой коррозионной активностью обладают серная, соляная, азотная и другие неорганические кислоты. Под действием кислот на цементный камень образуются кальциевая соль и аморфные массы SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Для примера можно привести схему действия соляной кислоты. Она вступает в реакцию с гидроксидом кальция, выделяющимся при твердении бетона, и образуют легко растворимую соль – хлорид кальция (CaCl_2):

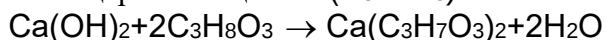


Соответственно реакция соляной кислоты с основным гидросиликатом цементного камня может быть представлена схемой:



Из органических кислот активно влияют на минеральные строительные материалы уксусная, молочная, и масляная, содержащиеся обычно в пищевых продуктах и отходах их изготовления.

В таких маслах и жирах, как льняное, хлопковое, тунговое, рыбий жир и т.п., содержатся высокомолекулярные кислоты жирного ряда, насыщенные и ненасыщенные (олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и др.) в виде сложных эфиров и отчасти в свободном виде. Они также разрушают цементный камень и бетон. Это объясняется тем, что под действием оксида кальция на жиры и масла происходит их омыление с образованием соответствующих многоатомных спиртов (например, глицерина и др.) и жирных кислот. Последние реагируют с Ca(OH)_2 , образуя различные растворимые соли. Растворы глицерина также агрессивно действуют на цементные бетоны, связывая гидроксид кальция цементного камня в легкорастворимый глицерат кальция $\text{Ca(C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$:

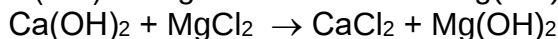
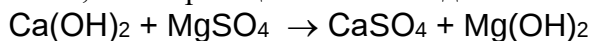


Процесс коррозии бетона идет и в растворах некоторых типов гидролизующихся солей, образованных катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (например, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т.п.).

Агрессивно действуют на бетон и растворы щелочей, например NaOH , KOH , NH_4OH и др., а также растворы солей, гидролизующихся с образованием ионов OH^- (Na_2CO_3 , K_3PO_4 и т.п.).

Магнезиальная коррозия. Специфическое влияние на бетонные конструкции оказывают растворы солей магния. В сточных и грунтовых водах, а также морской воде, эти соли присутствуют, как правило, в виде сульфата и хлорида магния.

В основе процессов коррозии, которые протекают в строительных материалах с участием растворов этих солей, лежат реакции их взаимодействия с гидроксидом кальция:



Связывание ионов OH^- в гидроксид магния создает благоприятные условия для растворения и гидролиза гидратных новообразований в цементном камне, что, в свою очередь, приводит к разрушению бетонных и железобетонных конструкций. Коррозия под действием MgCl_2 становится значительной, если его содержание в воде превышает 1,5–2 %, масс., а под действием MgSO_4 – при содержании его в водном растворе 0,5–0,75 %, масс.

Сульфатная коррозия. Наиболее часто в природных и производственных сточных водах присутствуют сульфаты в виде солей CaSO_4 , Na_2SO_4 и др. Наличие сульфатов в воде, контактирующей с бетоном или железобетоном, приводит к повышению растворимости их составных частей, а также вызывает обменные реакции, сопровождающиеся образованием кристаллических продуктов. Это вызывает возникновение силовых напряжений в цементном камне, приводящих к нарушению его структуры, деформациям, снижению прочности и разрушению.

При действии на бетон водных растворов с большим содержанием Na_2SO_4 и K_2SO_4 наступает преимущественно гипсовая коррозия, т.к. бетон разрушается вследствие кристаллизации дигидрата сульфата кальция – гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в порах и капиллярах цементного камня.

Химическая коррозия бетона и железобетона происходит и при взаимодействии с некоторыми газами. Действие газов на бетон при низкой влажности воздуха обычно бывает незначительным, но при повышенной влажности и температуре оказывается очень агрессивным. В результате контактирующие с воздушно-газовой средой конструкции быстро выходят из строя.

Такая коррозия часто встречается на производственных предприятиях и не менее опасна, чем влияние агрессивных жидких сред. Важная особенность ее состоит в том, что при воздействии на железобетон агрессивных жидких сред процессы разрушения конструкций определяются скоростью коррозии самого бетона, при этом коррозия арматуры начинает проявляться, как правило, уже после разрушения защитного слоя бетона. В отличие от этого в агрессивной газовой среде на первое место выступают процессы коррозии арматуры, которые определяют скорость развития коррозии всей конструкции.

Биологическая коррозия. Среди различных типов коррозии строительных материалов и конструкций особое место занимает биологическая коррозия – разрушения, вызванные микробиологическими воздействиями. Сильнее всего разрушают цементный камень динитрифицирующие бактерии. Значительно понижают прочность многих минеральных материалов анаэробные азотнофиксирующие, уролитические и другие бактерии.

В результате жизнедеятельности динитрифицирующих бактерий образуется серная кислота. Анаэробные азотфиксирующие бактерии образуют масляную кислоту. Агрессивное воздействие этих кислот на цементный бетон рассмотрено выше.

Уролитические бактерии действуют в основном на мочевины, содержащуюся в сточных водах, гидролизую ее. При этом выделяются аммиак и угольная кислота, которые могут взаимодействовать с минеральными строительными материалами образуя легкорастворимые соли.

Степень активности микроорганизмов, вызывающих коррозию минеральных материалов, зависит от условий внешней среды: температуры, аэрации, pH, наличия растворенных солей в воде и почве и др.

Особенности процессов коррозии бетона и железобетона

Как известно, бетон представляет собой твердую композицию, образующуюся в результате сложных физико-химических процессов гидратации компонентов цемента и минеральных заполнителей различной степени дисперсности.

Профессор Москвин В.М. впервые предложил классифицировать коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах под действием *жидких* агрессивных сред по основным признакам, как *коррозию I, II и III вида*.

В соответствии с этой классификацией, к *коррозии I вида* относят процессы, протекающие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью. Некоторые составляющие цементного камня растворяются в воде и уносятся при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

Процессы, которые называют *коррозией II вида*, развиваются в бетоне под действием вод, содержащих вещества, вступающие в химические реакции с цементным камнем. Образующиеся при этом продукты реакций либо легко растворимы и уносятся водой, либо выделяются на месте реакции в виде аморфных масс, не обладающих вяжущими свойствами. К этой группе могут быть отнесены, например, процессы коррозии, связанные с воздействием на бетон различных кислот и солей.

Под *коррозией III вида* понимаются процессы, вызванные обменными реакциями агрессивной среды с составляющими цементного камня, дающими продукты, которые, кристаллизуясь в порах и капиллярах, разрушают его структуру.

Очевидно, что в реальных условиях эксплуатации на бетонные конструкции одновременно воздействуют различные агрессивные факторы, вызывающие, в различной степени, коррозию всех указанных видов. Как правило, наиболее интенсивно идут процессы, вызывающие коррозию II вида.

Установлено, что в зависимости от состава и структуры бетона, вида конструкций, характера и величины рабочих нагрузок и условий эксплуатации основное разрушающее действие на бетон оказывают *сульфатная коррозия; коррозия выщелачиванием; общекислотная коррозия, включая и уголекислотную; магниезиальная коррозия; коррозия за счет подсоса и кристаллизации солей; биологическая коррозия; многократное попеременное замораживание и оттаивание воды в порах бетона; коррозия под действием органических соединений; усадка и набухание цементного камня при изменении влажности; химическое воздействие различных агрессивных газов; различные механические воздействия (истирающее действие движущейся воды, шлама и т.п.); осмотическое давление на пленки гелей*.

Коррозия арматуры в бетоне. Основные факторы, влияющие на коррозию металлов, в том числе и арматуры железобетона, рассмотрены в предыдущем разделе. Однако следует отметить явление защитного действия бетона по отношению к арматуре, которое выражается в способности цементного камня пассивировать сталь.

Отсутствие коррозии стали в железобетоне объясняется её пассивностью в щелочной среде. Если же поверхность арматуры остается активной (или пассивируется частично) при изготовлении конструкции (либо в процессе ее эксплуатации), то будет иметь место коррозия арматуры.

Для сохранения пассивного состояния арматурной стали в железобетоне необходим ее постоянный контакт с поровой жидкостью, имеющей высокую щелочность. В обычном плотном бетоне нормального твердения, приготовленном на портландцементе, существует

значительный запас гидроксида кальция, обеспечивающего щелочную среду. Однако, если цемент содержит определенные активные гидравлические добавки, то значительная часть гидроксида кальция может ими связываться. Это связывание интенсифицируется при тепловой обработке бетона, что приводит к существенному снижению щелочности поровой жидкости.

В связи с этим, следует отметить, что того существуют бетоны, которые, сами по себе, не могут обеспечить сохранность арматуры по рассмотренному механизму, так как имеют пониженное значение щелочности поровой жидкости. К ним относятся цементные или силикатные бетоны автоклавного твердения, бетоны на гипсоцементно-пуццолановом вяжущем. Сохранность арматуры в таких бетонах обеспечивается нанесением на арматуру специальных защитных покрытий: цементно-битумных, цементно-полистирольных, цементно-латексных и др.

Коррозия каменных и керамических материалов

Физико-химические свойства природных каменных материалов определяются свойствами горных пород (изверженных, осадочных и метаморфических), из которых они получены.

Изверженные кристаллические и стекловидно-аморфные породы имеют хорошую кислотостойкость, достаточную стойкость к действию щелочей, а также высокую морозостойкость. Они широко применяются в строительстве зданий и сооружений, в особенности при устройстве фундаментов, стен, перекрытий и других конструкций.

Осадочные породы также широко используются в строительстве, но они не отличаются высокой коррозионной стойкостью (кроме песка и гравия, сохранивших свойства первичных пород и обладающих высокой кислотостойкостью и достаточной щелочестойкостью).

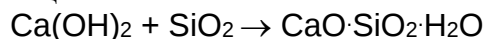
Из метаморфических пород наиболее распространены в строительстве песчаники, кварциты и мрамор. Они обладают примерно такими же химическими свойствами, как и те породы, из которых они образовались. Коррозионная стойкость песчаников зависит главным образом от характера природного цемента, связывающего песчаный, в основном, кварцевый скелет этого материала (например, известковые песчаники – кислотостойки и достаточно щелочестойки, а железистые песчаники высокой коррозионной стойкостью не отличаются).

Морозостойкость, водостойкость и устойчивость к действию солевых растворов у песчаников зависит от их пористости и природы цементирующих веществ. При чередовании смачивания и высыхания стойкость песчаников при замерзании заметно снижается, особенно, если в них присутствуют глинистые примеси.

Кварциты (разновидность песчаников) состоят из зерен кварца, сцементированных кремнистым цементом или без цементации (кристаллические кварциты) – обладают высокой кислотостойкостью и стойкостью к действию щелочей.

Мрамор – разновидность известняков и доломитов с зернами CaCO_3 или $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, скрепленных непосредственным сцеплением кристаллов. Он широко применяется в виде полированных плит, блоков, плитки и др. в качестве облицовочно-декоративного материала. Однако мрамор, особенно на неполированных поверхностях, не обладает высокой коррозионной стойкостью и разрушается, если в воздухе имеются сернистые газы (SO_2 , SO_3).

Силикатный кирпич и другие силикатные изделия. Силикатный кирпич изготавливается из смеси кварцевого песка, содержащего не менее 90% SiO_2 , и быстрогасящейся извести. После автоклавной обработки извести и кремнезема песка кирпич отвердевает, превращаясь в гидросиликат кальция по реакции:



Присутствие в силикатном кирпиче оксида кальция (извести) делает его коррозионно нестойким даже против слабых водных растворов минеральных и органических кислот (особенно при повышенной влажности). Силикатный кирпич нельзя эксплуатировать и при повышенных температурах т.к. при 600°C и более в нем значительно расширяется оксид кремния, что приводит к разрушению кирпича.

Кроме силикатного кирпича, в строительстве широко применяются другие силикатные изделия – стеновые блоки, облицовочные плиты, ступени и др. Несмотря на особенности технологии производства отдельных изделий и разную их прочность, физико-химические и коррозионные свойства этих материалов такие же, как у обычного силикатного кирпича.

Керамические материалы. Большинство керамических материалов, особенно плотные, имеют хорошую коррозионную стойкость к кислотам и удовлетворительную – к раствором щелочей. Однако обыкновенный глиняный кирпич, состоящий в основном из кремнезема и глинозема, не стоек против действия водных растворов щелочей, а также растворов минеральных и органических кислот, образующих с глиноземом легкорастворимые, вымываемые соли.

Естественно, что независимо от химических процессов, увлажнение кирпича само по себе снижает его прочность и морозостойкость. Поэтому химическая и физическая коррозия поражает прежде всего места, подверженные систематическому увлажнению: фундаменты, стены влажных помещений.

Керамические плитки благодаря высокому содержанию алюмоиосиликатов стойки к действию большинства органических и минеральных кислот (кроме плавиковой). Их устойчивость к действию растворов щелочей зависит от состава и плотности плитки.

ТЕМА № 12. ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПОЛИМЕРОВ)

Основные определения

Полимеры – это природные и синтетические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединенных между собой химическими связями в длинные линейные или разветвленные цепи.

Составное звено – группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера.

Повторяющееся составное звено – составное звено, которое многократно повторяется.

Концевые группы – группы на концах полимерной цепи.

Макромолекула – молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп.

Мономеры – вещества, из которых образуются полимер.

Мономерное звено – это повторяющееся составное звено, имеющее тот же состав, что и мономер, использованный для получения полимера.

Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру происходит в результате роста повторяющихся звеньев. Комплекс свойств полимера остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев. Молекулярная масса большинства полимеров больше 5000. Промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами занимают олигомеры.

Олигомером называется вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомеров изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Молекулярная масса олигомеров лежит в пределах 500 - 5000.

Сополимер – полимер, образованный мономерами двух и более типов.

Полимеризация – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер.

Олигомеризация – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в олигомер.

Функциональная группа – часть молекулы, определяющая принадлежность вещества к тому или иному классу соединений и имеющая характерную реакционную способность.

Реакционный центр – активная часть макромолекулы, непосредственно участвующая в химическом взаимодействии.

Численные характеристики

Степенью полимеризации (n) полимера называют число повторяющихся элементарных составных звеньев полимерной цепи. Для большинства синтетических полимеров степень полимеризации находится в пределах 10^2 - 10^4 , для природных полимеров эта величина существенно больше.

Произведение степени полимеризации на молекулярную массу повторяющегося составного звена (M_0) есть молекулярная масса полимера (M):

$$M = nM_0$$

Химические реакции в процессе синтеза полимеров носят вероятностный характер. По этой причине практически невозможно получить макромолекулы одинаковой длины. Эта неоднородность полимерных макромолекул по размерам получила название полидисперсности. По этой причине численные характеристики полимеров усредняются по какому либо параметру и носят статистический характер.

Среднемассовая молекулярная масса (M_w) вычисляется из соотношения:

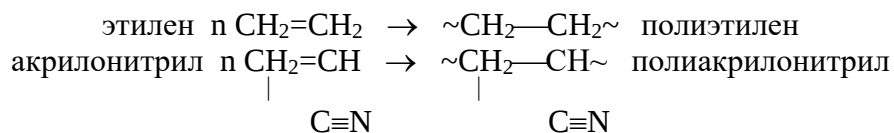
$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum f_i M_i$$

Среднемассовая молекулярная масса — это средняя статистическая величина, определяемая массовыми долями молекул каждого размера. Более тяжелые макромолекулы входят в сумму с большим статистическим весом. Для полидисперсных систем $M_n < M_w$.

Номенклатура

На сегодняшний день существуют две различные номенклатуры высокомолекулярных соединений: *рациональная* (исторически сложившаяся) и *систематическая* (рекомендованная ИЮПАК — Международным союзом по теоретической и прикладной химии). На практике для наименования полимера чаще применяют более простую рациональную номенклатуру. Рассмотрим ее основные положения.

Для полимеризационных полимеров название образуется от названия исходного мономера с приставкой **поли-**:



Для поликонденсационных полимеров названия основываются на химическом строении повторяющегося составного звена. Название полимера состоит из приставки **поли-** и названия структурной повторяющейся группы, определяющей собой класс полимера (сложный эфир, амид и т.д.)

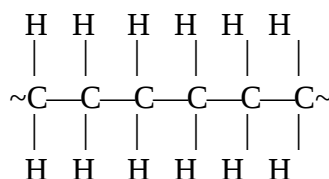
Классификация полимеров

Существует несколько признаков, положенных в основу классификации полимеров.

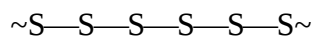
I. По происхождению полимеры подразделяют на *природные* (входящие в состав животных или растительных организмов), *искусственные* (получаемые модификацией природных) и *синтетические* (получаемые из низкомолекулярных веществ (мономеров)). К природным полимерам относятся белки, целлюлоза, хитин, натуральный каучук, крахмал, нуклеиновые кислоты и др.; к искусственным полимерам относятся многочисленные производные целлюлозы — ацетаты, нитраты и др.; к синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды, силиконы и многие другие.

II. По строению основной цепи макромолекулы полимеры подразделяются на две группы:

1. *Гомоцепные полимеры.* Содержат в основной цепи макромолекулы только атомы одного вида. В случае, когда цепь образована только атомами углерода полимеры называются *карбоцепными*.

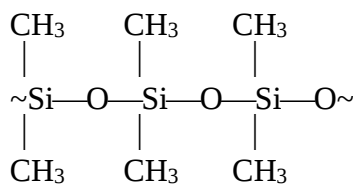


Полиэтилен

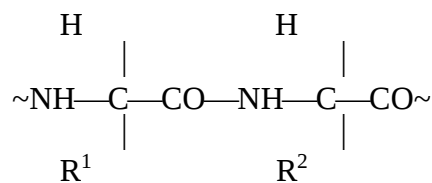


Полимерная сера

2. *Гетероцепные полимеры.* Содержат в основной цепи атомы нескольких элементов (углерод, кислород, азот, сера, кремний и др.):



Полидиметилсилоксан



Полипептид

III. По химической природе составного повторяющегося звена полимеры подразделяются на несколько групп. К наиболее многочисленным относятся:

Полиолефины – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей атомы водорода или алкильные группы (*полиэтилен, полипропилен, полибутен-1* и др.).

Галогенсодержащие полианы – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей помимо атомов водорода атомы галогенов (*поливинилхлорид, политетрафторэтилен* и др.).

Полиэфиры – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы $-\text{CO}-\text{O}-$ (*полибутилентерефталат, поли-β-гидроксibuтират* и др.).

Полиамиды – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи амидные группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ (*полигексаметиленсебацинамид, поликапроамид* и др.).

IV. По строению макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными либо сшитыми (сетчатыми).

Линейные полимеры характеризуются плотной упаковкой и поэтому имеют высокую плотность, прочность на разрыв и температуру плавления (например, *полиэтилен высокой плотности, полиоксиметилен* и др.).

Разветвленные полимеры характеризуются рыхлой упаковкой и поэтому имеют меньшую прочность на разрыв и более низкие температуры плавления, чем линейные полимеры (например, *полиэтилен низкой плотности* и др.).

Сшитые или сетчатые полимеры образуются в результате соединения линейных или разветвленных макромолекул поперечными химическими связями с формированием пространственной трехмерной сетки и представляют собой фактически одну большую макромолекулу. Эти полимеры характеризуются высокими твердостью, жесткостью и хрупкостью (например *отвержденные фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы* и др.).

V. По методу получения полимеры делятся на *полимеризационные* (получаемые в результате реакции полимеризации) и *поликонденсационные* (получаемые реакцией поликонденсации). К полимеризационным полимерам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др. К поликонденсационным относятся полиамиды, полиэфиры, поликарбонаты и др.

Материалы, получаемые на основе полимеров также относят к различным классам:

- пластические массы;
- эластомеры или каучуки;
- волокна.

Пластические массы (пластики, пластмассы) – материалы, основой которых являются высокомолекулярные соединения, которым можно придать необходимую форму при

воздействии температуры и (или) давления. В зависимости от поведения при нагревании пластмассы делят на термопласты и реактопласты.

Термопласты (термопластические пластмассы) размягчаются при нагревании и в горячем состоянии формуются в изделия, а при охлаждении затвердевают и сохраняют заданную форму; причем цикл нагревания/охлаждения можно повторять многократно. Макромолекулы термопластов преимущественно линейные, иногда с небольшим разветвлением цепей, поэтому почти полностью отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. К термопластам относятся *полиолефины, поливинилхлорид, линейные полиуретаны, полиоксиметилен и др.*

Реактопласты (термореактивные полимеры) размягчаются при нагревании и способны при этом необратимо переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, вследствие химических реакций, протекающих под влиянием высокой температуры или катализаторов. Реактопласты, как правило, являются сетчатыми полимерами. К ним относятся *отвержденные эпоксидные смолы, полиэфирные смолы и др.*

Эластомеры – материалы на основе высокомолекулярных соединений обладающие высокоэластическими свойствами, т.е. способные к большим по величине обратимым деформациям. Примером эластомеров являются натуральные и синтетические каучуки: *полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен и др.*

Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений

Значительная молекулярная масса и цепное строение макромолекул приводит к следующим отличиям в свойствах полимеров от обычных низкомолекулярных соединений:

Высокомолекулярные соединения могут существовать только в конденсированной фазе (твердое или жидкое агрегатное состояние). Переход в газообразное состояние без разрушения молекул полимера невозможен.

Цепное строение макромолекул приводит к сильному сцеплению между ними, благодаря чему полимеры приобретают пленко- и волокнообразующие свойства.

Растворы полимеров обладают высокой вязкостью, вследствие больших размеров макромолекул. Растворение полимеров происходит с очень низкой скоростью. Стадии полного растворения предшествует стадия набухания (одностороннего поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара объемом полимера). Сшитые полимеры с трехмерной структурой неспособны к полному растворению без разрушения химических связей между макромолекулами. Растворы полимеров значительно отклоняются от идеальности, для них не выполняются законы Рауля и Вант-Гоффа.

Гибкость макромолекул и их цепное строение обуславливают эластичность полимеров, т.е. способность полимеров к обратимым деформациям под действием небольших нагрузок.

Структура полимеров приводит к значительному отличию в скорости и полноте протекания химических реакций от аналогичных с участием низкомолекулярных веществ. Практически всегда протекают побочные химические реакции. Свойства высокомолекулярных соединений могут значительно изменяться под воздействием небольших количеств других химических соединений (сера в реакциях вулканизации, озон в реакциях деструкции, кислоты в реакции гидролиза и т.д.).

ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

для студентов специальностей

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов);

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис).

№	Тема работы
1	Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам.
2	Основные классы неорганических соединений.
3	Определение эквивалентной массы цинка по объему вытесняемого водорода.
4	Химическая термодинамика
5	Химическая кинетика и равновесие
6	Приготовление растворов с заданной массовой долей растворенного вещества и заданной молярной концентрацией.
7	Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией эквивалентов (нормальной концентрацией). Определение концентрации полученного раствора методом титрования.
8	Гидролиз солей. Способы измерения и расчета pH и pOH водных растворов солей различных типов.
9	Комплексные соединения и двойные соли.
10	Окислительно-восстановительные реакции.
11	Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.
12	Электролиз водных растворов электролитов.
13	Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.
14	Химия кальция и кремния
15	Коррозия минеральных материалов
16	Химия металлов
17	Коллоквиум (решение типовых задач)

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

для студентов специальностей

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения);

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства).

№	Тема работы
1	Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам.
2	Химическая стехиометрия.
3	Химическая термодинамика.
4	Химическая кинетика и равновесие.
5	Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией эквивалентов (нормальной концентрацией). Определение концентрации полученного раствора методом титрования.
6	Ионные равновесия в растворах. Гидролиз солей. Способы измерения и расчета рН и рОН водных растворов солей различных типов.
7	Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.
8	Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа с мерной посудой и аппаратом Киппа

При проведении лабораторных работ используется химическая посуда, изготовленная из специальных сортов стекла. Данная посуда выдерживает воздействие химических реагентов, колебания температуры. Чтобы правильно измерить требуемый объем реагентов, необходимо уметь правильно обращаться с мерной посудой.

Мерные цилиндры. Служат для отмеривания с небольшой точностью объемов жидкости. Они представляют собой толстостенные градуированные стеклянные цилиндры с широкой podstawкой для их устойчивости (рисунок 1, а). Мерные цилиндры бывают различной емкости – от 10 мл до 2 л. Объем при градуировке цилиндров, как правило, указывается в миллилитрах.



а – общий вид; б – измерение уровня жидкости по нижнему краю мениска (для жидкостей, смачивающих стекло)

Рисунок 1 – Мерный цилиндр

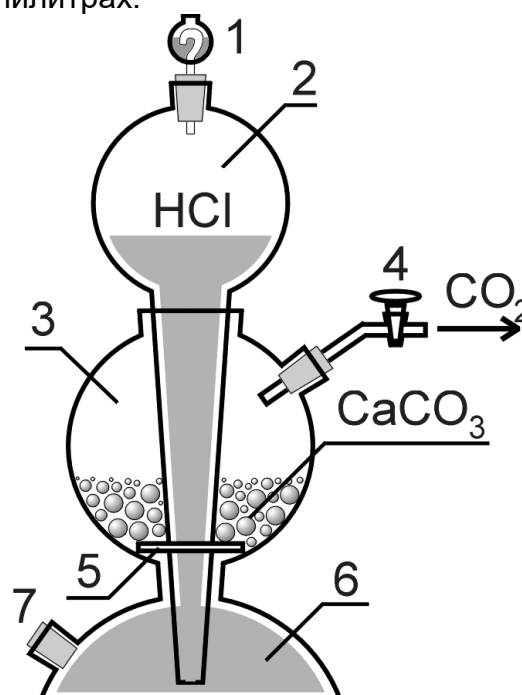


Рисунок 2 – Аппарат Киппа

Правила работы. Необходимо наполнить цилиндр жидкостью до объема немного меньше требуемого. Затем, добавляя жидкость по каплям, довести объем до необходимого уровня.

В случае прозрачной жидкости уровень следует отмеривать по *нижнему* краю мениска, глядя на цилиндр сбоку на уровне мениска (рисунок 1, б).

Аппарат Киппа. Для получения газов, имеющих малую растворимость в воде, в химических лабораториях широко используется аппарат (рис. 2), изобретенный в 1853 г. голландским химиком и аптекарем Петером Якобом Киппом и названный в его честь аппаратом Киппа.

При получении углекислого газа в колбу-реактор (3), вынув верхнюю воронку (2), загружают кусочки мрамора (CaCO_3). После этого верхнюю воронку ставят обратно на место и заливают через нее соляную кислоту (HCl). В нижнюю часть колбы-реактора вставлен пористый вкладыш (5), который предотвращает попадание мрамора в нижний резервуар (6). Кран (4) служит для выпуска образующегося углекислого газа (CO_2). Пробка (7) необходима для слива отработанной кислоты, а

предохранительный сосуд (1) предотвращает выход углекислого газа и паров кислоты в атмосферу.

При открытом кране (4) соляная кислота под действием силы тяжести сливается из воронки (2) в резервуар (6), а оттуда через узкую часть аппарата поступает в колбу (3), где происходит реакция кислоты с мрамором и образуется углекислый газ.

Если кран (4) закрыть, то давлением выделяющегося углекислого газа соляная кислота будет вытеснена из колбы (3) обратно в резервуар (6), а оттуда частично и в воронку (2). Поскольку кислота после этого покидает зону реакции, то новые порции углекислого газа больше не образуются.

2. Техника безопасности

При выполнении лабораторных работ студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой доврачебной помощи.

1. Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ *Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

2. Токсические свойства соединений, используемых в лабораторных работах и меры неотложной помощи при поражении ими.

Соляная кислота (HCl). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

Серная кислота (H₂SO₄). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

☑ *Первая помощь.* При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором пищевой соды. В случае поражения глаз – обильно промыть водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь – обильное питье, вызвать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксид натрия (NaOH). При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза щелочи и ее растворов возникают сильные химические ожоги.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 2%-го раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза – немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени.

Хроматы и дихроматы. Хромат калия (K₂CrO₄). **Дихромат калия** (K₂Cr₂O₇). При попадании концентрированных растворов на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза вызывают химические ожоги. Помимо этого соединения хрома (VI)

обладают канцерогенным действием, поражают центральную нервную систему, оказывают повреждающее действие на репродуктивные органы.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить повязку с нейтральной мазью. При попадании растворов в глаза – немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени, закапать 30 % раствор альбумида.

Соединения свинца. Ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). **Нитрат свинца** ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Соединения свинца поражают репродуктивные органы, органы кроветворения, замещают кальций в костных тканях, угнетают центральную нервную систему. Их главная опасность состоит в том, что они способны накапливаться в организме, т.е. обладают кумулятивным эффектом.

☑ *Первая помощь.* При попадании вовнутрь организма необходимо немедленно принять вовнутрь 10 % водный раствор сульфата магния.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. Химическая стехиометрия

Задача 1. При растворении 10 г оксида двухвалентного металла в серной кислоте получено 30 г его сульфата. Определите, какой это металл, и рассчитайте его эквивалентную массу.

Решение. Эквивалентная масса сложного вещества равна сумме эквивалентных масс его составляющих. Поэтому эквивалентная масса оксида металла равна сумме эквивалентных масс металла и кислорода:

$$M_{\text{Э}}(\text{оксид}) = M_{\text{Э}}(\text{металл}) + M_{\text{Э}}(\text{кислород}).$$

Обозначим эквивалентную массу металла через x , эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль, тогда:

$$M_{\text{Э}}(\text{оксид}) = x + 8.$$

Эквивалентная масса сульфата металла равна сумме эквивалентных масс металла и кислотного остатка:

$$M_{\text{Э}}(\text{сульфат}) = M_{\text{Э}}(\text{металл}) + M_{\text{Э}}(\text{кислотный остаток}).$$

Эквивалентная масса кислотного остатка равна:

$$M_{\text{Э}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{M_r(\text{SO}_4^{2-})}{z(\text{H}^+)} = \frac{96}{2} = 48 \text{ г/моль}.$$

Тогда:

$$M_{\text{Э}}(\text{сульфат}) = x + 48.$$

Запишем закон эквивалентов применительно к данной реакции и подставим исходные данные в полученные выражения:

$$\frac{m(\text{оксид})}{M_{\text{Э}}(\text{оксид})} = \frac{m(\text{сульфат})}{M_{\text{Э}}(\text{сульфат})} \text{ или } \frac{10}{x+8} = \frac{30}{x+48}.$$

Решая полученное уравнение, получим значение эквивалентной массы металла:

$$M_{\text{Э}}(\text{металл}) = 12 \text{ г/моль}.$$

Поскольку металл двухвалентный, то его атомная масса равна

$$A_r = 2 \cdot 12 = 24.$$

С помощью периодической таблицы находим, что искомый элемент, имеющий относительную атомную массу 24, – *магний*.

Задача 2. Рассчитайте эквивалентную массу металла, если известно, что при растворении 5 г этого металла в кислоте выделяется 1 л водорода (н.у.). Определите, какой это металл.

Решение. Запишем закон эквивалентов применительно к данной реакции:

$$\frac{m(\text{металл})}{M_{\text{Э}}(\text{металл})} = \frac{V(\text{водород})}{V_{\text{Э}}(\text{водород})}.$$

Обозначим эквивалентную массу металла через x . Подставим в полученную формулу исходные данные, а также учтем, что эквивалентный объем водорода равен 11.2 л/моль:

$$\frac{5}{x} = \frac{1}{11.2}.$$

Решая полученное уравнение, получим значение эквивалентной массы этого металла:

$$M_{\text{Э}}(\text{металл}) = 56 \text{ г/моль}.$$

Валентность металла неизвестна, поэтому решение задачи нужно искать методом подбора. Валентность может принимать только целые положительные значения от 1 до 8, однако при проверке мы ограничимся только значениями 1, 2, 3, 4. (Если допустить, что металл имеет валентность 5, то его относительная атомная масса была бы $56 \cdot 5 = 280$, что больше, чем у всех известных элементов Периодической таблицы.)

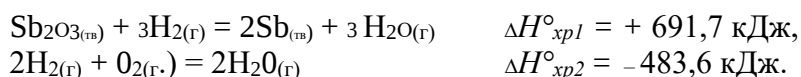
Результат подбора оформим в виде таблицы:

Валентность	1	2	3	4
Атомная масса	$56 \cdot 1 = \mathbf{56}$	$56 \cdot 2 = \mathbf{112}$	$56 \cdot 3 = \mathbf{168}$	$56 \cdot 4 = \mathbf{224}$
Элемент	Fe	Cd	—	—

Элементов, имеющих относительную атомную массу 168 и 224, в Периодической таблице нет. Железо также не может быть искомым металлом, поскольку его валентность никогда не бывает равной 1. Валентность же кадмия во всех соединениях равна 2. Кроме того, кадмий в электрохимическом ряду напряжений стоит до водорода и легко растворяется в кислотах с выделением водорода. Поэтому искомым металл – *кадмий*.

2. Химическая термодинамика

Задача 1. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида сурьмы (III) ($\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$) на основании следующих данных:



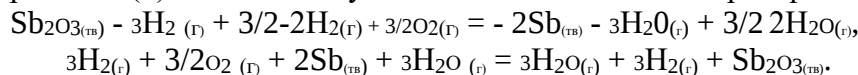
Решение: Согласно уравнению стандартная энтальпия образования $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$ будет равна тепловому эффекту реакции:



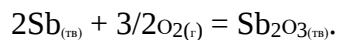
В соответствии с законом Гесса термохимические уравнения можно суммировать, вычитать и умножать на постоянное число как алгебраические. То есть, необходимо таким образом скомбинировать уравнения реакций (1) и (2), чтобы после приведения подобных членов в итоге осталось необходимое уравнение (3).

В уравнении (1) принимают участие $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв})$ и $\text{Sb}(\text{тв})$, однако, в отличие от реакции (3) оксид сурьмы (III) является исходным веществом, а сурьма - продуктом реакции. Поэтому уравнение (1) нужно умножить на -1. В реакции (2), согласно уравнению, принимает участие

1 моль кислорода, но поскольку в реакции (3) требуется 3/2 моль кислорода, то уравнение реакции (2) необходимо умножить на 3/2. Сложим преобразованные уравнения (1) и (2):



Приведем подобные члены:

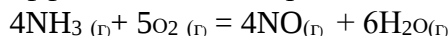


Поскольку после всех преобразований в итоге получилось уравнение (3), можно записать:

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{тв})}) = \Delta H^\circ_{\text{кр3}} = -\Delta H_{\text{кр1}} + 3/2 \Delta H^\circ_{\text{кр2}}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{тв})}) = -691,7 + 3/2(-483,6) = -1417,1 \text{ кДж}$$

Задача 2. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции:



по стандартным энтальпиям образования веществ.

Решение: Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции определяется по формуле:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ x.p.}} = \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298} \text{ продуктов реакции}) - \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298} \text{ исходных веществ})$$

где n - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение. Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ x.p.}} = (4\Delta_f H^\circ_{298} (\text{NO}(\text{г})) + 6\Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) -$$

$$- (4\Delta_f H^\circ_{298} (\text{NH}_3(\text{г})) - 5\Delta_f H^\circ_{298} (\text{O}_2(\text{г})).$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простых веществ равна 0, то

$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{O}_2(\text{г})) = 0$, тогда:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ x.p.}} = (4\Delta_f H^\circ_{298} (\text{NO}(\text{г})) + 6\Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - (4\Delta_f H^\circ_{298} (\text{NH}_3(\text{г})))$$

Стандартные энтальпии образования сложных веществ найдем в таблице и подставим в полученную формулу:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ x.p.}} = 4 \text{ моль} \cdot 90,3 \text{ кДж/моль} + 6 \text{ моль} \cdot (-241,8) \text{ кДж/моль} -$$

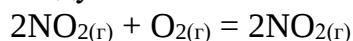
$$- 4 \text{ моль} \cdot (-46,0) \text{ кДж/моль} = -905,6 \text{ кДж}.$$

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H^\circ_{298}$) имеет размерность **кДж/моль**.

Изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H^\circ_{298 \text{ x.p.}}$) имеет размерность **кДж**

3. Химическая кинетика

Пример 1. Как изменится скорость реакции окисления оксида азота (II) кислородом воздуха:



при увеличении концентрации оксида азота (II) в 3 раза? При увеличении давления в системе в 2 раза?

Решение:

1) Определим изменение скорости реакции при увеличении концентрации оксида азота (II). Для этого согласно закону действующих масс запишем кинетическое уравнение данной реакции для исходных концентраций:

$$V_{\text{исх}} = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Обозначим исходную концентрацию оксида азота (II) как $[\text{NO}]$, тогда концентрация оксида азота (II) после увеличения в 3 раза будет $3[\text{NO}]$, а кинетическое уравнение для скорости реакции примет вид:

$$V_{\text{исх}} = k (3[\text{NO}])^2 [\text{O}_2] = 9k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = 9 \cdot V_{\text{исх}}$$

Т.е. скорость реакции при увеличении концентрации оксида азота в 3 раза увеличится в 9 раз.

2) Определим изменение скорости реакции при увеличении давления в системе в 2 раза. Поскольку реагирующие вещества - газы, кинетическое уравнение для исходных концентраций можно записать через парциальные давления компонентов:

$$V_{\text{исх}} = k_p (p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{O}_2}.$$

Обозначим исходные парциальные давления оксида азота (II) и кислорода как p_{NO} и p_{O_2} . Поскольку повышение общего давления в системе в 2 раза равносильно повышению парциального давления каждого компонента в 2 раза, парциальные давления оксида азота (II) и кислорода после повышения давления можно обозначить как $2p_{\text{NO}}$ и $2p_{\text{O}_2}$, тогда:

$$V_{\text{кон}} = k_p (2 p_{\text{NO}})^2 \cdot (2 p_{\text{O}_2}) = 8 k_p (p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{O}_2} = 8 V_{\text{исх}}$$

Т.е. скорость реакции при увеличении давления в системе в 2 раза увеличится в 8 раз.

Пример 2. Рассчитайте, как изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на 40°C , если тепловой коэффициент равен 3.2?

Решение:

Для решения задачи воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

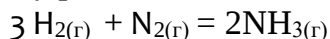
$$(V_2 / V_1) = \gamma^{(t_2 - t_1 / 10)}$$

Поскольку температура увеличилась на 40°C , то $t_2 - t_1 = 40$, тогда:

$$(V_2 / V_1) = 3.2^{(40/10)} = 3.2^4 = 104.8576 \approx 105.$$

Т.е. при повышении температуры на 40°C скорость реакции увеличивается в 105 раз.

Пример 3. Рассчитайте, константу равновесия химической реакции:



если исходная концентрация водорода составляет 7 моль/л, а равновесные концентрации азота и аммиака составляют 2.5 моль/л и 4 моль/л соответственно.

Решение:

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции:

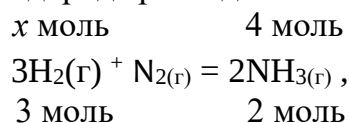
$$K = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{H}_2]^3 [\text{N}_2])$$

Для нахождения K в данное уравнение необходимо подставить значения равновесных концентраций всех компонентов, однако равновесная концентрация водорода неизвестна. Поэтому необходимо найти ее значение:

Представим все имеющиеся данные в виде таблицы:

Концентрация	Вещество		
	Водород H_2	Азот N_2	Аммиак NH_3
Исходная (в начале реакции)	7		-
Расходовалось в результате реакции	(рассчитали из пропорции)		-
Равновесная момент равновесия)	-6=1	2.5	4

Поскольку аммиак образуется только в результате взаимодействия водорода и азота, зная равновесную концентрацию NH_3 по уравнению реакции можно рассчитать, сколько водорода расходовалось на его образование:



Отсюда:

$$x = (3 \cdot 4) / 2 = 6 \text{ моль.}$$

Таким образом, в ходе реакции расходовалось 6 моль/л водорода.

Поскольку исходная концентрация водорода равна 7 моль/л из которых 6 моль/л прореагировало, то в системе остался 1 моль/л водорода. Это и будет равновесная концентрация этого газа.

Подставим значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия:

$$K = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]) = 4^2 / (1^3 \cdot 2,5) = 6,4$$

Константа равновесия реакции равна 6,4.

4. Растворы

Пример 1. Рассчитайте массу сульфата калия и объем воды необходимый для приготовления 50 грамм 5% раствора.

Решение: 1. Определим массу соли. В 100 граммах раствора содержится 5 грамм соли, а в 50 граммах - x грамм. Отсюда $x = (50 \cdot 5) / 100 = 2,5 \text{ г.}$

2. Определим объем воды. Масса воды в растворе равна:

$$m_{\text{р-ля}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{р. в-ва}} = 50 - 2,5 = 47,5 \text{ г.}$$

Необходимый объем воды равен:

$$V = m / \rho = 47,5 \text{ г} : 1 \text{ г/мл} = 47,5 \text{ мл.}$$

Пример 2. Рассчитайте объем 12% раствора фосфорной кислоты, плотностью 1.065 г/мл, необходимый для приготовления 100 мл 0.5н раствора этого вещества.

Решение: 1. Определим массу чистой кислоты, содержащейся в приготавливаемом растворе. Число эквивалентов фосфорной кислоты ($n_{\text{э.р.в-ва}}$) в получаемом растворе находим по формуле:

$$n_{\text{э.р.в-ва}} = C_n V_{\text{р-ра}} = 0,5 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,05 \text{ моль-экв.}$$

Рассчитаем молярную массу кислоты:

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

Поскольку фосфорная кислота трехосновная (в ней 3 атома водорода), то ее эквивалентная масса составляет:

$$\mathcal{M}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M / 3 = 98 / 3 = 32,7 \text{ г/моль экв.}$$

Таким образом, масса чистой фосфорной кислоты равна:

$$m = n_{\text{э}} \mathcal{M}_m$$

$$m = 0,05 \text{ моль-экв} \cdot 32,7 \text{ г/моль-экв} = 1,635 \text{ г.}$$

2. Определим массу исходного раствора. В 100 граммах исходного раствора содержится 12 грамм чистой кислоты, в x граммах раствора - 1.64 грамм кислоты. Отсюда: $x = (100 \cdot 1,64) / 12 = 13,7 \text{ г.}$

Зная массу исходного раствора, определим требуемый объем: $V = m / \rho = 13.7 \text{ г} : 1.065 \text{ г/мл} = 12.9 \text{ мл}$.

Пример 3. Рассчитайте молярную и моляльную концентрацию, массовую и молярную долю 9н раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1.150 г/см^3 .

Решение: 1. Определим молярную концентрацию. В 1 литре данного раствора содержится 9 эквивалентов фосфорной кислоты. Эквивалент H_3PO_4 составляет $1/3$ моля ($\text{Э} = 1/\text{основность кислоты}$). Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{cc} 1 \text{ эквивалент} & 1/3 \text{ моля} \\ 9 \text{ эквивалентов} & x \text{ молей} \end{array}$$

Отсюда $x = 3$ моля, т.е. $C_m = 3 \text{ моль/л}$.

2. Определим массовую долю.

Найдем молярную массу кислоты: $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

Найдем массу 1 литра раствора: $m_{\text{р.ра}} = V \cdot \rho = 1.150 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1150 \text{ г}$.

Масса чистой кислоты в 1 литре раствора равна:

$m_{\text{р.в-ва}} = C_m \cdot M = 98 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 294 \text{ г/л}$. Составляем пропорцию:

В 1150 г раствора содержится 294 г чистой кислоты, в 100 г раствора — y грамм чистой кислоты. Отсюда $y = (100 \cdot 294) / 1150 = 25.6 \text{ г}$,

т.е. $C = 25.6 \%$.

3. Определим моляльную концентрацию раствора.

В 100 г раствора содержится 25.6 г чистой кислоты и $100 - 25.6 = 74.4 \text{ г}$ воды.

Составляем пропорцию:

На 74.4 г воды приходится 25.6 г чистой кислоты, на 1000 г воды — z грамм чистой кислоты. Отсюда $z = (1000 \cdot 25.6) / 74.4 = 344 \text{ г}$.

Найдем число молей кислоты, приходящихся на килограмм растворителя:

$$\begin{array}{l} n_{\text{р.в-ва}} = m / M = 344 \text{ г} : 98 \text{ г/моль} = 3.51 \text{ моль,} \\ \text{т.е. } C_m = 3.51 \text{ моль/кг.} \end{array}$$

4. Определим молярную долю фосфорной кислоты.

Найдем молярную массу воды: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

Найдем сколько молей воды составляют 1 кг:

$$n_{\text{р.-ля}} = m / M = 1000 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 55.56 \text{ моль}$$

Поскольку в 1 кг воды (55.56 молях) растворено 3.51 моль кислоты, найдем молярную долю кислоты:

$$N(\text{H}_3\text{PO}_4) = n_{\text{р.в-ва}} / (n_{\text{р.в-ва}} + n_{\text{р.-ля}}) = 3.51 / (3.51 + 55.6) = 0.059$$

5. Электрохимия. Химические источники тока

Задача. Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в 0.5М раствор хлорида цинка (ZnCl_2) и никелевого электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата никеля (NiSO_4). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

Решение: 1) Рассчитаем электродный потенциал цинкового электрода. При диссоциации 1 моль хлорида цинка образуется 1 моль ионов цинка (Zn^{2+}):



Поэтому концентрация ионов цинка равна концентрации хлорида цинка:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{ZnCl}_2] = 0.5\text{M}.$$

Запишем уравнение Нернста для металлического электрода:

Подставим в уравнение Нернста стандартный электродный потенциал цинка (см. справочн.таблицу) и концентрацию ионов цинка. Поскольку ион цинка - двухзарядный, то $n=2$.

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 + 0.059 \cdot 2 \cdot \lg(0.5) = -0.763 + 0.059 \cdot 2 \cdot (-0.3) = -0.772 \text{ B.}$$

2) Рассуждая аналогичным образом, рассчитаем потенциал никелевого электрода:

$$\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}, [\text{Ni}^{2+}] = [\text{NiSO}_4] = 0.01 \text{ M}, E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.234 + 0.059:2\lg(0.01) = -0.234 + 0.059:2(-2) = -0.293 \text{ B.}$$

3) Поскольку потенциал цинкового электрода меньше потенциала никелевого, то цинковый электрод в данном гальваническом элементе заряжен отрицательно и выполняет функцию анода. Никелевый электрод соответственно имеет положительный заряд и является катодом:

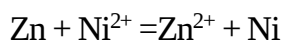
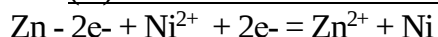
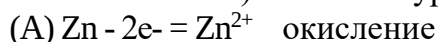
$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$$

— +

анод катод

ОКИСЛЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

4) В ходе работы гальванического элемента на аноде происходит окисление (растворение металлического цинка), а на катоде идет процесс восстановления (восстановление ионов никеля). Запишем уравнения электродных процессов:



Для записи суммарного уравнения токообразующей реакции мы воспользовались методом электродного баланса. Поскольку в полуреакции окисления атом цинка теряет два электрона, а в полуреакции восстановления ион никеля присоединяет тоже два электрона, для получения уравнения токообразующей реакции достаточно сложить правые и левые части уравнений полуреакций и привести подобные члены.

5) Составим схему данного гальванического элемента, начав ее запись от анода к катоду и обозначив границу раздела двумя вертикальными чертами:



6) Рассчитаем ЭДС. Для этого из потенциала катода вычтем потенциал анода:

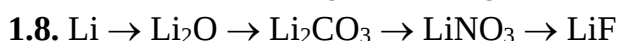
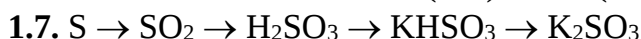
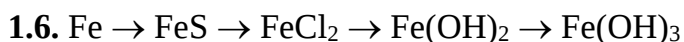
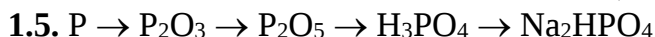
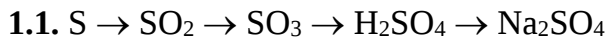
$$\Delta E = E_K - E_A = E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.293 - (-0.772) = 0.479 \text{ B.}$$

РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

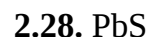
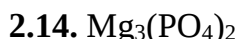
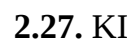
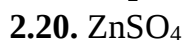
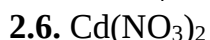
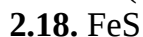
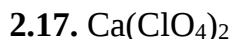
Контрольные задачи для текущей аттестации

Химическая стехиометрия

1. Запишите уравнения реакций, необходимых для осуществления следующих цепочек превращений. Назовите исходные вещества и продукты реакции.

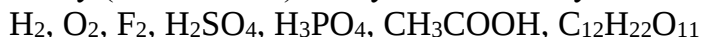


2. Назовите соли, формулы которых приведены ниже. Приведите возможные реакции получения данных солей.

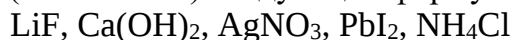


3. Определите массовую долю азота в следующих соединениях: N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 . Дайте названия этим веществам.

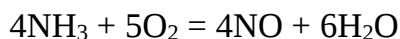
4. Рассчитайте массу (в а.е.м. и кг) следующих молекул



5. Рассчитайте массу (в а.е.м. и кг) следующих формульных единиц



6.1. Для реакции



заполните пропуски в соотношениях

а) молей: 4 моль + ... = ... + ...

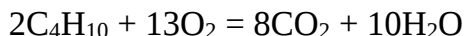
б) граммов: 68 г + ... = ... + ...

в) молекул: $24.08 \cdot 10^{23}$ + ... = ... + ...

г) атомов: $96.32 \cdot 10^{23}$ + ... = ... + ...

д) объемов: 89.6 л + ... = ... + ...

6.2. Для реакции



заполните пропуски в соотношениях

а) молей: 2 моль + ... = ... + ...

б) граммов: 116 г + ... = ... + ...

в) молекул: $12.04 \cdot 10^{23}$ + ... = ... + ...

г) атомов: $168.56 \cdot 10^{23}$ + ... = ... + ...

д) объемов: 44.8 л + ... = ... + ...

7. Молекулярная масса оксида элемента (IV) относится к молекулярной массе хлорида этого же элемента как 2:7. Определите атомную массу и название элемента.

8. Минерал изумруд содержит в масс. %: 5 Be, 10 Al, 31 Si, 54 O и примеси хрома, определяющие его зеленую окраску. Выведите простейшую формулу изумруда. Запишите формулу минерала в виде формул оксидов.

9. Какие из перечисленных ниже металлов имеют постоянное значение эквивалентной массы и почему?

Mg, Fe, Al, Na, Cr, Mn, Zn, Ba, Sn, Pb

10. Для каких из перечисленных ниже кислот значение эквивалентной и молярной масс одинаково и почему?

HCl, HNO₃, H₃AsO₄, H₂S, CH₃COOH, H₆TeO₆, HCN, HCNS, H₂Cr₂O₇, H₂SO₄

11. Для каких из перечисленных ниже оснований значение эквивалентной и молярной масс одинаково и почему?

NaOH, Ca(OH)₂, LiOH, RbOH, Al(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, CsOH

12. Из 16.6 г гидроксида некоторого металла, находящегося в третьей группе периодической системы, получено 30.1 г нитрата. Определите, какой это металл.

13. Из 30 г гидроксида некоторого металла получено 53,3 г сульфата этого же металла. Определите, какой это металл.

14. Из 34.0 г нитрата некоторого металла получено 28.7 г хлорида этого же металла, нерастворимого в воде. Определите, какой это металл.

15. Из 26 г карбоната некоторого металла получено 28,3 г хлорида этого же металла. Определите, какой это металл.

16. Из 20 г гидроксида некоторого металла получено 30 г хлорида этого же металла. Рассчитайте эквивалентную массу металла и определите, какой это металл.

17. При взаимодействии 10.40 г хлорида металла с серной кислотой получено 11.65 г сульфата этого же металла, нерастворимого в воде. Определите, какой это металл.

18. Металл образует оксид, в котором содержание этого металла составляет 52.0%. При растворении данного оксида в воде образуется сильная кислота. Определите, какую формулу имеет оксид.

19. Оксид металла содержит 12.46% кислорода. Определите эквивалентную массу металла, а также сам металл, если его валентность равна двум.

20. В результате окисления 14.00 г двухвалентного металла образовалось 16.55 г его оксида. Рассчитайте эквивалентную и атомную массы металла.

21. При сгорании 7 г металла образуется 11,5 г оксида металла. Определите, какой это металл.

22. В результате восстановления 4.0 г оксида двухвалентного металла образовалось 3.2 г чистого металла. Рассчитайте эквивалентную и атомную массы металла.

23. В результате окисления 10 г четырехвалентного элемента образовалось 20 г его оксида. Рассчитайте эквивалентную и атомную массы элемента.

24. Масса металла, полученного в результате восстановления 150 г его хлорида, оказалась в 3 раза меньше, чем масса исходной соли. Какой это металл, если его валентность в исходной соли равна трем?

25. Из одинакового количества металла можно получить либо 16.2 г оксида, либо 27.0 г хлорида. Определите эквивалентную и атомную массы металла, если его валентность равна двум.

26. Двухвалентный металл образует оксид, в котором на 3 массовые части металла приходится 2 массовые части кислорода. Рассчитайте эквивалентную и атомную массы металла и определите, какой это металл.

27. Элемент образует оксид, в котором содержание этого элемента равно содержанию кислорода. Рассчитайте эквивалентную массу элемента. О каком элементе идет речь, если известно, что его валентность в данном оксиде равна четырем?

28. Олово образует оксид с содержанием металла 88.15%. Определите эквивалентную массу олова в данной реакции. Чему равна валентность олова в данном соединении?

29. В результате окисления 50.0 г двухвалентного металла образовалось 62.5 г его оксида. Рассчитайте эквивалентную и атомную массы металла. Какой это металл?

30. Атомная и эквивалентная масса некоторого металла одинаковы во всех его соединениях. Какой это металл, если из 17.0 г его нитрата можно получить 14.3 г хлорида?

31. Некоторый металл образует два оксида. Эквивалентная масса одного оксида 67.50 г/моль, а второго 37.75 г/моль. Определите, какой это металл. Какую массу хлорида этого металла можно получить при растворении в соляной кислоте 13.5 г первого оксида?

32. На восстановление 25 г оксида двухвалентного металла потребовалось 7.5 л водорода (н.у.). Рассчитайте эквивалентные массы металла и его оксида. Определите, какой это металл.

33. При растворении 11 г металла в кислоте выделилось 4.48 л водорода (н.у.). Определите, какой это металл.

34. В результате реакции 15 г двухвалентного металла с кислотой выделяется 5,17 л водорода. Рассчитайте эквивалентную массу металла и определите, какой это металл.

35. Рассчитайте эквивалентную массу трехвалентного металла, если 0,2 г этого металла вытесняют из кислоты 0,248 дм³ водорода (н.у.). Определите, какой это металл.

36. В результате реакции 11,5 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 3,36 л водорода. Рассчитайте эквивалентную массу металла и определите, какой это металл.

37. На восстановление 2,8 г оксида металла израсходовано 1,85 дм³ водорода (н.у.). Рассчитайте эквивалентные массы оксида и металла. Определите, какой это металл.

38. При растворении 45 г металла в водном растворе щелочи выделилось 112 л водорода (н.у.). Определите, какой это металл.

39. Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определите, какой это металл, если 8,36 г окисляются 0,682 дм³ кислорода (н.у.).

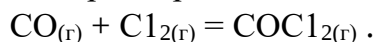
40. В какой массе фосфорной кислоты содержится столько же эквивалентов, сколько в 24.5 г серной кислоты?

41. Рассчитайте эквивалентную массу кислоты, если известно, что на нейтрализацию 5,56 г кислоты идет 4,52 г гидроксида натрия.

42. В какой массе NaOH содержится столько же эквивалентов, сколько в 37 г Ca(OH)₂?

Химическая кинетика

1. Фосген (COCl_2) является сильнейшим отравляющим веществом. Вместе с тем фосген широко используется для получения поликарбоната - конструкционного полимера, применяемого в автомобилестроении. Получают фосген взаимодействием оксида углерода (II) и хлора по реакции:



Рассчитайте, как изменится скорость данной реакции?

1.1. При увеличении концентрации хлора в 2 раза? При увеличении давления в системе в 3 раза?

1.2. При увеличении концентрации оксида углерода (II) в 3 раза? При уменьшении давления в системе в 3 раза?

1.3. При уменьшении концентрации хлора в 3 раза? При увеличении давления в системе в 4 раза?

1.4. При уменьшении концентрации оксида углерода (II) в 2 раза? При увеличении давления в системе в 2.5 раза?

1.5. При увеличении концентрации хлора в 1.5 раза? При уменьшении давления в системе в 2 раза?

2. В системе протекает следующая химическая реакция между газообразными веществами А и В:



Рассчитайте, как изменится скорость данной реакции

2.1. при увеличении концентрации вещества А в 3 раза? При увеличении давления в системе в 2 раза?

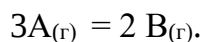
2.2. при уменьшении концентрации вещества В в 2 раза? При уменьшении давления в системе в 3 раза?

2.3. при уменьшении концентрации вещества А в 4 раза? При увеличении давления в системе в 3 раза?

2.4. при увеличении концентрации вещества В в 2 раза? При увеличении давления в системе в 1,5 раза?

2.5. при увеличении концентрации вещества А в 5 раз? При уменьшении давления в системе в 4 раза?

3. Каким образом необходимо изменить давление, чтобы скорость химической реакции:



3.1. увеличилась в 8 раз?

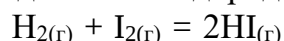
3.2. уменьшилась в 27 раз?

3.3. увеличилась в 125 раз?

3.4. уменьшилась в 64 раза?

3.5. увеличилась в 27 раз?

4. Химическая реакция взаимодействия водорода и йода протекает по уравнению:



Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость в тот момент, когда концентрация водорода уменьшится вдвое, если известно, что:

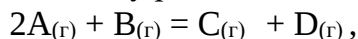
4.1. при данной температуре константа скорости составляет 0.14, а исходные концентрации водорода и йода равны соответственно 0.5 моль/л и 0.3 моль/л.

4.2. при данной температуре константа скорости составляет 0.15, а исходные концентрации водорода и йода равны соответственно 0.06 моль/л и 0.04 моль/л.

- 4.3.** при данной температуре константа скорости составляет 0.12, а исходные концентрации водорода и йода равны соответственно 1.5 моль/л и 0.9 моль/л.
- 4.4.** при данной температуре константа скорости составляет 0.14, а исходные концентрации водорода и йода равны соответственно 0.08 моль/л и 0.04 моль/л.
- 4.5.** при данной температуре константа скорости составляет 0.11, а исходные концентрации водорода и йода равны соответственно 0.3 моль/л и 0.7 моль/л.
- 5.** Химическая реакция идет согласно уравнению:
 $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$.
 Концентрации исходных веществ до начала реакции составляли $[\text{NO}] = 0.4$ моль/л и $[\text{Cl}_2] = 0.3$ моль/л. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с первоначальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота (II).
- 6.** Рассчитайте, как изменится скорость химической реакции
- 6.1.** при повышении температуры с 20°C до 80°C, если температурный коэффициент равен 2.5?
- 6.2.** при повышении температуры со 100°C до 130°C, если температурный коэффициент равен 5?
- 6.3.** при повышении температуры с 50°C до 90°C, если температурный коэффициент равен 3.2?
- 6.4.** при понижении температуры со 110°C до 60°C, если температурный коэффициент равен 3?
- 6.5.** при понижении температуры с 90°C до 10°C, если температурный коэффициент равен 4?
- 7.** Рассчитайте, на сколько градусов следует повысить температуру, чтобы увеличить скорость химической реакции в 100 раз,
- 7.1.** если температурный коэффициент реакции равен 1.5?
- 7.2.** если температурный коэффициент реакции равен 2?
- 7.3.** если температурный коэффициент реакции равен 3?
- 7.4.** если температурный коэффициент реакции равен 4?
- 7.5.** если температурный коэффициент реакции равен 5?
- 8.** Вычислите температурный коэффициент реакции, если известно, что при повышении температуры
- 8.1.** с 20°C до 60°C скорость увеличилась в 39.0625 раз.
- 8.2.** с 40°C до 60°C скорость увеличилась в 625 раз.
- 8.3.** со 100°C до 130°C скорость увеличилась в 17.576 раз.
- 8.4.** с 20°C до 50°C скорость увеличилась в 74.088 раз.
- 8.5.** с 90°C до 140°C скорость увеличилась в 256 раз.
- 9.** Запишите выражение для константы равновесия следующих химических реакций:
- 9.1.** $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$
- 9.2.** $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
- 9.3.** $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$
- 9.4.** $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$
- 9.5.** $\text{AsH}_{3(\text{г})} + 3\text{I}_{2(\text{г})} = \text{AsI}_{3(\text{тв})} + 3\text{HI}_{(\text{г})}$
- 10.** Рассчитайте, константу равновесия химической реакции:
 $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$

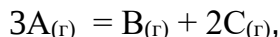
если исходная концентрация оксида серы (IV) составляет 7 моль/л, а равновесные концентрации кислорода и оксида серы (VI) составляют 2 моль/л и 3 моль/л соответственно.

11. Рассчитайте, константу равновесия химической реакции:



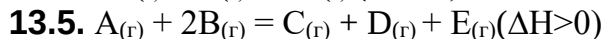
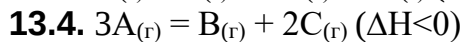
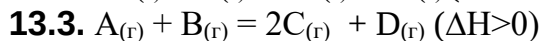
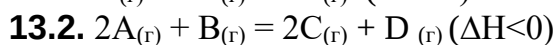
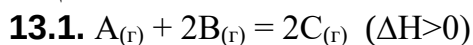
если исходная концентрация вещества А составляет 10 моль/л, исходная концентрация вещества В составляет 4 моль/л, и к моменту наступления равновесия прореагировала половина вещества В.

12. Рассчитайте, константу равновесия химической реакции:

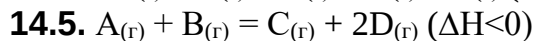
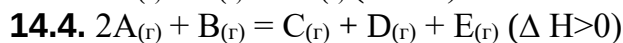
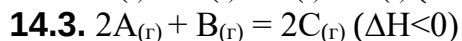
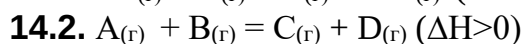
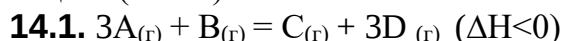


если исходная концентрация вещества А составляет 12 моль/л, а равновесная концентрация вещества В составляет 2 моль/л.

13. Каким образом сместить в сторону продуктов реакции равновесие химической реакции:



14. Каким образом сместить в сторону исходных веществ равновесие химической реакции: $(\Delta H > 0)$



15. В какую сторону сместится равновесие химической реакции:

15.1. $A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)} + 2D_{(r)} \quad (\Delta H < 0)$, при повышении давления? При повышении температуры? При понижении концентрации вещества А?

15.2. $A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)} \quad (\Delta H > 0)$, при повышении давления? При понижении температуры? При понижении концентрации вещества В?

15.3. $2A_{(r)} + B_{(r)} = 2C_{(r)} \quad (\Delta H > 0)$, при повышении давления? При повышении температуры? При понижении концентрации вещества А?

15.4. $2A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)} + D_{(r)} + E_{(r)} \quad (\Delta H < 0)$, при понижении давления? При понижении температуры? При повышении концентрации вещества Е?

15.5. $A_{(r)} + 2B_{(r)} = C_{(r)} + 2D_{(r)} \quad (\Delta H < 0)$, при повышении давления? При понижении температуры, при понижении концентрации вещества D?

Растворы

1.1. Растворимость бромиды аммония в воде при 20°C составляет 42.6 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 15 г этой соли.

1.2. Растворимость безводного хлорида железа (III) в воде при 25°C составляет 49.7 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 40 г этой соли.

1.3. Растворимость гидроксида калия в воде при 20°C составляет 52.9 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 25 г этой соли.

2.1. Растворимость безводного хлорида кальция в этаноле при 20°C составляет 20.5 г на 100 г раствора. Определите какой объем этанола нужно взять для растворения 5 г этой соли, если плотность растворителя при этой температуре составляет 0.789 г/см³.

2.2. Растворимость безводного хлорида кальция в метаноле при 20°C составляет 17.9 г на 100 г раствора. Определите какой объем метанола нужно взять для растворения 24 г этой соли, если плотность растворителя при этой температуре составляет 0.793 г/см³.

3.1. Растворимость анилина в воде при 20°C составляет 3.3 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 10 мл этого вещества, если его плотность составляет 1.021 г/см³.

3.2. Растворимость валериановой кислоты в воде при 16°C составляет 3.6 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 7 мл этого вещества, если его плотность составляет 0.939 г/см³.

3.3. Растворимость н-бутилового спирта в воде при 15°C составляет 8.3 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 12 мл этого вещества, если его плотность составляет 0.810 г/см³.

3.4. Растворимость изомасляной кислоты в воде при 20°C составляет 16.7 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 50 мл этого вещества, если его плотность составляет 0.950 г/см³.

3.5. Растворимость бензилового спирта при 17°C составляет 3.8 г на 100 г раствора. Определите какой объем воды нужно взять для растворения 5 мл этого вещества, если его плотность составляет 1.046 г/см³.

4.1. Растворимость иодида калия при 20°C составляет 59.1 г, а при 80°C - 5.6 г на 100 г раствора. Определите массу иодида калия (KI), который выделится при охлаждении 85 г насыщенного раствора от 80 до 20°C.

4.2. Растворимость бромата натрия при 20°C составляет 26.7 г, а при 80°C - 43.1 г на 100 г раствора. Определите массу бромата натрия (NaBrO₃), который выделится при охлаждении 42 г насыщенного раствора от 80 до 20°C.

4.3. Растворимость роданида аммония при 10°C составляет 59.0 г, а при 70°C - 81.2 г на 100 г раствора. Определите массу роданида аммония (NH₄SCN), который выделится при охлаждении 70 г насыщенного раствора от 70 до 10°C.

4.4. Растворимость ацетата натрия при 20°C составляет 31.7 г, а при 80°C - 60.5 г на 100 г раствора. Определите массу ацетата натрия (CH₃COONa), который выделится при охлаждении 110 г насыщенного раствора от 80 до 20°C.

4.5. Растворимость хлората калия при 20°C составляет 6.8 г, а при 60°C - 19.2 г на 100 г раствора. Определите массу хлората калия (KClO₃), который выделится при охлаждении 25 г насыщенного раствора от 60 до 20°C.

5.1. При охлаждении 270 г насыщенного водного раствора хлорида калия с 80 до 20°C выделилось 29.62 г соли. Массовая доля KCl в оставшемся растворе составляет 25.6%. Определите растворимость KCl на 100 г раствора при 80°C.

5.2. При охлаждении 180 г насыщенного водного раствора хлорида аммония с 80 до 20°C выделилось 30.9 г соли. Массовая доля NH₄Cl в оставшемся растворе составляет 27.1%. Определите растворимость NH₄Cl на 100 г раствора при 80°C.

5.3. При охлаждении 210 г насыщенного водного раствора бихромата калия с 80 до 20°C выделилось 73.5 г соли. Массовая доля $K_2Cr_2O_7$ в оставшемся растворе составляет 11.1%. Определите растворимость $K_2Cr_2O_7$ на 100 г раствора при 80°C.

5.4. При охлаждении 160 г насыщенного водного раствора гидроксида натрия с 70 до 20°C выделилось 75.3 г щелочи. Массовая доля $NaOH$ в оставшемся растворе составляет 52.1%. Определите растворимость $NaOH$ на 100 г раствора при 70°C.

5.5. При охлаждении 90 г насыщенного водного раствора хлорида цезия с 80 до 20°C выделилось 17.7 г соли. Массовая доля $CsCl$ в оставшемся растворе составляет 65.1%. Определите растворимость $CsCl$ на 100 г раствора при 80°C.

6.1. Растворимость безводного хлорида кобальта при 20°C составляет 34.6 г, а при 80°C - 49.4 г на 100 г раствора. Определите массу кристаллогидрата хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), который выделится при охлаждении 70 г насыщенного раствора от 80 до 20°C.

6.2. Растворимость безводного сульфата меди при 20°C составляет 17.0 г, а при 80°C - 35.7 г на 100 г раствора. Определите массу кристаллогидрата сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), который выделится при охлаждении 65 г насыщенного раствора от 80 до 20°C.

7 Определите массовую долю соли в растворе, полученном растворением

7.1. 25 г кристаллогидрата карбоната натрия в 45 г воды.

7.2. 7 г кристаллогидрата тетрабората натрия в 72 г воды.

7.3. 12.5 г кристаллогидрата нитрата стронция в 55 г воды.

7.4. 14 г кристаллогидрата нитрата никеля в 67 г воды.

7.5. 41 г кристаллогидрата хлорида меди в 125 г воды.

7.6. 14.7 г кристаллогидрата нитрата железа (III) в 55 г воды.

7.7. 9.5 г кристаллогидрата бромиды кобальта (II) в 23 г воды.

7.8. 22 г кристаллогидрата сульфата магния в 157 г воды.

7.9. 4.7 г кристаллогидрата сульфата никеля в 35 г воды.

7.10. 40 г кристаллогидрата сульфата хрома (III) в 95 г воды.

8. Определите массовую долю соли в растворе, полученном смешением

8.1. 150 мл 10% раствора карбоната калия ($\rho = 1.090 \text{ г/см}^3$) и 250 мл 20% раствора этого же вещества ($\rho = 1.190 \text{ г/см}^3$).

8.2. 60 мл 14% раствора хлорида натрия ($\rho = 1.101 \text{ г/см}^3$) и 120 мл 22% раствора этого же вещества ($\rho = 1.164 \text{ г/см}^3$).

8.3. 50 мл 6% раствора сульфата аммония ($\rho = 1.034 \text{ г/см}^3$) и 150 мл 16% раствора этого же вещества ($\rho = 1.092 \text{ г/см}^3$).

8.4. 25 мл 8% раствора хлорида никеля ($\rho = 1.079 \text{ г/см}^3$) и 20 мл 18% раствора этого же вещества ($\rho = 1.191 \text{ г/см}^3$).

8.5. 15 мл 40% раствора роданида калия ($\rho = 1.220 \text{ г/см}^3$) и 25 мл 10% раствора этого же вещества ($\rho = 1.049 \text{ г/см}^3$).

9. Рассчитайте молярную, эквивалентную и моляльную концентрацию и молярную долю:

9.1. 50% раствора азотной кислоты (HNO_3), имеющего плотность 1.310 г/см^3 .

9.2. 10% раствора серной кислоты (H_2SO_4), имеющего плотность 1.066 г/см^3 .

9.3. 17% раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1.095 г/см^3 .

9.4. 24% раствора плавиковой кислоты (HF), имеющего плотность 1.084 г/см^3 .

9.5. 19% раствора соляной кислоты (HCl), имеющего плотность 1.093 г/см^3 .

9.6. 40% раствора йодоводородной кислоты (HI), имеющего плотность 1.403 г/см^3 .

10. Рассчитайте эквивалентную и молярную концентрацию, массовую и молярную долю:

- 10.1. 1М раствора хлорной кислоты (HClO_4), имеющего плотность 1.058 г/см^3 .
- 10.2. 3М раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1.150 г/см^3 .
- 10.3. 1М раствора гидроксида натрия (NaOH), имеющего плотность 1.041 г/см^3 .
- 10.4. 7М раствора гидроксида калия (KOH), имеющего плотность 1.290 г/см^3 .
- 10.5. 9М раствора азотной кислоты (HNO_3), имеющего плотность 1.275 г/см^3 .
- 10.6. 0.2М раствора плавиковой кислоты (HF), имеющего плотность 1.0013 г/см^3 .

11. Рассчитайте молярную и молярную концентрацию, массовую и молярную долю:

- 11.1. 1н раствора серной кислоты (H_2SO_4), имеющего плотность 1.030 г/см^3 .
- 11.2. 3н раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1.050 г/см^3 .
- 11.3. 1.74н раствора хлорноватой кислоты (HClO_3), имеющего плотность 1.083 г/см^3 .
- 11.4. 4.3н раствора йодоводородной кислоты (HI), имеющего плотность 1.165 г/см^3 .
- 11.5. 21н раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1.340 г/см^3 .
- 11.6. 3н раствора бромоводородной кислоты (HBr), имеющего плотность 1.072 г/см^3 .

12. Определите какой объем 60%-ного раствора серной кислоты, имеющего плотность 1.497 г/см^3 , и какой объем дистиллированной воды необходимо взять для приготовления 5 л электролита для сернокислотного свинцового автомобильного аккумулятора, представляющего собой раствор серной кислоты с плотностью 1.275 г/см^3 и массовой долей 36.78%.

13. При разрядке свинцового автомобильного аккумулятора, плотность электролита, который состоит из серной кислоты и воды, падает с 1.275 до 1.110 г/см^3 . Одновременно с этим массовая доля серной кислоты в электролите уменьшается с 36.78% до 16.08%. Рассчитайте, во сколько раз уменьшается молярная концентрация данного раствора.

14. Аммиак среди прочих газов выделяется огромной растворимостью в воде: при нормальных условиях 1 мл воды может поглотить 1170 мл газообразного аммиака, т.е. больше литра! Рассчитайте массовую долю полученного раствора.

15. В процессах водоподготовки очень важно добиться того, чтобы вода не имела постороннего привкуса. Вместе с тем присутствие в воде хлорида железа (II) в концентрации всего 0.35 мг/л вызывает появление железистого привкуса. Рассчитайте, какую молярную концентрацию и какую массовую долю FeCl_2 содержит такая вода.

16. Для того, чтобы воду можно было использовать для приготовления строительных растворов, содержание сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) в ней не должно превышать 100 мг/л . Рассчитайте, какую молярную концентрацию и какую массовую долю сахара содержит такая вода.

Электрохимия. Химические источники тока.

1.1 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из свинцового электрода, погруженного в 0.1М раствор нитрата свинца (II) и никелевого электрода, погруженного в 0.1М раствор хлорида никеля (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.2 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кобальтового электрода, погруженного в 0.01 М раствор хлорида кобальта (II) и

железного электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата железа (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.3 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата кадмия и магниевое электрода, погруженного в 0.1М раствор сульфата магния . Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.4 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в 0.1М раствор нитрата меди (II) и оловянного электрода, погруженного в 2М раствор хлорида олова (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.5 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из марганцевого электрода, погруженного в 0.1 М раствор сульфата марганца (II) и серебряного электрода, погруженного в 0.01 М раствор нитрата серебра (I). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.6 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.1М раствор нитрата кадмия и марганцевого электрода, погруженного в 0.1М раствор хлорида марганца (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.7 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата никеля (II) и кобальтового электрода, погруженного в 0.5М раствор нитрата кобальта (II) Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.8 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из железного электрода, погруженного в 0.1М раствор сульфата железа (II) и магниевое электрода, погруженного в 0.2М раствор бромид магния. Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.9 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из свинцового электрода, погруженного в 0.1М раствор нитрата свинца (II) и никелевого электрода, погруженного в 0.1М раствор хлорида никеля (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.10 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кобальтового электрода, погруженного в 0.01 М раствор хлорида кобальта (II) и железного электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата железа (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.11 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата кадмия и магниевое электрода, погруженного в 0.1М раствор сульфата магния. Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.12 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в 0.1М раствор нитрата меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) и оловянного электрода, погруженного в 2М раствор хлорида олова (II) (SnCl_2). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.13 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из марганцевого электрода, погруженного в 0.1 М раствор сульфата марганца (II) и серебряного электрода, погруженного в 0.01 М раствор нитрата серебра (I). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.14 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.1М раствор нитрата кадмия и марганцевого

электрода, погруженного в 0.1М раствор хлорида марганца (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.15 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0.01 М раствор сульфата никеля (II) и кобальтового электрода, погруженного в 0.5М раствор нитрата кобальта (II). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.16 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из железного электрода, погруженного в 0.1М раствор сульфата железа (II) и магниевый электрода, погруженного в 0.2М раствор бромида магния. Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ, ВЫНОСИМЫХ НА ЭКЗАМЕН

1. Физические и химические процессы и явления. Атомно-молекулярное учение.
2. Основы химической стехиометрии, стехиометрические законы и вычисления.
3. Модели строения атома. Понятие химического элемента. Электронная структура атомов.
4. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Классификация элементов по структурам атомов.
5. Периодичность свойств химических элементов. Радиоактивность.
6. Основополагающие представления о химической связи.
7. Теория молекулярных орбиталей.
8. Теория валентных связей.
9. Ионная, металлическая и водородная связь.
10. Межмолекулярные взаимодействия.
11. Донорно-акцепторная связь, комплексообразование и комплексные соединения.
12. Классификация агрегатных состояний, растворов и дисперсных систем.
13. Способы выражения состава растворов.
14. Идеальные и реальные газы. Плазма. Законы Бойля-Мариотта, Шарля, Гей-Люссака, Авагадро, уравнение Менделеева-Клайпейрона.
15. Давление насыщенного пара жидкости. Законы Рауля.
16. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
17. Антифризы, их практическое применение.
18. Основы теории электролитической диссоциации. Виды электролитов.
19. Свойства растворов электролитов. Константа и степень диссоциации слабых электролитов.
20. Закон разбавления Оствальда.
21. Произведение растворимости малорастворимых электролитов.
22. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
23. Кислотно-основные индикаторы, принцип действия и области применения.
24. Гидролиз солей. Общие понятия.
25. Смещение химического равновесия в растворах гидролизующихся солей разных типов.
26. Расчет pH и pOH гидролизующихся солей разных типов.
27. Аморфное и кристаллическое состояние твердого вещества. Полиморфизм.
28. Кристаллы. Зонная теория кристаллов.

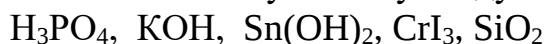
29. Полупроводники. Области практического использования.
30. Основные классы и номенклатура неорганических соединений.
31. Основы химии металлов. Свойства металлов. Химические основы получения металлов. Применение металлов.
32. Физико-химический анализ металлических сплавов. Твердые растворы.
33. Зависимость свойств химических элементов и их соединений от их положения в периодической системе Д.И.Менделеева.
34. Химия s- и p-элементов. Свойства элементов групп IA - VIIIA Периодической системы.
35. Жесткость воды. Виды, способы и единицы измерения жесткости.
36. Способы умягчения и обессоливания природных вод.
37. Химия d- и f-элементов. Свойства элементов групп IB - VIIIB Периодической системы. Лантаноиды. Actиноиды.
38. Неорганические соединения высшего и низшего порядков. Комплексные соединения, двойные и смешанные соли.
39. Координационная теория строения комплексных соединений Вернера. Номенклатура соединений высшего порядка.
40. Особенности диссоциации соединений высшего порядка. Константа неустойчивости.
41. Энергетика химических процессов. Основы химической термодинамики.
42. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия.
43. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений.
44. Энергетические эффекты при фазовых переходах.
45. Закон Гесса и следствие из закона Гесса. Термодинамические расчеты.
46. Понятие об энтропии. Термодинамическая вероятность. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах.
47. Энергия Гиббса образования химических соединений. Направленность и условия самопроизвольности протекания химических процессов.
48. Основы химической кинетики, основные понятия и определения.
49. Скорость химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах.
50. Зависимость скорости химической реакции от различных факторов.
51. Закон действующих масс. Порядок и константа скорости химической реакции.
52. Температурный коэффициент реакции. Уравнение Вант-Гоффа.
53. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
54. Гомогенный и гетерогенный катализ и катализаторы. Ингибиторы. Области практического применения катализаторов и ингибиторов.
55. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье.
56. Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, основные понятия (электроотрицательность, степень окисления, валентность).
57. Типы окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Важнейшие окислители и восстановители.
58. Электрохимические процессы. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Проводники I -го и II-го рода.
59. Электроды. Потенциал электрода. Стандартные электродные потенциалы.
60. Уравнение Нернста. Факторы влияющие на величину электродного потенциала.

61. Химические источники электрического тока - гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Типы, устройство, принцип работы, основные характеристики, области практического применения.
62. Основные виды коррозии металлов. Факторы, влияющие на скорость коррозии. Водородная и кислородная деполяризация.
63. Методы защиты от коррозии металлов. Экономическое и экологическое значение комплекса мероприятий по защите металлов и сплавов от коррозии.
64. Электролиз растворов и расплавов электролитов. Последовательность разрядки ионов на электродах.
65. Электролиз с активными и инертными электродами. Количественные характеристики электролиза.
66. Законы М.Фарадея. Выход по току. Физический смысл постоянной Фарадея. Области практического применения электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий, электрофорез.
67. Коллоидные и микрогетерогенные системы (суспензии, эмульсии, пены, гели, золи).
68. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их влияние на свойства коллоидных и микрогетерогенных систем.
69. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных и микрогетерогенных систем. Сущность явлений мицеллообразования, коагуляции, седиментации.
70. Классификация и особенности свойств органических соединений. Изомерия.
71. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС) - полимер, мономер, олигомер, сополимер, макромолекула, элементарное звено, функциональная группа.
72. Способы получения ВМС, их классификация и номенклатура.
73. Органические полимеры - полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, поливинилацетат, полиакриловая кислота и ее производные, фенолформальдегидные смолы. Получение, свойства, применение.
74. Полимерные материалы в машиностроении, энергетике и электротехнике. Полимербетоны, полимерцементы, пластмассы, стеклопластики. Компоненты входящие в их состав. Области применения.
75. Состав и свойства органического топлива. Теплота сгорания и теплотворная способность топлива. Твердое, жидкое и газообразное топливо. Особенности применения различных видов топлива.
76. Экологические аспекты современной химии и химической технологии. Утилизация отходов химического производства. Комплексное использование сырья, безотходные технологии.

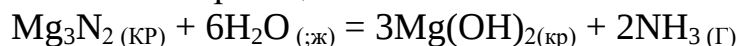
ВАРИАНТЫ ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ ЗАДАНИЙ

Вариант № 1

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтальпиям образования веществ определите изменение энтальпии в ходе химической реакции:

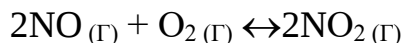


$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{кр})) = -461.1 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (;\text{ж})) = -294.6 \text{ кДж/моль};$

$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{кр})) = -924.7 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H^\circ_{298} (\text{NH}_3 (\text{г})) = -46.0 \text{ кДж/моль}$

Данная реакция является эндотермической или экзотермической?

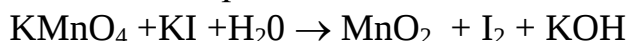
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



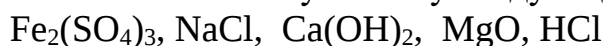
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



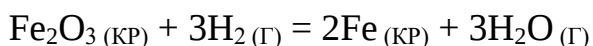
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 2

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

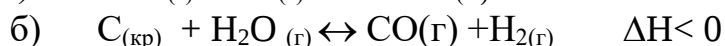
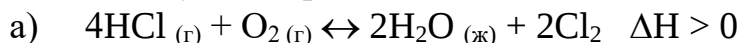


а) $S^\circ_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{кр})}) = 87.4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; б) $S^\circ_{298}(\text{H}_2_{(\text{г})}) = 130.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;

в) $S^\circ_{298}(\text{Fe}_{(\text{кр})}) = 27.2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; г) $S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 188.7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

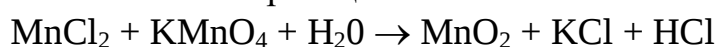
Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 3 часов при силе тока 4 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:

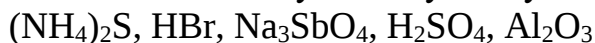


В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую

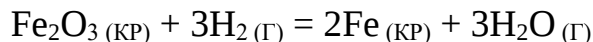
среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 3

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

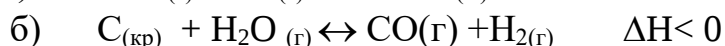
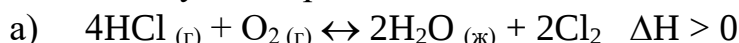


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



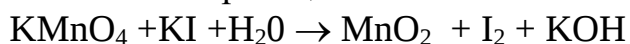
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



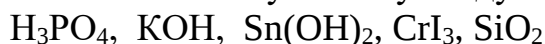
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



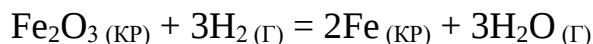
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 4

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

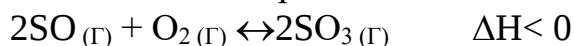


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

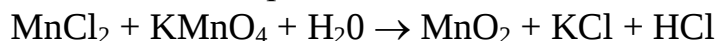
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить температуру и давление?

4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 3 часов при силе тока 4 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



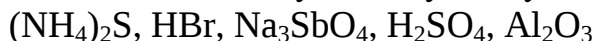
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



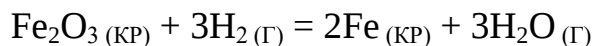
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 5

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

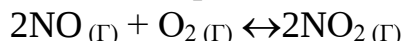


а) $S^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = 87.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; б) $S^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{г})) = 130.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

в) $S^\circ_{298} (\text{Fe} (\text{кр})) = 27.2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; г) $S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = 188.7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

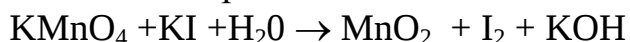
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.01M и водородного электрода, погруженного в раствор с pH=5. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



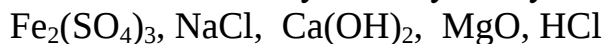
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



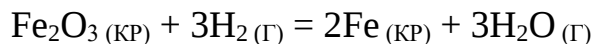
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 6

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

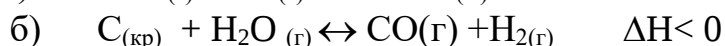
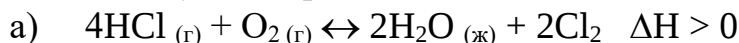


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



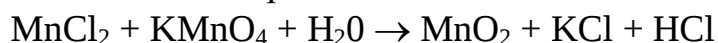
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



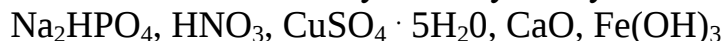
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



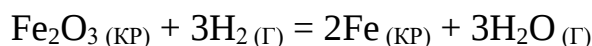
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 7

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

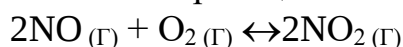


а) $S^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = 87.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; б) $S^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{г})) = 130.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

в) $S^\circ_{298} (\text{Fe} (\text{кр})) = 27.2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; г) $S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = 188.7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

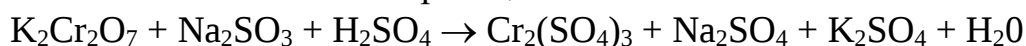
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 3 часов при силе тока 4 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:

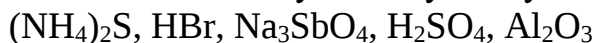


В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую

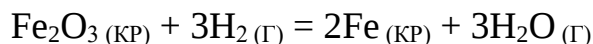
среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 8

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

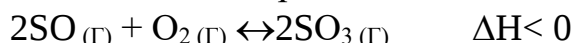


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

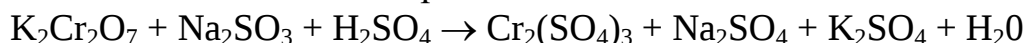
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить температуру и давление?

4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 3 часов при силе тока 4 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



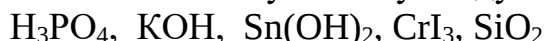
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



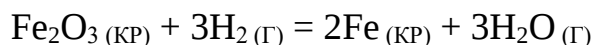
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 9

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

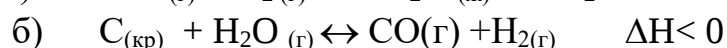
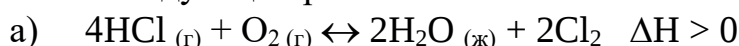


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



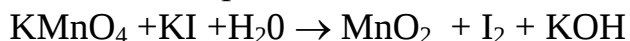
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



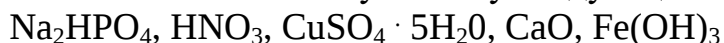
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



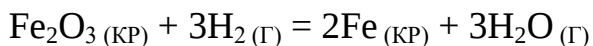
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 10

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



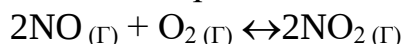
2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:



а) $S^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = 87.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; б) $S^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{г})) = 130.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

в) $S^\circ_{298} (\text{Fe} (\text{кр})) = 27.2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; г) $S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = 188.7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:

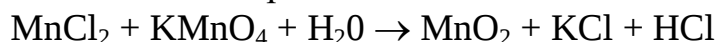


Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.04М и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH}=3$. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



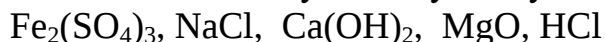
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



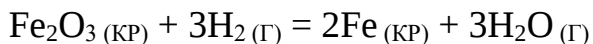
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 11

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

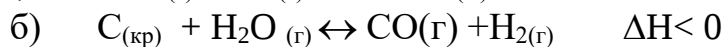
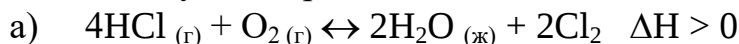


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



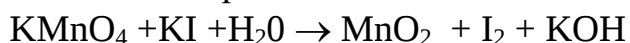
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{(кр)}}) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}}) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 3 часов при силе тока 4 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



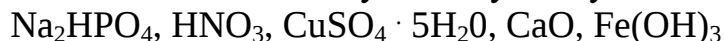
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



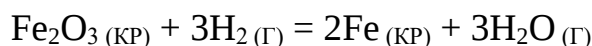
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 12

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

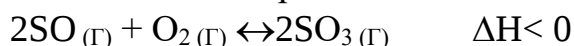


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{(кр)}}) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}}) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

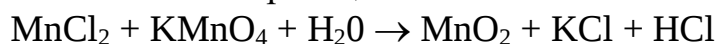
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить температуру и давление?

4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 4 часов при силе тока 3 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



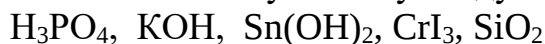
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



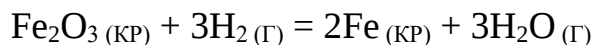
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 13

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

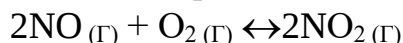


а) $S^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = 87.4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; б) $S^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{г})) = 130.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;

в) $S^\circ_{298} (\text{Fe} (\text{кр})) = 27.2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; г) $S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = 188.7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

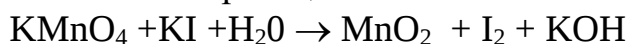
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



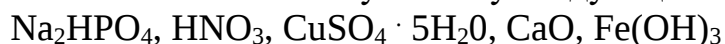
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



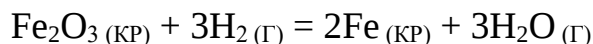
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 14

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

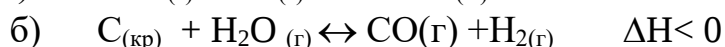
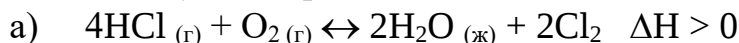


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



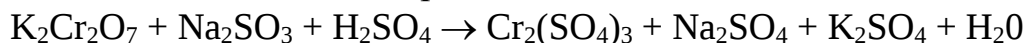
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = -740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = -228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 2 часов при силе тока 6 Ампер.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



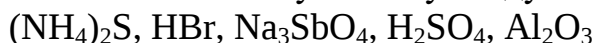
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



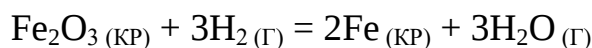
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 15

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

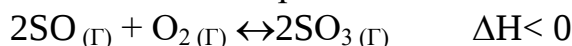


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = -740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = -228.6 \text{ кДж/моль}$

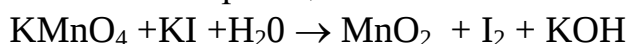
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить температуру и давление?

4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.01М и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH}=5$. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



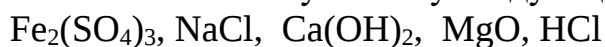
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



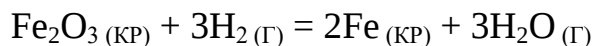
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 16

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

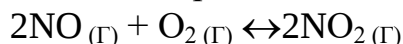


а) $S^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = 87.4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; б) $S^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{г})) = 130.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;

в) $S^{\circ}_{298}(\text{Fe}_{\text{(кр)}}) = 27.2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; г) $S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}}) = 188.7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

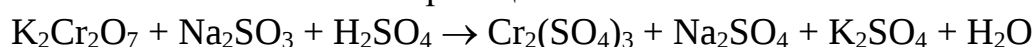
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



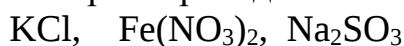
Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



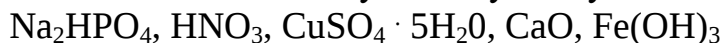
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



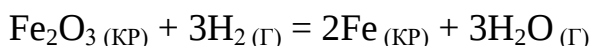
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 17

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

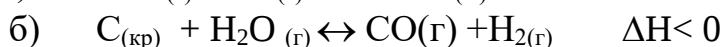
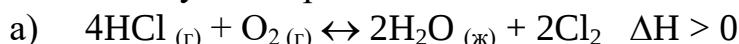


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



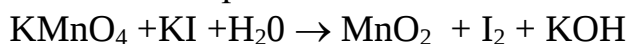
а) $\Delta_f G^{\circ}_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{(кр)}}) = -740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{(г)}}) = -228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 6 часов при силе тока 1.5 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



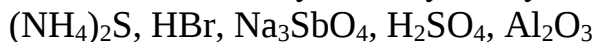
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



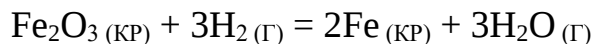
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 18

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

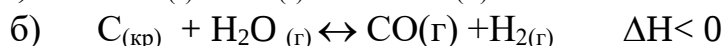
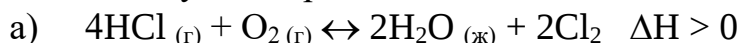


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



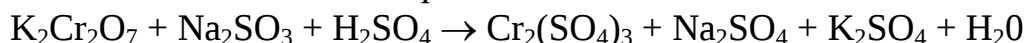
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.02М и водородного электрода, погруженного в раствор с pH=5. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



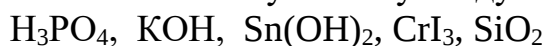
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



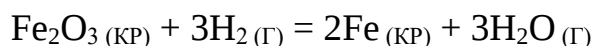
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 19

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

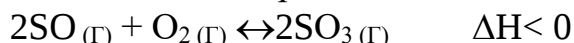


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

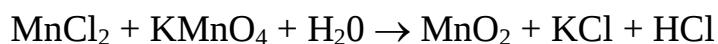
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить температуру и давление?

4. Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кобальтового электрода, погруженного в 0,01 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и хромового электрода, погруженного в 0,001 М раствор CrCl_3 . Напишите уравнения катодного и анодного процессов.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



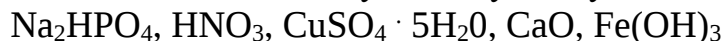
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



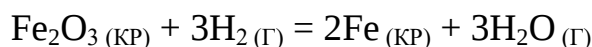
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислотную, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 20

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

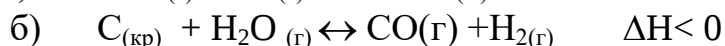
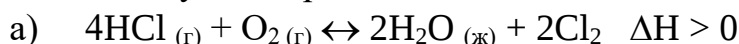


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



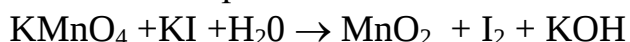
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.03М и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH}=5$. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



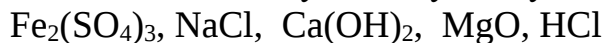
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



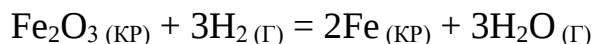
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислотную, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 21

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

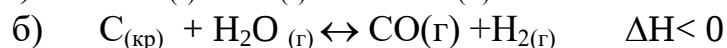
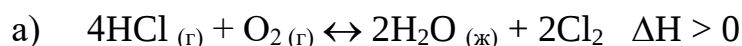


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



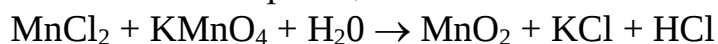
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра и рассчитайте массу серебра, которая выделится на катоде в течение 3 часов при силе тока 4 Ампера.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



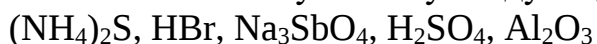
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



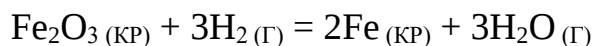
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 22

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

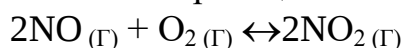


а) $S^\circ_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})}) = 87.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; б) $S^\circ_{298}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 130.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

в) $S^\circ_{298}(\text{Fe}_{(\text{кр})}) = 27.2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; г) $S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 188.7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

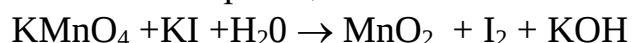
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



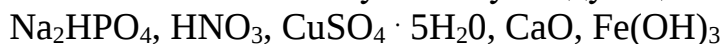
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



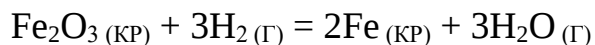
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 23

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

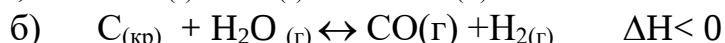
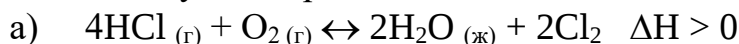


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



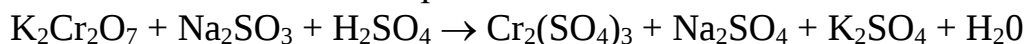
а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

3. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры и увеличении давления в следующих равновесных системах:



4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.05М и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH}=4$. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



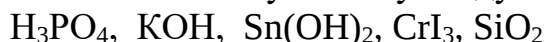
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



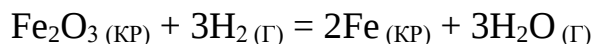
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислотную, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 24

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:

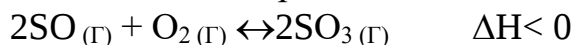


2. Определите, может ли в стандартных условиях протекать следующая реакция:



а) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = - 740.3 \text{ кДж/моль}$; б) $\Delta_f G^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = - 228.6 \text{ кДж/моль}$

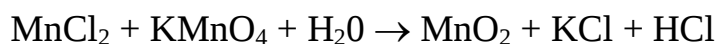
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить температуру и давление?

4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из кобальтового электрода, погруженного в раствор хлорида кобальта (CoCl_2) с концентрацией 0.02М и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH}=4$. Укажите какой из электродов будет катодом и какой анодом.

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



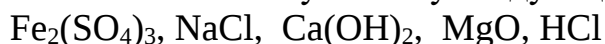
6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



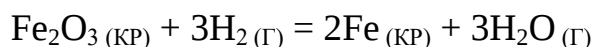
В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

Вариант № 25

1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу следующих соединений:



2. По стандартным энтропиям веществ определите изменение энтропии в ходе химической реакции:

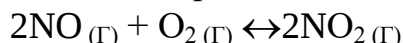


а) $S^\circ_{298} (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр})) = 87.4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; б) $S^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{г})) = 130.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;

в) $S^\circ_{298} (\text{Fe} (\text{кр})) = 27.2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; г) $S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{г})) = 188.7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

Возможно ли самопроизвольное протекание данной химической реакции?

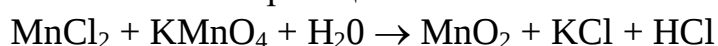
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс и константы равновесия для химической реакции:



Во сколько раз изменится скорость этой химической реакции при увеличении давления в 3 раза?

4. Для предотвращения коррозии железо покрыли медным защитно-декоративным покрытием. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия оказалась нарушена. Какие процессы будут протекать на месте образовавшегося дефекта покрытия в кислой и в нейтральной среде?

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



6. Какие из солей, формулы которых приведены ниже подвергаются гидролизу:



В тех случаях, когда гидролиз идет, запишите уравнения каждой стадии гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах. Какую среду кислую, нейтральную или щелочную будет иметь водный раствор данной соли?

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Учебная программа для специальностей

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис)

Пояснительная записка

Дисциплина «Химия» является одним из базовых курсов для изучения общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов специальностей 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис).

Целью курса является изучение основных положений теории строения вещества; закономерностей протекания химических процессов, условий и возможности их автоматизации; строения и свойств химических элементов и их соединений; использования в качестве сырья или полупродуктов в различных отраслях современной индустрии как неорганических, так и органических веществ.

Задачи учебной дисциплины:

- приобретение студентами знаний по основным разделам современной химии;
- изучение основных теоретических и практических достижений и проблем современной химической науки и технологии;
- формирование навыков самостоятельного химического мышления;
- овладение основными методами и средствами самостоятельной работы в химической лаборатории.

Освоение учебной дисциплины «Химия» обеспечивает формирование следующих компетенций:

– по специальности 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов) БПК 1: Использовать законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности;

– по специальности 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения) БПК-1: Применять знания об основах высшей математики, физики, химии, информатики в инженерной деятельности по конструкторско-технологическому обеспечению механосборочного производства;

– по специальности 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства) БПК 1: Применять знания об основах высшей математики, физики, химии, информатики в инженерной деятельности по конструкторско-технологическому обеспечению механосборочного производства;

– по специальности -05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)): БПК 1: Применять знания естественнонаучных учебных дисциплин для экспериментального и теоретического изучения, анализа и решения прикладных инженерных задач;

– по специальности 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис) БПК 1: Применять знания естественнонаучных учебных дисциплин для экспериментального и теоретического изучения, анализа и решения прикладных инженерных задач.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен знать:

- основные законы и понятия современной химии;
- основы теории строения веществ и периодичность изменения свойств химических элементов и их соединений;
- закономерности протекания химических реакций и периодический закон, как основу систематики неорганических веществ;
- химические свойства основных классов неорганических соединений, способы их получения;
- основы термохимии, химической термодинамики, химической кинетики;
- возможности термодинамического анализа и основы кинетики химических процессов;
- основы теории химического равновесия, особенности поведения электролитов и неэлектролитов в растворах;
- кинетические характеристики процессов;
- основы электрохимических процессов и способы определения их количественных характеристик;
- химические свойства металлов и основных классов неорганических веществ, способы их получения.

По окончании изучения дисциплины будущий инженер должен

уметь:

- самостоятельно ориентироваться в сущности различных химических процессов и явлений;
- составлять уравнения химических реакций, рассчитывать выход продуктов;
- проводить термодинамический анализ возможности протекания химических реакций и осуществлять выбор оптимального процесса среди нескольких;
- использовать термодинамические характеристики веществ и реакций при выборе условий осуществления технологических процессов.

Владеть:

- теоретическими положениями химии, техникой химических расчетов и методами химических экспериментальных исследований, быть способным прогнозировать свойства соединений на основании строения вещества, характера химического и межмолекулярного взаимодействия;
- умением пользоваться справочниками физико-химических величин;
- методами приготовления растворов заданного состава и методами их химического анализа.

Связи с другими учебными дисциплинами.

Изучение курса «Химия», как одного из базовых курсов для подготовки к изучению общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов специальностей 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис), тесно связано с курсами «Материаловедение» и «Физика».

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0713-04 (АТП)	1	1	120	3	68	34	34				Экзамен
	Всего		120	3	68	34	34				

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0714-02 (ТМ)	1	1	130	3	68	34	16	18			Экзамен
	Всего		130	3	68	34	16	18			

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0714-02 (ТО)	1	1	130	3	68	34	16	18			Экзамен
	Всего		130	3	68	34	16	18			

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0715-07 (ТЭА)	1	2	130	3	84	34	34	16			Экзамен
	Всего		130	3	84	34	34	16			

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0715-07 (АВС)	1	2	130	3	84	34	34	16			Экзамен
	Всего		130	3	84	34	34	16			

**План учебной дисциплины для заочной формы получения
высшего образования**

Код специальности (направления специальности)	Наименование специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект	Форма текущей аттестации
						Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0715-07	Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис)	2	3	120	3	20	8	8	4			Экзамен
		Всего		120	3	20	8	8	4			

**План учебной дисциплины для заочной формы получения высшего
образования, интегрированного со средним специальным образованием**

Код специальности (направления специальности)	Наименование специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект	Форма текущей аттестации
						Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0714-02	Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения)	1	1	130	3	16	8	8	4			Экзамен
		Всего		130	3	16	8	4	4			

1. СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1.1 ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАНЯТИЯ И ИХ СОДЕРЖАНИЕ

1.1.1. Введение. Химическая стехиометрия

Химия как фундаментальная естественнонаучная дисциплина. Роль химии в формировании материальной культуры цивилизации. Химия и машиностроение.

Основные количественные законы химии. Понятие о химической стехиометрии. Химическое количество вещества. Моль. Эквиваленты и эквивалентные массы простых и сложных веществ. Закон эквивалентов.

1.1.2. Химическая термодинамика

Основные понятия и определения. Термодинамическая система. Функции и параметры состояния. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект и энтальпия. Понятие о стандартном состоянии. Термохимия. Закон Лавуазье-Лапласа. Закон Гесса и следствие из него. Теплота сгорания топлива.

Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй и третий законы термодинамики. Зависимость энтропии от температуры.

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольности протекания химической реакции.

Понятие о неравновесной термодинамике. Диссипативные структуры. Процессы самоорганизации.

1.1.3. Химическая кинетика и катализ.

Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции. Средняя и мгновенная скорость.

Понятие о механизме химической реакции. Простые и сложные реакции. Молекулярность реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс и его применимость для простых и сложных реакций. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Теория активных соударений. Уравнение Аррениуса. Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы. Катализ. Гомогенный и гетерогенный катализ. Ферменты. Ингибиторы.

1.1.4. Химическое равновесие. Константа равновесия. Уравнение изохоры химической реакции. Смещение химического равновесия. Правило Ле-Шателье.

1.1.5. Растворы. Раствор, растворитель и растворенное вещество. Термодинамика процесса растворения. Различные способы выражения состава раствора. Кислотно-основное титрование.

Произведение растворимости. Условие образования осадка малорастворимых соединений. Процессы растворения минеральных вяжущих веществ.

Коллигативные свойства растворов. Понижение давления насыщенного пара. Осмос и его роль в биологических процессах. Закон Вант-Гоффа. Эбуллиоскопия. Криоскопия. Антифризы.

1.1.6. Понятие о дисперсных системах. Гетерогенность и дисперсность.

Особые свойства коллоидных растворов. Методы получения дисперсных систем. Адсорбция. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества и их применение в строительстве.

1.1.7. Равновесия в растворах электролитов

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Активность ионов. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Методы измерения водородного показателя. Индикаторы. Потенциометрия.

1.1.8. Гидролиз солей. Классификация солей по их отношению к гидролизу. Смещение равновесия в реакциях гидролиза. Количественные характеристики процесса гидролиза.

1.1.9. Комплексные соединения

Комплексные соединения как форма существования ионов металлов в водных растворах. Основные положения теории Вернера. Строение комплексных соединений. Номенклатура.

Механизм образования ковалентной химической по обменному и донорно-акцепторному механизму. Химическая связь в комплексных соединениях.

Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений. Константа нестойкости. Двойные соли.

Роль комплексных соединений в биологии машиностроении и технике.

1.1.10. Основы электрохимии.

Степень окисления. Основные классы окислителей и восстановителей. Соединения, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность. Окислительно-восстановительные реакции.

Двойной электрический слой. Гальванический элемент Даниэля. Стандартный электродный потенциал. Электрохимический ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста. Электродвижущая сила гальванического элемента.

Химические источники электрического тока. Элемент Лекланше. Литиевые элементы. Аккумуляторы. Топливные элементы. Представление о водородной энергетике. Возобновляемые источники энергии.

1.1.11. Коррозия металлов. Классификация коррозионных процессов. Механизмы электрохимической коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Пассивация металлов. Методы защиты от коррозии.

1.1.12. Электролиз. Электролиз расплавов солей. Электролиз водных растворов. Роль воды при электролизе водных растворов. Последовательность электродных процессов. Катодные и анодные процессы. Законы электролиза. Практическое применение электролиза. Гальванические покрытия.

Сопоставление процессов, протекающих при работе гальванического элемента и при электролизе.

1.1.13. Строение вещества. Эволюция представлений о строении атома. Модель строения атома Бора. Современное квантово-механическое описание атома. Принцип неопределённости Гейзенберга. Понятие о волновой функции. Атомные орбитали. Квантовые числа и их интерпретация. Строение

многоэлектронных атомов. Порядок заполнения электронами электронных оболочек. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Правило Хунда.

Периодические свойства элементов. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Радиус атома.

1.1.14. Химическая связь. Ковалентная, ионная и металлическая связь. Метод молекулярных орбиталей. Строение молекулы водорода с позиции метода молекулярных орбиталей. Основы зонной теории. Проводники, полупроводники и диэлектрики с позиции зонной теории.

1.1.15. Основы химии металлов.

Классификация металлов и их распространенность в природе. Металлургия. Основные методы получения металлов. Химические свойства металлов. Токсическое воздействие ионов тяжёлых металлов на окружающую среду.

Металлы II A группы периодической системы. Магний и кальций. Природные соединения магния и кальция. Применение соединений кальция и магния в строительстве.

Жесткость природных вод. Временная и постоянная жёсткость воды. Основные методы умягчения и обессоливания природных вод.

Железо и алюминий. Получение. Химические и физические свойства. Применение в строительстве.

1.1.16. Основы химии неметаллов.

Неметаллы и их распространенность в природе. Химические свойства неметаллов.

Кремний. Химические и физические свойства. Природные соединения кремния. Оксид кремния (IV) и кремниевые кислоты. Аэросил. Силикаты. Жидкое стекло.

1.1.17. Стёкла и стекломатериалы в машиностроении. Структура, химические и физические свойства. Технология получения. Строительные ситаллы. Керамика. Неорганические вяжущие материалы.

1.1.18. Основы химии высокомолекулярных соединений. Основные понятия и численные характеристики. Классификация полимеров. Основные отличия полимеров от низкомолекулярных веществ. Полимеризация и поликонденсация. Структура полимеров. Полимерная химия в Беларуси.

Полиэтилен. Полипропилен. Полистирол. Пенополистирол и его применение в качестве теплоизолирующего материала в строительстве. Поливинилхлорид. Пластифицированный и непластифицированный поливинилхлорид.

Полиакрилаты. Органическое стекло. Использование в качестве плёнообразователя для экологически полноценных водно-дисперсионных строительных лакокрасочных материалов. Материалы для дорожной разметки.

Фенолформальдегидные смолы. Свойства. Применение в строительстве.

Органические вяжущие материалы. Полимербетоны.

Полимерные композиционные материалы.

1.1.19. Основные методы утилизации отходов полимеров. Рециклинг, захоронение, сжигание, пиролиз.

1.1.20. Химия и современное общество. Роль химии в современном обществе. Химия и энергетика. Химия и продовольствие. Химия и медицина. Современная химическая промышленность.

Роль химии в решении глобальных экологических проблем. Основные принципы «зелёной» химии.

1.2. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

Для студентов специальностей 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства):

1.2.1 Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам.

1.2.2. Химическая стехиометрия.

1.2.3. Химическая термодинамика.

1.2.4. Химическая кинетика и равновесие.

1.2.5. Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией эквивалентов (нормальной концентрацией). Проверка концентрации полученного раствора методом титрования.

1.2.6. Ионные равновесия в растворах. Гидролиз солей.

1.2.7. Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.

1.2.8. Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.

1.2.9. Электролиз водных растворов электролитов.

Для студентов специальностей

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис):

1.2.1 Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам.

1.2.2. Основные классы неорганических соединений.

1.2.3. Химическая стехиометрия.

1.2.4. Химическая термодинамика.

1.2.5. Химическая кинетика и равновесие.

1.2.6. Приготовление растворов с заданной массовой долей растворенного вещества.

1.2.7. Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией эквивалентов (нормальной концентрацией). Проверка концентрации полученного раствора методом титрования.

- 1.2.8. Ионные равновесия в растворах. Гидролиз солей.
 1.2.9. Комплексные соединения
 1.2.10. Окислительно-восстановительные реакции.
 1.2.11. Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.
 1.2.12. Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.
 1.2.13. Электролиз водных растворов электролитов.
 1.2.14. Химия металлов

2.1 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

для дневной формы получения высшего образования

для специальности

6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств
 (профилизация – Промышленность строительных материалов)

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия				
1	2	3	4	5	6	7		
1	Введение. Химическая стехиометрия	2	4		2	Защита отчета по лаб.работе		
2	Химическая термодинамика	2	2		4	Защита отчета по лаб.работе		
3	Химическая кинетика и катализ	2	2		4	Защита отчета по лаб.работе		
4	Химическое равновесие	2	2		2	Защита отчета по лаб.работе		
5	Растворы	2	4		2	Защита отчета по лаб.работе		
6	Понятие о дисперсных системах	1	2		2	Защита отчета по лаб.работе		
7	Равновесия в растворах электролитов	1			2	Устный опрос		

8	Гидролиз солей	2	2		4	Защита отчета по лаб.работе
9	Комплексные соединения	2	2		2	Защита отчета по лаб.работе
1	2	3	4	5	6	7
10	Основы электрохимии	2	4		4	Защита отчета по лаб.работе
11	Коррозия металлов	2	2		4	Защита отчета по лаб.работе
12	Электролиз	2	2		2	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества	1			2	Устный опрос
14	Химическая связь	1			2	Устный опрос
15	Основы химии металлов	2	2		4	Защита отчета по лаб.работе
16	Основы химии неметаллов	2	2		2	Защита отчета по лаб.работе
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении	2			2	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений	2	2		2	Защита отчета по лаб.работе
19	Основные методы утилизации отходов полимеров	1			2	Устный опрос
20	Химия и современное общество	1			2	Устный опрос

2.2 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
для дневной формы получения высшего образования
для специальности
для специальности 6-05-0714-02 Технология машиностроения,
металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология
машиностроения)

Номер раздела, темы		Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
	Название раздела, темы	Лекции		лабораторные занятия	Практические занятия			
1	2	3	4	5	6	7		
1	Введение. Химическая стехиометрия	2	2		4	Защита отчета по лаб.работе		
2	Химическая термодинамика	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе		
3	Химическая кинетика и катализ	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе		
4	Химическое равновесие	2		2	2	Устный опрос		
5	Растворы	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе		
6	Понятие о дисперсных системах	1		1	4	Устный опрос		
7	Равновесия в растворах электролитов	1		1	2	Устный опрос		
8	Гидролиз солей	2	2	1	4	Защита отчета по лаб.работе		
9	Комплексные соединения	2		1	2	Устный опрос		
10	Основы электрохимии	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе		
11	Коррозия металлов	2	2	2	4	Защита отчета по		

						лаб.работе
1	2	3	4	5	6	7
12	Электролиз	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества	1			2	Устный опрос
14	Химическая связь	1			2	Устный опрос
15	Основы химии металлов	2			4	Устный опрос
16	Основы химии неметаллов	2			2	Устный опрос
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении	2			4	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений	2			2	Устный опрос
19	Основные методы утилизации отходов полимеров	1			2	Устный опрос
20	Химия и современное общество	1			2	Устный опрос

2.3 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
для дневной формы получения высшего образования
для специальности

6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства)

Номер раздела, темы		Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы		Форма контроля знаний
		Лекции		лабораторные занятия	Практические занятия				
1	2	3		4		5	6		7
1	Введение. Химическая стехиометрия	2		2			4		Защита отчета по лаб.работе
2	Химическая термодинамика	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе
3	Химическая кинетика и катализ	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе
4	Химическое равновесие	2				2	2		Устный опрос
5	Растворы	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе
6	Понятие о дисперсных системах	1				1	4		Устный опрос
7	Равновесия в растворах электролитов	1				1	2		Устный опрос
8	Гидролиз солей	2		2		1	4		Защита отчета по лаб.работе
9	Комплексные соединения	2				1	2		Устный опрос
10	Основы электрохимии	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе
11	Коррозия металлов	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе

1	2	3	4	5	6	7
12	Электролиз	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества	1			2	Устный опрос
14	Химическая связь	1			2	Устный опрос
15	Основы химии металлов	2			4	Устный опрос
16	Основы химии неметаллов	2			2	Устный опрос
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении	2			4	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений	2			2	Устный опрос
19	Основные методы утилизации отходов полимеров	1			2	Устный опрос
20	Химия и современное общество	1			2	Устный опрос

2.4 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ для дневной формы получения высшего образования

для специальности

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин
и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей
(по направлениям))

Номер раздела, темы		Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы		Форма контроля знаний
	Название раздела, темы	Лекции		лабораторные занятия	Практические занятия				
1	2	3	4	5	6	7			
1	Введение. Химическая стехиометрия	2	4	1	2	Защита отчета по лаб.работе			
2	Химическая термодинамика	2	2	2	4	Защита отчета по лаб.работе			
3	Химическая кинетика и катализ	2	2	2	2	Защита отчета по лаб.работе			
4	Химическое равновесие	2	2		2	Устный опрос			
5	Растворы	2	4	2	2	Защита отчета по лаб.работе			
6	Понятие о дисперсных системах	1	2		2	Устный опрос			
7	Равновесия в растворах электролитов	1			2	Устный опрос			
8	Гидролиз солей	2	2	1	2	Защита отчета по лаб.работе			
9	Комплексные соединения	2	2		2	Устный опрос			
10	Основы электрохимии	2	4	2	4	Защита отчета по лаб.работе			
11	Коррозия металлов	2	2	2	4	Защита отчета по			

						лаб.работе
1	2	3	4	5	6	7
12	Электролиз	2	2	2	2	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества	1			2	Устный опрос
14	Химическая связь	1			2	Устный опрос
15	Основы химии металлов	2	2		2	Устный опрос
16	Основы химии неметаллов	2	2		2	Устный опрос
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении	2			2	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений	2	2	2	2	Устный опрос
19	Основные методы утилизации отходов полимеров	1			2	Устный опрос
20	Химия и современное общество	1			2	Устный опрос

2.5 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
для дневной формы получения высшего образования
для специальности

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис),

Номер раздела, темы		Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы		Форма контроля знаний
		Лекции		лабораторные занятия	Практические занятия				
1	2	3		4		5	6		7
1	Введение. Химическая стехиометрия	2		4		1	2		Защита отчета по лаб.работе
2	Химическая термодинамика	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе
3	Химическая кинетика и катализ	2		2		2	2		Защита отчета по лаб.работе
4	Химическое равновесие	2		2			2		Устный опрос
5	Растворы	2		4		2	2		Защита отчета по лаб.работе
6	Понятие о дисперсных системах	1		2			2		Устный опрос
7	Равновесия в растворах электролитов	1					2		Устный опрос
8	Гидролиз солей	2		2		1	2		Защита отчета по лаб.работе
9	Комплексные соединения	2		2			2		Устный опрос
10	Основы электрохимии	2		4		2	4		Защита отчета по лаб.работе
11	Коррозия металлов	2		2		2	4		Защита отчета по лаб.работе

1	2	3	4	5	6	7
12	Электролиз	2	2	2	2	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества	1			2	Устный опрос
14	Химическая связь	1			2	Устный опрос
15	Основы химии металлов	2	2		2	Устный опрос
16	Основы химии неметаллов	2	2		2	Устный опрос
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении	2			2	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений	2	2	2	2	Устный опрос
19	Основные методы утилизации отходов полимеров	1			2	Устный опрос
20	Химия и современное общество	1			2	Устный опрос

2.6 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
для заочной формы получения высшего образования
для специальности

6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис)

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия				
1	2	3	4	5	6	7		
1	Введение. Химическая стехиометрия	1	2		4	Защита отчета по лаб.работе		
2	Химическая термодинамика	2	2		6	Защита отчета по лаб.работе		
3	Химическая кинетика и катализ	1			6	Устный опрос		
4	Химическое равновесие				4	Устный опрос		
5	Растворы	1			6	Устный опрос		
6	Понятие о дисперсных системах				4	Устный опрос		
7	Равновесия в растворах электролитов				4	Устный опрос		
8	Гидролиз солей				6	Устный опрос		
9	Комплексные соединения				4	Устный опрос		
10	Основы электрохимии	1			6	Устный опрос		
11	Коррозия металлов	1	2		6	Защита отчета по лаб.работе		

1	2	3	4	5	6	7
12	Электролиз	1	2		4	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества				4	Устный опрос
14	Химическая связь				6	Устный опрос
15	Основы химии металлов				6	Устный опрос
16	Основы химии неметаллов				4	Устный опрос
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении				6	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений				6	Устный опрос
19	Основные методы утилизации отходов полимеров				4	Устный опрос
20	Химия и современное общество				4	Устный опрос

2.7 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

для заочной формы получения высшего образования, интегрированного со средним специальным образованием

для специальности

для специальности 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения)

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия				
1	2	3	4	5	6	7		
1	Введение. Химическая стехиометрия	1	2		6	Защита отчета по лаб.работе		
2	Химическая термодинамика	2	2	2	6	Защита отчета по лаб.работе		
3	Химическая кинетика и катализ	1			6	Устный опрос		
4	Химическое равновесие				6	Устный опрос		
5	Растворы	1			6	Устный опрос		
6	Понятие о дисперсных системах				6	Устный опрос		
7	Равновесия в растворах электролитов				6	Устный опрос		
8	Гидролиз солей				6	Устный опрос		
9	Комплексные соединения				6	Устный опрос		
10	Основы электрохимии	1			6	Устный опрос		
11	Коррозия металлов	1	2	2	6	Защита отчета по		

						лаб.работе
1	2	3	4	5	6	7
12	Электролиз	1	2		6	Защита отчета по лаб.работе
13	Строение вещества				4	Устный опрос
14	Химическая связь				6	Устный опрос
15	Основы химии металлов				6	Устный опрос
16	Основы химии неметаллов				6	Устный опрос
17	Стёкла и стекломатериалы в машиностроении				6	Устный опрос
18	Основы химии высокомолекулярных соединений				6	Устный опрос
19	Основные методы утилизации отходов полимеров				4	Устный опрос
20	Химия и современное общество				4	Устный опрос

3. ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3.1 Перечень литературы

Основная

1. Коровин, Н. В. Общая химия. – М.: Высш.шк., изд. центр «Академия», 2011, – 496 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.– 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия, 30-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2003. – 728 с.

Дополнительная

1. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия.- М.:Высш. шк., 1988.– 399 с.
2. Фримантл, М. Химия в действии. В 2-х ч. :Пер с англ. - М.:Мир, 1991. – 511 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.:Химия, 1985.– 246 с.
4. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Конденпуди – пер с англ.– М.: Мир, 2002.– 461 с.

5. Василевская, Е. И. Методы решения задач по общей химии : учеб. пособие / Е. И. Василевская, Т. В. Свиридова. – Минск: Выш. шк., 2007. – 128 с.

Учебно-методические разработки

1. Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» для специальностей 1-70 02 01 Промышленное и гражданское строительство; 1-70 01 01 Производство строительных изделий и конструкций; 1-70 03 01 Автомобильные дороги; 1-70 04 02 Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна; 1-70 04 03 Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов; 1-74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство; 1-33 01 07 Природоохранная деятельность; 1-36 01 01 Технология машиностроения; 1-36 01 03 Технологическое оборудование машиностроительного производства; 1-36 09 01 Машины и аппараты пищевых производств; 1-37 01 06 Техническая эксплуатация автомобилей; 1-37 01 07 Автосервис; 1-36 04 02 Промышленная электроника / С.В. Басов; БрГТУ – Брест, 2019. – 144 с.

2. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Общая химия» по темам: «Окислительно-восстановительные реакции», «Комплексные соединения» / Н.М. Голуб, В.А. Халецкий; БрПИ – Брест, 1998. – 28 с.

3. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Общая химия» по теме: «Химическая термодинамика» / П.П. Строкач, В.А. Халецкий, Е.И. Василевская; БрПИ – Брест, 1999. – 27 с.

4. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов» / П.П. Строкач, В.А. Халецкий, С.В. Басов, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2001. – 36 с.

5. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсам «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» по теме

«Электрохимия. Химические источники тока» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур, П.П. Строкач; БрГТУ – Брест, 2002. – 40 с.

6. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая кинетика» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.

7. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Растворы. Производство растворимости» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.

8. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая стехиометрия» / В.А. Халецкий, С.В. Басов, Е.И. Василевская; БрГТУ – Брест, 2005. – 33 с.

9. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Электролиз» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Е.К. Антонюк, А.Ч. Гурло; БрГТУ – Брест, 2006. – 36 с.

3.2. Для диагностики результатов учебной деятельности используются:

- устный и письменный опрос во время лабораторных работ;
- письменные отчеты по лабораторным работам;
- защита лабораторных работ;
- собеседование при проведении консультаций;
- коллоквиумы;
- выступление студента на конференции по подготовленному реферату;
- сдача зачета и экзамена.

3.3 Характеристика рекомендуемых методов и технологий обучения

Для достижения поставленных целей обучения, а также для усвоения студентами содержания программы применяются различные методы обучения. В начале изучения курса основная роль принадлежит алгоритмизированным методам обучения, которые используются при решении типовых задач, а также в лабораторном практикуме. По возможности алгоритмизированному обучению необходимо придавать творческий характер, например, при формулировке практико-ориентированных типовых задач. В лекционном курсе могут быть использованы проблемные методы обучения.

Рекомендуемыми методами обучения, отвечающими целям изучения дисциплины, являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализуемые на лабораторных занятиях, при самостоятельной работе.

3.4. Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- проработка лекционного материала;

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения задач в аудитории во время проведения занятий под контролем преподавателя;
- подготовка рефератов по индивидуальным темам.

<i>Вид самостоятельной работы</i>	<i>Форма контроля</i>
Работа над лекционным материалом	Устный опрос
Подготовка к лабораторным занятиям	Защита лабораторных работ
Подготовка к сдаче зачета	Зачет
Подготовка к сдаче экзамена	Экзамен

4. ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

по дисциплине «Химия» для студентов специальностей 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация – Промышленность строительных материалов); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технология машиностроения); 6-05-0714-02 Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты (профилизация – Технологическое оборудование машиностроительного производства); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Техническая эксплуатация автомобилей (по направлениям)); 6-05-0715-07 Эксплуатация наземных транспортных и технологических машин и комплексов (профилизация – Автосервис)

2. Физические и химические процессы и явления. Атомно-молекулярное учение.
2. Основы химической стехиометрии, стехиометрические законы и вычисления.
77. Модели строения атома. Понятие химического элемента. Электронная структура атомов.
78. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Классификация элементов по структурам атомов.
79. Периодичность свойств химических элементов. Радиоактивность.
80. Основополагающие представления о химической связи.
81. Теория молекулярных орбиталей.
82. Теория валентных связей.
83. Ионная, металлическая и водородная связь.
84. Межмолекулярные взаимодействия.
85. Донорно-акцепторная связь, комплексообразование и комплексные соединения.
86. Классификация агрегатных состояний, растворов и дисперсных систем.
87. Способы выражения состава растворов.
88. Идеальные и реальные газы. Плазма. Законы Бойля-Мариотта, Шарля, Гей-Люссака, Авагадро, уравнение Менделеева-Клайпейрона.
89. Давление насыщенного пара жидкости. Законы Рауля.

90. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
91. Антифризы, их практическое применение.
92. Основы теории электролитической диссоциации. Виды электролитов.
93. Свойства растворов электролитов. Константа и степень диссоциации слабых электролитов.
94. Закон разбавления Оствальда.
95. Произведение растворимости малорастворимых электролитов.
96. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
97. Кислотно-основные индикаторы, принцип действия и области применения.
98. Гидролиз солей. Общие понятия.
99. Смещение химического равновесия в растворах гидролизующихся солей разных типов.
100. Расчет pH и pOH гидролизующихся солей разных типов.
101. Аморфное и кристаллическое состояние твердого вещества. Полиморфизм.
102. Кристаллы. Зонная теория кристаллов.
103. Полупроводники. Области практического использования.
104. Основные классы и номенклатура неорганических соединений.
105. Основы химии металлов. Свойства металлов. Химические основы получения металлов. Применение металлов.
106. Физико-химический анализ металлических сплавов. Твердые растворы.
107. Зависимость свойств химических элементов и их соединений от их положения в периодической системе Д.И.Менделеева.
108. Химия s- и p-элементов. Свойства элементов групп IA - VIIIA Периодической системы.
109. Жесткость воды. Виды, способы и единицы измерения жесткости.
110. Способы умягчения и обессоливания природных вод.
111. Химия d- и f-элементов. Свойства элементов групп IB - VIIIB Периодической системы. Лантаноиды. Actиноиды.
112. Неорганические соединения высшего и низшего порядков. Комплексные соединения, двойные и смешанные соли.
113. Координационная теория строения комплексных соединений Вернера. Номенклатура соединений высшего порядка.
114. Особенности диссоциации соединений высшего порядка. Константа неустойчивости.
115. Энергетика химических процессов. Основы химической термодинамики.
116. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия.
117. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений.
118. Энергетические эффекты при фазовых переходах.
119. Закон Гесса и следствие из закона Гесса. Термодинамические расчеты.
120. Понятие об энтропии. Термодинамическая вероятность. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах.

121. Энергия Гиббса образования химических соединений. Направленность и условия самопроизвольности протекания химических процессов.
122. Основы химической кинетики, основные понятия и определения.
123. Скорость химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах.
124. Зависимость скорости химической реакции от различных факторов.
125. Закон действующих масс. Порядок и константа скорости химической реакции.
126. Температурный коэффициент реакции. Уравнение Вант-Гоффа.
127. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
128. Гомогенный и гетерогенный катализ и катализаторы. Ингибиторы. Области практического применения катализаторов и ингибиторов.
129. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье.
130. Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, основные понятия (электроотрицательность, степень окисления, валентность).
131. Типы окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Важнейшие окислители и восстановители.
132. Электрохимические процессы. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Проводники I -го и II-го рода.
133. Электроды. Потенциал электрода. Стандартные электродные потенциалы.
134. Уравнение Нернста. Факторы влияющие на величину электродного потенциала.
135. Химические источники электрического тока - гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Типы, устройство, принцип работы, основные характеристики, области практического применения.
136. Основные виды коррозии металлов. Факторы, влияющие на скорость коррозии. Водородная и кислородная деполяризация.
137. Методы защиты от коррозии металлов. Экономическое и экологическое значение комплекса мероприятий по защите металлов и сплавов от коррозии.
138. Электролиз растворов и расплавов электролитов. Последовательность разрядки ионов на электродах.
139. Электролиз с активными и инертными электродами. Количественные характеристики электролиза.
140. Законы М.Фарадея. Выход по току. Физический смысл постоянной Фарадея. Области практического применения электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий, электрофорез.
141. Коллоидные и микрогетерогенные системы (суспензии, эмульсии, пены, гели, золи).
142. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их влияние на свойства коллоидных и микрогетерогенных систем.
143. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных и микрогетерогенных систем. Сущность явлений мицеллообразования, коагуляции, седиментации.

144. Классификация и особенности свойств органических соединений. Изомерия.
145. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС) - полимер, мономер, олигомер, сополимер, макромолекула, элементарное звено, функциональная группа.
146. Способы получения ВМС, их классификация и номенклатура.
147. Органические полимеры - полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, поливинилацетат, полиакриловая кислота и ее производные, фенолформальдегидные смолы. Получение, свойства, применение.
148. Полимерные материалы в машиностроении, энергетике и электротехнике. Полимербетоны, полимерцементы, пластмассы, стеклопластики. Компоненты входящие в их состав. Области применения.
149. Состав и свойства органического топлива. Теплота сгорания и теплотворная способность топлива. Твердое, жидкое и газообразное топливо. Особенности применения различных видов топлива.
150. Экологические аспекты современной химии и химической технологии. Утилизация отходов химического производства. Комплексное использование сырья, безотходные технологии.

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия. – М.: Высш.шк., изд. центр «Академия», 2011, – 496 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.– 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия, 30-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2003. – 728 с.

Дополнительная литература

4. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия.- М.:Высш. шк., 1988.– 399 с.
5. Фримантл, М. Химия в действии. В 2-х ч.: Пер с англ. - М.:Мир, 1991. – 511 с.
6. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.:Химия, 1985.– 246 с.
7. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Конденпуди – пер с англ.– М.: Мир, 2002.– 461 с.
8. Василевская, Е. И. Методы решения задач по общей химии : учеб. пособие / Е. И. Василевская, Т. В. Свиридова. – Минск: Выш. шк., 2007. – 128 с.

Учебно-методические разработки

1. Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» для специальностей 1-70 02 01 Промышленное и гражданское строительство; 1-70 01 01 Производство строительных изделий и конструкций; 1-70 03 01 Автомобильные дороги; 1-70 04 02 Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна; 1-70 04 03 Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов; 1-74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство; 1-33 01 07 Природоохранная деятельность; 1-36 01 01 Технология машиностроения; 1-36 01 03 Технологическое оборудование машиностроительного производства; 1-36 09 01 Машины и аппараты пищевых производств; 1-37 01 06 Техническая эксплуатация автомобилей; 1-37 01 07 Автосервис; 1-36 04 02 Промышленная электроника / С.В. Басов; БрГТУ – Брест, 2019. – 144 с.
2. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия» по темам: «Окислительно-восстановительные реакции» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2012. – 19 с.
3. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по теме: «Химическая термодинамика» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2012. – 34 с.
4. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов» / П.П. Строкач, В.А. Халецкий, С.В. Басов, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2001. – 36 с.
5. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсам «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» по теме «Электрохимия. Химические источники тока» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур, П.П. Строкач; БрГТУ – Брест, 2002. – 40 с.

6. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая кинетика» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.

7. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Растворы. Произведение растворимости» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.

8. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая стехиометрия» / В.А. Халецкий, С.В. Басов, Е.К. Антонюк; БрГТУ – Брест, 2013. – 34 с.

9. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Комплексные соединения» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2012. – 19 с.

10. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Электролиз» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Е.К. Антонюк, А.Ч. Гурло; БрГТУ – Брест, 2006. – 36 с.

11. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Общая химия» по теме: «Полимерные материалы в строительстве» / В.А. Халецкий, Н.М. Голуб; БрПИ – Брест, 1998. – 41 с.

12. Методические указания «Коррозия бетона и минеральных материалов. Современные методы защиты от коррозии» к лабораторным, лекционным и практическим занятиям по курсам «Химия», «Общая и неорганическая химия» / С.В. Басов, Э.А. Тур, О.А. Акулова. – Брест : БрГТУ, 2024. – 44 с.