

Учреждение образования
«Брестский государственный технический университет»

Факультет инженерных систем и экологии

Кафедра инженерной экологии и химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

 Н.В.Левчук
« 30 » 04 2025 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

 О.П.Мешик
« 30 » 04 2025 г.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

(название дисциплины)

для специальности (направления специальности):

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация –
Оборудование предприятий пищевых производств)

(шифр и название специальности, направления специальности)

Составитель: Антонюк Е.К., старший преподаватель

Рассмотрено и утверждено на заседании Научно-методического совета
университета 26.06. 2025 г., протокол № 4.

руководитель УМК 24/25-139

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Актуальность изучения дисциплины:

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» является одним из базовых курсов для изучения общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов многих инженерно-технических специальностей.

Цель и задачи дисциплины:

Целью изучения дисциплины при подготовке инженеров по специальностям 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность; 6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация – Оборудование предприятий пищевых производств) является формирование у них системы химических знаний об основных закономерностях протекания химических процессов, с применением законов физики, необходимого математического аппарата, выявление основных закономерностей протекания химических реакций их направлении и скорости; строении, свойствах и методах синтеза различных веществ; условий и возможности их автоматизации и экологического контроля; опыта их применения, а также развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

На основе полученных знаний студент должен:

знать:

- закономерности протекания химических и физико-химических процессов;
- классификацию дисперсных систем;
- основные понятия и методы электрохимии;
- строение и свойства коллоидных систем, способы стабилизации и разрушения коллоидных систем;
- энергетику и кинетику химических процессов;
- основные методы количественного анализа.

уметь:

- самостоятельно ориентироваться в сущности различных химических процессов и явлений;
- получать коллоидные системы и определять их основные характеристики;
- применять методы термодинамики к задачам химии;
- 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): 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность; 6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация – Оборудование предприятий пищевых производств) 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 ««Физическая и коллоидная химия» № УД 24-1-222/уч. от 28.06.2024 г. для специальности 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность и № УД 24-2-011/уч. от 15.01.2025 г. для специальности 6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация – Оборудование предприятий пищевых производств).

Цели ЭУМК:

– обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения;

– организация эффективной самостоятельной работы студентов.

Содержание и объем ЭУМК полностью соответствуют образовательному стандарту высшего образования специальностей 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность; 6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация – Оборудование предприятий пищевых производств), 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 аттестации, контрольные задачи, примерный перечень вопросов, выносимых на зачет.

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 зачета 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 «Физическая и коллоидная химия», что является одним из важнейших направлений стратегических инноваций образования. 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. Химическая термодинамика

Тема № 2. Химическая кинетика

Тема № 3. Поверхностные явления. Адсорбция

Тема № 4. Основы коллоидной химии

Тема № 5. Основы электрохимии

Тема № 6. Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии

Практический раздел

Тематический план лабораторных занятий

Для студентов специальностей

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность;

6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация – Оборудование предприятий пищевых производств).

Техника лабораторных работ

Примеры решения типовых задач

Раздел контроля знаний

Материалы для текущей аттестации

Примерный перечень вопросов, выносимых на зачет

Вспомогательный раздел

Учебная программа для специальностей

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность;

6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация – Оборудование предприятий пищевых производств).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ**Конспект лекций по курсу «Физическая и коллоидная химия»
для студентов технических специальностей****ТЕМА №1. 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 переходе 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:

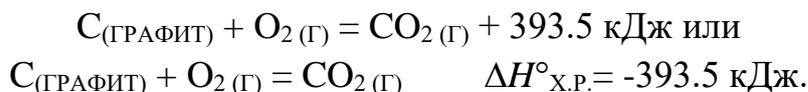
– *для газообразных веществ* – чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением $p^\circ = 1$ атм ($1.01 \cdot 10^5$ Па) при температуре $T^\circ = 298.15$ К;

– *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

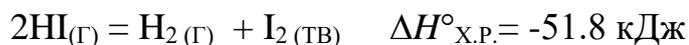
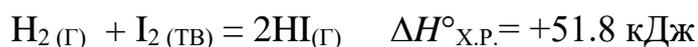
Для расчета теплового эффекта химических реакций используют *термохимические уравнения*, в которых обязательно указывается агрегатное состояние реагирующих веществ и продуктов реакции: (Г) – газ, (Ж) – жидкость, (ТВ) – твердое (кристаллическое) вещество. Для твердых веществ указывается их полиморфная 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:



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

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:

$$\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.1}} = \Delta H^\circ_{\text{Х.Р.2}} + \Delta H^\circ_{\text{Х.Р.3}},$$

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 термохимическое 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. 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:*

$$\Delta H^\circ_{\text{Х.Р.}} = \sum (\nu \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{ИСХОДН.В-В.}}$$

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 смыслом 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:

$$S_{(ТВ)} < S_{(Ж)} < S_{(Г)}.$$

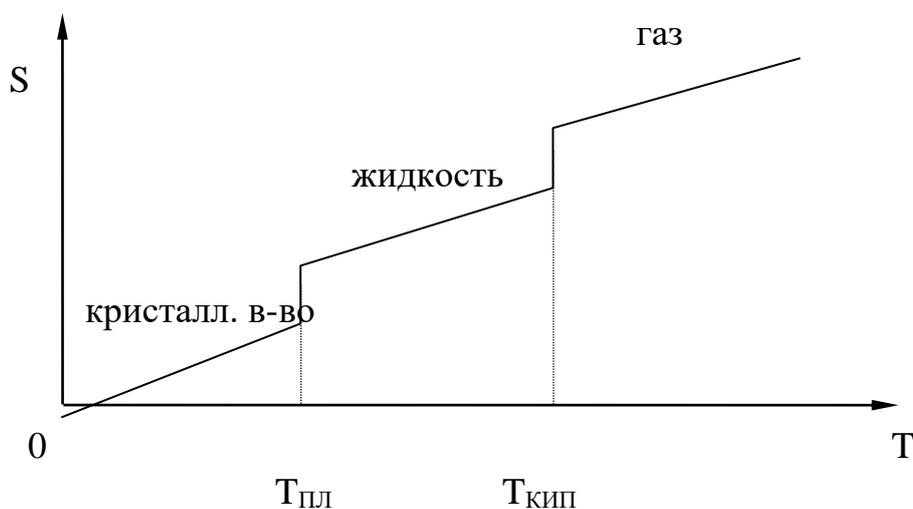


Рисунок 1.1 – Изменение энтропии от температуры

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. 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	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$

			высоких температурах, когда $ \Delta H < T\Delta S $	
--	--	--	---	--

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. *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 $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{NH}_3(\text{г})) = -16.71$ кДж/моль, а $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{PH}_3(\text{г})) = 13.4$ 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:

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

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

ТЕМА №2. 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 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 « \rightarrow » 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 $d\tau$. 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.

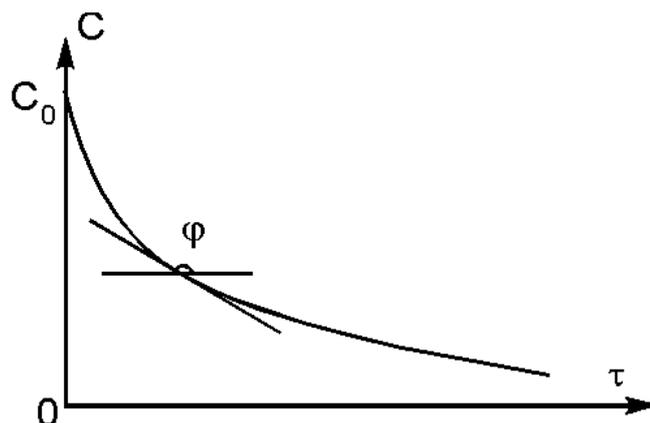


Рисунок 3.1 – Кинетическая кривая реакции первого порядка

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 а+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°C 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 ($e = 2,718\dots$); 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 :

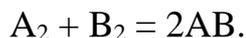
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (9)$$

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 ослабевают. 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.).

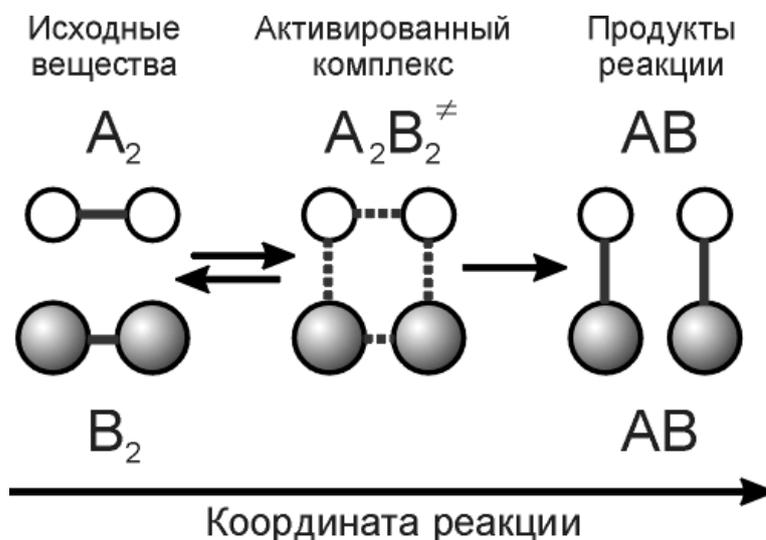
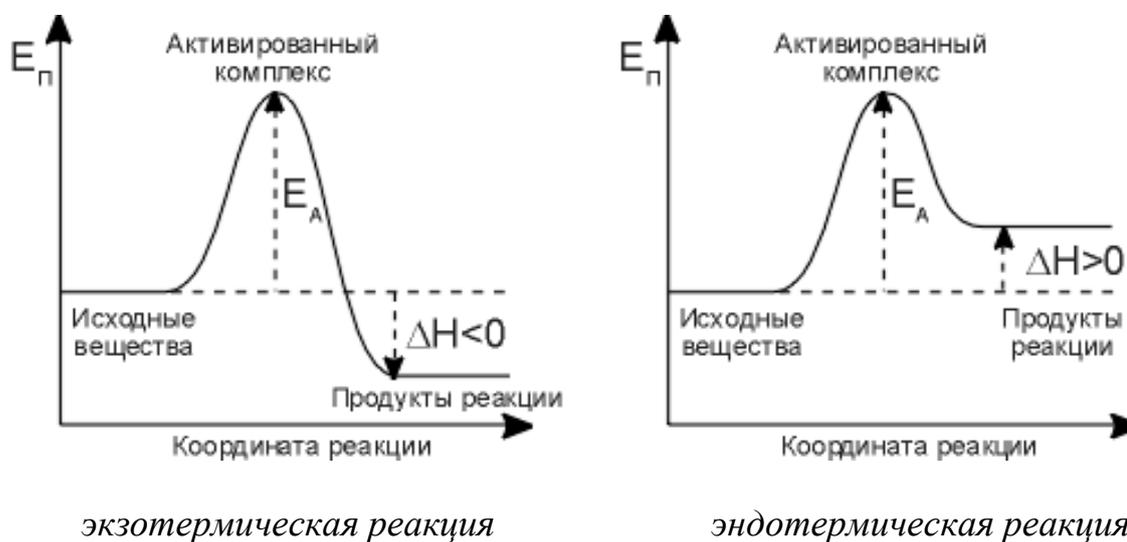


Рисунок 3.2 – Схема перестройки химических связей в ходе реакции

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, $\Delta H > 0$).



экзотермическая реакция

эндотермическая реакция

Рисунок 3.3 – Энергетические диаграммы простых реакций

Кроме того, энергетические диаграммы поясняют физический смысл энергии активации. В теории переходного состояния E_A 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 К) 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.

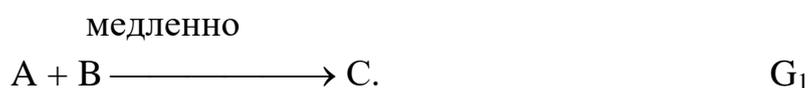
Каждый катализатор характеризуется *селективностью*, т.е. способностью ускорять только одну реакцию из нескольких возможных, и *активностью*, т.е. величиной, показывающей, во сколько раз катализатор увеличивает скорость процесса.

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:

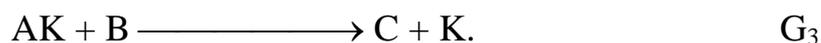


При добавлении в систему катализатора механизм реакции изменяется, и на первой стадии происходит взаимодействие вещества А с катализатором К с образованием неустойчивого химического соединения АК:



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

быстро



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.*

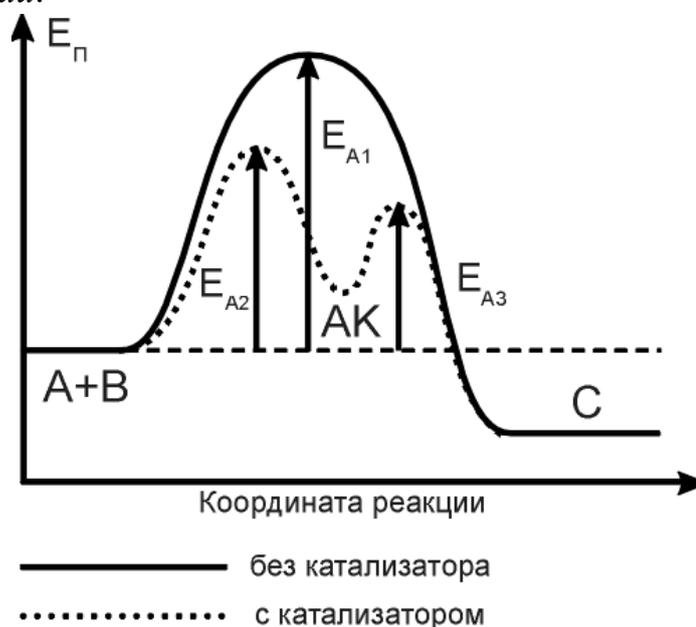


Рисунок 3.4 – Энергетическая диаграмма каталитической реакции

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 рН 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

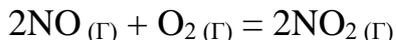
Обратимые реакции – химические реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух противоположных (прямом и обратном) направлениях:

— *прямая реакция* →

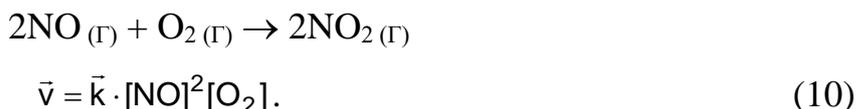


← обратная реакция —

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

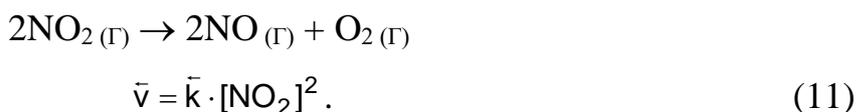


Первоначально в системе присутствуют только исходные вещества, их концентрация максимальна, соответственно максимальной будет и скорость прямой реакции:



По мере образования NO_2 исходные вещества расходуются, 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:



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.

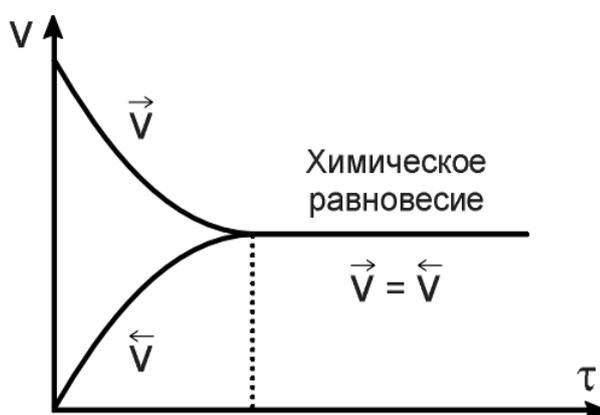


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости прямой и обратной реакции от времени

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 $\bar{v} = \bar{v}$, можно записать:

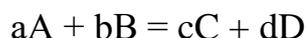
$$\bar{k} \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = \bar{k} \cdot [\text{NO}_2]^2. \quad (12)$$

Отсюда:

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

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:

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

Константа равновесия представляет собой отношение произведения молярных концентраций продуктов реакций 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.

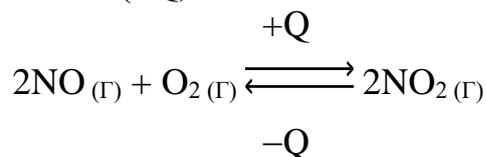
Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется правилом, впервые сформулированным французским химиком и металловедом Анри Луи Ле Шателье в 1884 году и названным в его честь *принципом Ле Шателье*:

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):



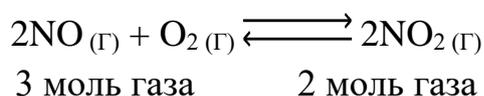
При повышении температуры, т.е. при внесении в систему дополнительной энергии, равновесие смещается в сторону обратной эндотермической реакции, которая этот избыток энергии расходует. При уменьшении температуры, наоборот, равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла, чтобы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



$$V_{\text{исх}} > V_{\text{прод}}$$

$$\Delta V = V_{\text{прод}} - V_{\text{исх}} < 0$$

Поэтому при повышении давление 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 №3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Введение

Поведение и свойства вещества в поверхностном слое (на границе контакта фаз) и в объеме существенно различаются. Изучение причин имеющихся различий и систематическое использование поверхностных явлений в практике привели к появлению новых направлений в науке и технике, таких как химия и физика поверхности, коллоидная химия, химия сорбентов, теория и технология адгезионных процессов и др.

В частности, изучение процессов адгезии позволило понять причины смачивания и прилипания тел друг к другу и разработать многочисленный ассортимент клеев, дающих прочное сцепление с металлами, керамикой, стеклом, резиной, деревом и другими материалами (адгезия характеризуется образованием связи между молекулами разнородных веществ, в отличие от когезии – явления, характеризующегося образованием межмолекулярных связей между молекулами одного и того же вещества).

Повышенный интерес к поверхностным явлениям наблюдается в последние годы в связи с появлением наноматериалов, развитием нанотехнологий, разработкой теории фракталов применительно к описанию материалов, размывающей грани между поверхностными (двумерными) и объемными (трехмерными) объектами.

Сорбция: адсорбция и абсорбция. Сорбент и сорбат.

Физическая адсорбция, хемосорбция

Сорбция (от лат. *sorbeo* – поглощаю) – процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого. Вещество, частицы которого поглощаются (газ, жидкость или растворенный компонент), называется «**сорбат**» (иногда – «сорбтив»). Поглотитель (чаще всего твердое тело) называется **сорбентом**. Сорбат может поглощаться сорбентом только поверхностью (процесс адсорбции) или всем объемом (процесс абсорбции).

Адсорбция – процесс концентрирования вещества в пограничном слое на границе контакта фаз. По агрегатному состоянию фаз границы контакта делят на следующие группы: твердое тело – твердое тело, твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, жидкость – жидкость, жидкость – газ (сокращенно, Т–Т, Т–Ж, Т–Г, Ж–Ж, Ж–Г соответственно).

Абсорбция – это процесс объемного поглощения вещества, который, начинаясь с поверхности поглощающего тела, со временем распространяется на весь его объем.

Физическая адсорбция имеет место в том случае, когда частицы адсорбата и адсорбента связываются только относительно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовыми силами). Процесс физической адсорбции сопровождается выделением сравнительно небольшого количества теплоты – в пределах 8...20 кДж/моль.

В тех случаях, когда имеет место химическое взаимодействие адсорбата и адсорбента, процесс адсорбции называют *хемосорбцией*. Образование химической связи приводит к формированию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Тепловой эффект процесса хемосорбции имеет, как правило, порядок 100 кДж/моль и является экзотермическим. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода металлами. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную химическую реакцию.

Основы адсорбционных процессов. Основные термины и определения

Адсорбент – твердое тело, используемое в качестве средства очистки (разделения).

Адсорбтив (синоним: адсорбат) – вещество, подлежащее удалению для достижения эффекта очистки (разделения).

Объемная фаза (синонимы: поток, среда) – среда, подвергаемая очистке (разделению). Она представляет собой жидкость или газ.

Адсорбционный процесс заключается в приведении в контакт объемной фазы и адсорбента, в ходе которого нежелательные молекулы объемной фазы поглощаются адсорбентом, а объемная фаза становится чистой.

Это краткое описание процесса адсорбционной очистки предполагает, что подвергаемая очистке объемная фаза представляет собой смесь компонентов, один (одни) из которых поглощается лучше, чем другой (другие). Различия в адсорбируемости компонентов вытекают из различий в свойствах, строении и структуре молекул объемной фазы, взаимодействующих с адсорбентом.

Свое проявление эти различия находят в адсорбционной емкости (синонимы: адсорбционная активность, величина адсорбции, концентрация адсорбата в адсорбенте), которая характеризует способность единичной массы (объема) адсорбента поглощать компоненты очищаемой среды.

Природа адсорбции и пористая структура адсорбентов

Все тела, имеющие поверхность – адсорбенты. Адсорбция (задерживание, концентрирование) молекул объемной фазы в твердом теле происходит из-за того, что у молекул поверхности отсутствуют родственные соседи и они взаимодействуют с молекулами сопряженной объемной фазы.

Силы молекулярного взаимодействия при адсорбции подобны силам, которыми обусловлена конденсация паров. Они носят название физических, или ван-дер-ваальсовых сил. Различают два типа ван-дер-ваальсовых сил: *неспецифические* и *специфические*.

Силы первого типа называют также дисперсионными. Их существование и величина связана с молекулярной массой, участвующего во взаимодействии вещества и, чем она выше, тем, как правило, вещество легче конденсируется и сильнее адсорбируется.

Специфические силы – это силы электростатической природы. Они проявляются в тех случаях, когда фрагмент поверхности твердого тела и молекулы объемной фазы имеют локально сосредоточенные электрические заряды. Из двух рассмотренных выше видов взаимодействий более сильными, как правило, являются неспецифические (дисперсионные) силы.

Ван-дер-ваальсовы силы, конечно, не единственный вид взаимодействия. Кроме них, существуют силы химические. В соответствие с типом сил различают адсорбцию физическую и химическую.

Итак, все тела, имеющие поверхность, - адсорбенты. Промышленные адсорбенты – это твердые тела имеющие высокоразвитую поверхность, с развитой пористой структурой.

Если размер некоторых пор адсорбента меньше, чем критический размер молекул адсорбата, то, очевидно, в эти поры эти молекулы проникнуть не смогут и адсорбироваться в них не будут. Отсюда следует важный вывод. Если в некотором адсорбенте присутствуют поры только одного размера, то такой адсорбент будет поглощать молекулы веществ, критические диаметры которых не превысят размер пор. Такой адсорбент называют однороднопористым и он обладает свойствами молекулярного сита. Эффект разделения веществ,

основанный на различиях в размерах адсорбирующихся молекул, носит название молекулярно-ситового эффекта.

Молекулярно-ситовой эффект является средством разделения смесей, в состав которых входят вещества с молекулами, различающихся размеров.

В ходе синтеза адсорбентов в их структуре возникают поры, размеры которых превышают верхнюю границу (1-1,5 нм) размера микропор. Образование таких пор рассматривают как положительный фактор, так как поры значительного размера облегчают миграцию адсорбирующихся молекул внутри структуры адсорбентов. Их называют *транспортными* порами. Выделяют две разновидности транспортных пор: *мезопоры* и *макропоры*. Условной границей, разделяющей их, считают 100-200 нм. Существование границы связано с тем, что в мезопорах, в отличие от макропор, возможно протекание капиллярной конденсации.

Величина адсорбции

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его удельной площадью поверхности s_0 :

$$s_0 = s/m,$$

где s – площадь поверхности адсорбента; m – его масса:

$m=dV$ (d – плотность адсорбента, кг/м^3 , V – объем, м^3). Отсюда

$$s_0 = s/(dV) = (1/d)(s/V) = (1/d)\delta,$$

где $\delta = s/V$ – степень дисперсности (раздробленности) адсорбента.

Удельная площадь поверхности адсорбента s_0 , а, следовательно, и его адсорбционная способность, будут тем больше, чем больше его степень дисперсности δ или чем меньше линейные размеры частиц, на которые раздроблен адсорбент.

Активные (хорошо поглощающие) адсорбенты обладают весьма большой удельной площадью поверхности. Например, наиболее часто применяемые в научных целях и производственной практике поглотители – активированный уголь, силикагель, цеолиты – имеют s_0 до нескольких сотен и даже тысяч метров квадратных на 1 г (!).

Способность адсорбента поглощать адсорбат характеризуется величиной адсорбции. Величина адсорбции – это избыток массы адсорбата в пограничном слое над массой его в равном объеме окружающей среды, отнесенный к единице поверхности адсорбента.

Иногда величину адсорбции выражают в молях адсорбата, отнесенных к 1 м^2 (или к 1 см^2) поверхности адсорбента. Поскольку довольно часто поверхность адсорбента неизвестна, величину адсорбции выражают в молях адсорбата, отнесенных к 1 г адсорбента (моль/г).

ТЕМА №4. ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Основные понятия и определения

Науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах (colloid science (наука о коллоидах), colloid and surface science (наука о коллоидах и поверхности)) по праву можно назвать *физикой и химией реальных тел*, поскольку большинство окружающих нас объектов: почва и многие минералы, тела растительного и животного мира, облака и туманы (и, в принципе, сама атмосфера Земли), продукты питания (молоко, сливочное масло, хлеб и т. д.), а также части человеческого тела (по сути, мы сами) – представляют собой не что иное, как дисперсные системы. Значение данной науки очень трудно переоценить. Практически нет такого производства, хотя бы отдельные стадии которого осуществлялись бы без участия поверхностных явлений и дисперсных систем. Измельчение сырья, промежуточных и конечных продуктов, флотация, брикетирование, гранулирование, спекание, склеивание, покраска – все эти и многие другие процессы протекают в дисперсных системах, и в них огромную роль играют адгезия, смачивание, капиллярность, седиментация, коагуляция, а также многие другие поверхностные (или коллоидно-химические) явления.

Закономерности протекания поверхностных явлений (например, структурообразования) служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, цемента, ситаллов, сорбентов и катализаторов, смазочных и лакокрасочных материалов, моющих средств, пищевых и лекарственных продуктов. Функциональные свойства этих материалов зависят от их дисперсности, природы поверхности и межфазных взаимодействий.

Основным объектом изучения является *дисперсная система* (ДС), под которой понимают гетерогенную систему, состоящую из двух (и более) фаз, одна из которых – *дисперсная фаза* (ДФ) – раздроблена и распределена в другой – *дисперсионной среде* (ДСр). Поверхностные явления (ПЯ) могут протекать как на границе раздела фаз ДФ/ДСр, так и на любых других протяженных межфазных границах.

Поверхностные явления обусловлены тем, что молекулы (а также атомы или ионы), находящиеся в поверхностных слоях конденсированных (жидких или твердых) тел, обладают избытком энергии по сравнению с молекулами, расположенными в объеме фазы. *Движущей силой любых поверхностных явлений является стремление системы уменьшить свою энергию*. В общем случае энергию системы (G) можно рассматривать как сумму двух составляющих – энергии объема фазы (G_V) и поверхностной энергии (G_S):

$$G = G_V + G_S.$$

Признаки дисперсных систем

Основными признаками дисперсных систем, определяющими их особые свойства, являются гетерогенность и дисперсность.

Гетерогенность (многофазность) выступает как признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности (поверхностного слоя), на которой протекают поверхностные процессы и явления, которые не только определяют граничную между фазами область, но и обуславливают коллоидное состояние вещества. Гетерогенность определяет наличие поверхностей раздела и обуславливает характерные свойства дисперсных систем. Следует учитывать, что гетерогенность определяет качественные, но не количественные отличия дисперсных систем от гомогенных систем (например, растворов).

Вторым (количественным) признаком дисперсных систем является **дисперсность**, которая определяется размерами и формой частиц дисперсной фазы. Эти частицы могут иметь различную форму: сферическую, кубическую, прямоугольную, цилиндрическую, чаще всего – неправильную, причем в одной и той же дисперсной системе частицы ДФ могут иметь различную форму и размеры. Дисперсные системы, размер частиц ДФ которых (дисперсность) одинаков, называют монодисперсными; системы, содержащие частицы различных размеров (дисперсности), называют полидисперсными. Величина дисперсности системы (D) связана с эффективным диаметром (размером) частиц дисперсной фазы (a) соотношением:

$$D = 1/a$$

Эффективный диаметр сферических частиц равен их диаметру, кубических – длине ребра куба. Если частицы ДФ имеют форму нити, то их эффективный размер равен диаметру нити; под эффективным размером (диаметром) пленок понимают их толщину (δ).

Удельную поверхность, являющуюся количественной характеристикой дисперсности, или степени раздробленности системы, обычно определяют, как отношение общей поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, или поверхности раздела фаз ДФ/ДСр) ($S_{\text{общ}}$) к массе дисперсной фазы (m):

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{общ}} / m, [S_{\text{уд}}] = \text{м}^2/\text{г},$$

Дисперсность придает новые свойства как отдельным элементам дисперсной системы, так и самой системе в целом. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, поскольку увеличивается доля вещества (молекул, атомов, ионов) в поверхностном слое, т. е. в коллоидном (высокоэнергетическом) состоянии. При этом все более и более сильно проявляется специфика дисперсных систем. Так, при увеличении дисперсности (раздробленности) возрастает величина удельной поверхности ДС, а также кривизна этой поверхности, что приводит к резкому росту избыточной поверхностной энергии на межфазной поверхности и интенсификации протекающих на ней процессов.

Важно понимать, что гетерогенность является универсальным признаком, поскольку объектом химии поверхностных явлений и дисперсных систем может выступать любая многофазная система (или ее межфазная поверхность),

тогда как одна только дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность того или иного объекта к дисперсным системам. Например, истинные растворы формально можно рассматривать как дисперсии молекулярно растворенного вещества в растворителе, однако они не обладают свойством многофазности и, значит, не могут быть отнесены к дисперсным системам.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы могут быть классифицированы на виды (группы, классы) различным образом. Рассмотрим основные пять видов классификации дисперсных систем. В соответствии с характером взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды различают *лиофильные* и *лиофобные* дисперсные системы.

Первые характеризуются сильным взаимодействием частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, вследствие чего термодинамически устойчивы и могут образовываться самопроизвольно ($\Delta G_{\text{обр}} < 0$). В лиофобных системах взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды слабое, такие системы термодинамически неустойчивы, и для их получения необходимо затратить некоторую, порой довольно большую, энергию ($\Delta G_{\text{обр}} > 0$).

Исходя из кинетических свойств дисперсной фазы (по степени свободы, подвижности частиц ДФ), различают *свободнодисперсные* и *связнодисперсные* системы.

В первых частицы ДФ не связаны друг с другом (или с дисперсионной средой) и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. К таким системам относятся золи, разбавленные эмульсии, аэрозоли. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы сильно взаимодействуют друг с другом либо с молекулами дисперсионной среды, в результате чего не могут свободно перемещаться по ее объему. Примерами таких систем являются гели, пасты и высококонцентрированные эмульсии. К связнодисперсным системам относятся также системы, в которых дисперсионная среда характеризуется очень высокой вязкостью, вследствие чего перемещение частиц дисперсной фазы по ее объему затруднено (а на практике почти невозможно). Такими системами являются дисперсные системы с твердой дисперсионной средой (твердые пены, минералы и т. д.).

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды выделяют девять видов дисперсных систем, обозначаемых в виде дроби, в которой в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы (ДФ), а в знаменателе – дисперсионной среды (ДСр).

По размеру частиц дисперсной фазы различают *грубодисперсные* (макрогетерогенные), *микродисперсные* (микрогетерогенные) и

ультрамикродисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы. В первых средний размер частиц дисперсной фазы превышает 10^{-5} м ($a > 10$ мкм), во вторых может изменяться в пределах 10^{-5} – 10^{-7} м ($0,1$ мкм $< a < 10$ мкм), в третьих составляет 10^{-7} – 10^{-9} м (1 нм $< a < 100$ нм). Таким образом, можно сказать, что грубодисперсные системы содержат частицы миллиметрового размера, микродисперсные системы – микрометрового, а ультрамикродисперсные системы – частицы нанометрового размера.

Учитывая это, ультрамикродисперсные системы в последнее время часто называют нанодисперсными и рассматривают их не только в рамках коллоидной химии, но и в рамках новых дисциплин, появившихся в последние несколько десятилетий, – нанохимии, нанофизики и т. д.

Дисперсность коллоидных частиц (частиц дисперсной фазы) может проявляться в различном количестве направлений. Если частички дисперсной системы дисперсны в трех направлениях (капли, пузырьки, твердые частицы), то такие системы называют трехмернодисперсными (дисперсность проявляется во всех направлениях, она изотропна). К таким системам относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, а также сферические мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Если частицы дисперсной фазы в одном направлении имеют макроразмеры (протяженны), а в двух других – дисперсны (нити, волокна), то данные системы называют двумернодисперсными (дисперсность анизотропна и проявляется только в двух направлениях). Примерами таких систем являются капилляры, пористые тела, цилиндрические мицеллы, а также открытые в последнее время нанотрубки. Если дисперсная фаза дисперсна только в одном направлении, а в двух других макрогетерогенна (пленки, мембраны), то такие системы являются одномернодисперсными (дисперсность анизотропна и проявляется только в одном направлении). К этим системам относятся пленки Лэнгмюра – Блоджетт, тонкие жидкие (или твердые) пленки, адсорбционные слои, а также пластинчатые мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ.

Образование высокодисперсных систем.

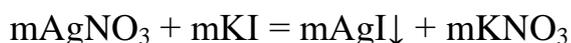
В общем случае получение высокодисперсных систем возможно двумя принципиально различными способами:

- 1) диспергированием или измельчением крупных частиц до размера коллоидных и
- 2) конденсацией, т.е. укрупнением, соединением отдельных атомов, ионов или молекул до частиц коллоидного размера.

При этом обязательным условием образования дисперсных систем является взаимная нерастворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Строение коллоидных частиц

Как известно, при взаимодействии водных растворов нитрата серебра AgNO_3 и иодида калия KI в количествах близких к стехиометрическому выпадает осадок AgI . Уравнение этой реакции можно записать в следующем виде:



где m – число моль, соответствующее эквивалентному количеству компонентов (обычно при равенстве стехиометрических коэффициентов типа m их взаимно сокращают).

Если же один из этих реагентов взять в избытке (обозначим как $m+n$, где n – число моль реагента, взятого в избытке), то выпадения осадка не происходит. Причина заключается в том, что в процессе зарождения и формирования кристаллов иодида серебра один из компонентов, необходимых для дальнейшего построения кристаллической решетки AgI , быстро заканчивается и рост кристалликов прекращается. Кристаллики AgI , образующиеся в этих условиях, не успевают достичь размеров, необходимых для осаждения, и удерживаются в растворе во взвешенном состоянии. Химическая реакция в этих случаях протекает точно так же как и при эквивалентном соотношении компонентов, но с учётом избытка одного из реагентов её уравнение можно представить следующим образом:

При избытке KI



При избытке AgNO_3



$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 где [ядро] ПОИ п р о т и в о и о н ы
 (потенциал-
 определяющие ионы)

{[ядро] адсорбционный} диффузный слой

{коллоидная частица} диффузный слой

|-----мицелла-----|

При этом сформировавшиеся кристаллики AgI имеют размеры коллоидных частиц и образуют их нейтральное ядро. Одновременно ионы, оказавшиеся в растворе в избытке, в стремлении продолжить рост кристаллической решётки закрепляются (адсорбируются) на её поверхности в соответствующих позициях (узлах кристаллической решётки), придавая частице соответствующий электрический заряд. Их называют потенциалопределяющими ионами. Поскольку все частицы формируются в одинаковых условиях, то и заряжаются одинаково. Это не даёт им возможности слипаться при столкновениях и, образуя более крупные агрегаты, выпадать в осадок. Заряженная таким образом поверхность частиц притягивает из раствора противоионы. Поскольку тех ионов, что необходимы для построения кристаллической решетки, в растворе

не осталось, то притягиваются любые имеющиеся противоионы. При этом в силу их не идентичности кристаллической решётке полной нейтрализации заряда на поверхности не происходит. Только часть $(n - x)$ из числа противоионов удерживается непосредственно около поверхности частицы и вместе с потенциалопределяющими ионами образуют неподвижный так называемый *адсорбционный слой*. Остальная же часть (x) противоионов, не удерживаемая поверхностью, остаётся в растворе и в результате теплового движения окружающей жидкости и диффузии стремится равномерно распределиться в нём, образуя подвижный *диффузный слой*. Все вместе они образуют *мицеллу*. За пределами диффузного слоя заряд мицеллы нейтральный.

Свойства коллоидных растворов

Как уже отмечалось, коллоидно-диспергированные системы обладают рядом специфических свойств. Основными из них являются оптические, электрические, молекулярно-кинетические, реологические свойства, а также поверхностные явления, обусловленные их способностью поглощать или сорбировать другие вещества.

Оптические свойства коллоидных растворов основаны на их способности рассеивать и поглощать (абсорбировать) световые лучи, что связано с определённым соотношением размеров дисперсных частиц и длиной световой волны. В истинных растворах свет не рассеивается, они являются оптическими пустыми.

Электрические свойства коллоидных растворов или электрокинетические явления обусловлены наличием электрического заряда, как у коллоидных частиц, так и у дисперсионной среды. Это приводит к тому, что при наличии внешней разности электрических потенциалов происходит направленное перемещение заряженных коллоидных частиц и самой дисперсионной среды. В первом случае явление называется *электрофорезом*, а во втором – *электроосмосом*.

Молекулярно-кинетическими называют свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмос и седиментация.

Броуновское движение – это беспорядочное движение коллоидных частиц. Причиной этого видимого движения является непрерывное, невидимое даже в микроскоп, хаотическое тепловое движение молекул дисперсионной среды, непрерывно сталкивающихся с коллоидными частицами. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды; она

возрастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды.

Для коллоидных частиц, обладающих тепловым движением, присущи также явления диффузии и осмоса. Диффузия – это самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации. Скорость диффузии при постоянной температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. Осмос – это односторонняя диффузия вещества через полупроницаемую мембрану. Характерным признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ, является очень медленная скорость диффузии и низкое осмотическое давление.

Кроме этого, в коллоидных системах, вопреки диффузии и тепловому движению, наблюдается своеобразное распределение коллоидных частиц по высоте. В нижних слоях раствора концентрация дисперсных частиц может быть существенно выше, чем в верхних. Связано это с их перемещением под действием гравитационного поля. Наиболее заметно это явление имеет место в грубодисперсных системах и наблюдается даже в небольших объёмах в виде осаждения (седиментации) относительно более крупных и тяжёлых частиц под действием силы тяжести. Такие системы кинетически (седиментационно) неустойчивы. В истинных растворах низкомолекулярных веществ седиментация совершенно ничтожна и проявляется только в очень больших объёмах, например, изменение атмосферного давления с высотой. Коллоидные системы (золи) занимают в этом ряду промежуточное положение, но, так как размеры коллоидных частиц очень малы, то коллоидные системы, также как истинные растворы, являются кинетически (седиментационно) устойчивыми, т.е. в них не происходит осаждения дисперсной фазы. Но с течением времени в зависимости от соотношения плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные частицы определённым образом распределяются в объёме дисперсионной среды, и при неизменных внешних условиях такое распределение сохраняется постоянным: более тяжёлые частицы оказываются в нижней части сосуда, более лёгкие концентрируются в верхних слоях.

Коагуляция (от лат. coagulum –сгусток) – слипание коллоидных частиц с образованием более или менее крупных агрегатов. Коагуляция – проявление термодинамической неустойчивости дисперсных систем. Процесс укрупнения коллоидных частиц связан с потерей агрегативной устойчивости и приводит к потере ими кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка. Коагуляция в разбавленных системах приводит к образованию хлопьев, выпадающих в осадок (или всплывающих), тогда как в концентрированных системах может также привести к возникновению сплошной пространственной структуры – геля.

Коагуляцию вызывают различные воздействия: добавление различных веществ – коагулянтов (электролитов или неэлектролитов), длительный диализ, электрофорез, повышение температуры, действие света и др. высокочастотных электромагнитных колебаний, а также ультразвуковых колебаний, встряхивание и перемешивание.

Наиболее изучена коагуляция, вызываемая электролитами. Коагулирующее действие электролитов связано со сжатием двойного электрического слоя на поверхности дисперсных частиц (уменьшением дзета-потенциала) и одновременным снижением лиофильности поверхности. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определённый (обычно короткий) промежуток времени, называется порогом коагуляции (γ). Для различных электролитов величины порогов коагуляции могут сильно варьировать.

Коагуляции препятствуют электрический заряд частиц (электрический фактор устойчивости) и сольватация их поверхности (молекулярно - сольватационный фактор), а иногда – адсорбция на ней молекул поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ - стабилизаторов (структурно-механический). Для коллоидных систем это явление получило название коллоидной защиты, которая обусловлена образованием структурно-механического барьера на поверхности частиц. Добавление высокомолекулярных веществ к лиофобным золям может привести иногда и к уменьшению устойчивости по отношению к электролитам (сенсбилизация) и даже к коагуляции. Снижение величины электрического заряда (или дзета-потенциала) коллоидных частиц и их сольватации (обычно изменения электрических свойств и сольватации поверхности частиц происходят одновременно) вызывает коагуляцию.

Коагуляция очень распространена в природных и техногенных дисперсных системах. Она играет важную роль в геологических и почвенных процессах, в биологических и метеорологических явлениях. Явления коагуляции представляют интерес в связи с вопросами агрегативной устойчивости многих дисперсных систем, напр. почв, коллоидных растворов, суспензий различных веществ и в том числе продуктов питания и лекарственных веществ. Коагуляцию широко применяют в разнообразных технологических процессах (напр., деэмульгирование нефти, очистка питьевой воды и воздуха с целью освобождения от взвешенных частиц и бактерий).

ТЕМА №5. 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.

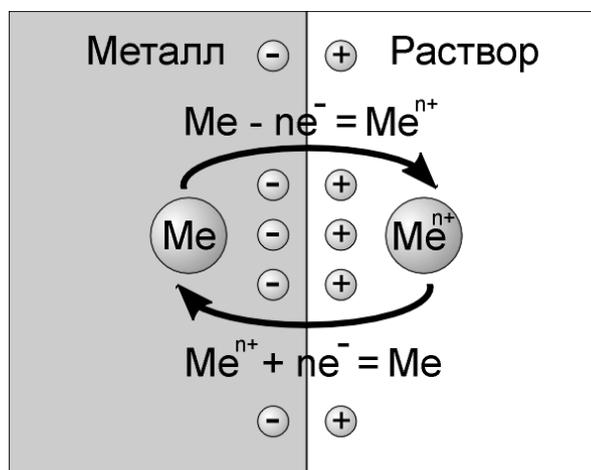


Рисунок 1.1 – Схема, иллюстрирующая механизм образование двойного электрического слоя на границе металл-раствор

Для всех металлов (Me) характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы (катионы) металла (Meⁿ⁺), 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

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 рН 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 измерены при стандартных условиях. Таковыми являются концентрация (активность) всех веществ, кроме растворителя, равная 1 моль/л, рН=0, температура 298°К, 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

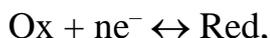
кислоты, в котором взвешен осадок малорастворимого хлорида серебра. Процесс, протекающий на данном электроде выражается уравнением:



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*:

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

где $E_{\text{Ox/Red}}$ и $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ – 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); [Ox] и [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 ($R = 8,314 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $F = 96494 \text{ Кл}/\text{моль}$) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (умножая на 2.3). Тогда, при температуре 298К уравнение Нернста примет вид:

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

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.

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:



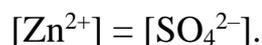
Так как на цинковом электроде происходит процесс окисления, цинк в элементе Даниэля является анодом. На медном электроде протекает реакция восстановления, поэтому медь служит анодом.

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

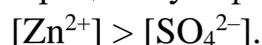


В результате процесса (12) возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток. Поэтому данная реакция называется *токообразующей*.

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:

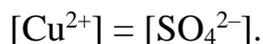


Однако, по мере работы гальванического элемента цинковая пластинка растворяется и в раствор переходят избыточные ионы цинка, поэтому их концентрация превышает концентрацию сульфат-ионов:



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:



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



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.

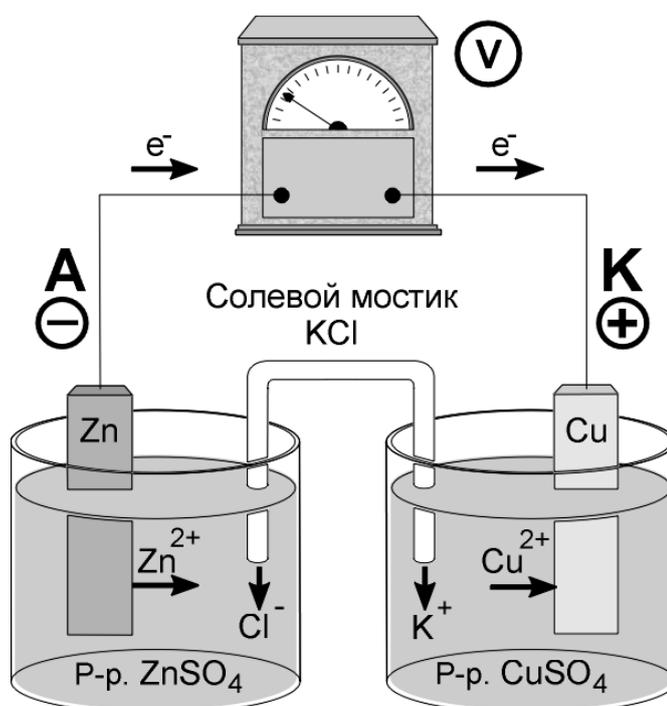


Рисунок 2.3 – Элемент Даниэля

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 анодным пространством, обозначается двумя вертикальными чертами. Например, схема элемента Даниэля имеет вид:



Схема элемента Вольта, где катодное и анодное пространства не разделены имеет вид:



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:

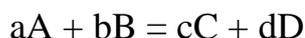
$$\Delta E = E_K - E_A \quad (13)$$

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).

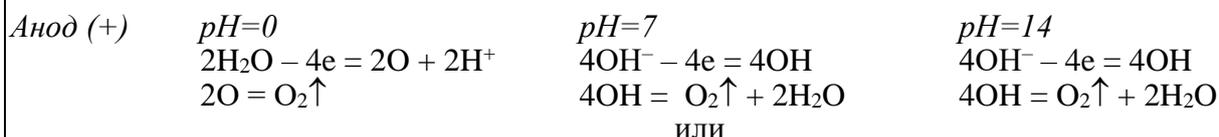
Электрод, на котором протекают процессы восстановления, называется катодом. В электролизере он заряжен отрицательно (подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока).

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 пространстве.

Особенности протекания электрохимических процессов в водных растворах обусловлены способностью молекул воды поворачиваться как окислению (на аноде), так и восстановлению (на катоде).



		$2\text{H}_2\text{O} - 4e = 2\text{O} + 2\text{H}^+$ $2\text{O} = \text{O}_2\uparrow$	
<i>Катод (-)</i>	$pH=0$ $2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}$ $2\text{H} = \text{H}_2\uparrow$	$pH=7$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{H} + 2\text{OH}^-$ 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 ОН (на аноде) и Н (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.

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

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+} ... H . 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 осаждать 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 $Me^{n+} + ne = Me$ 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 разрядки 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 №6. 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.

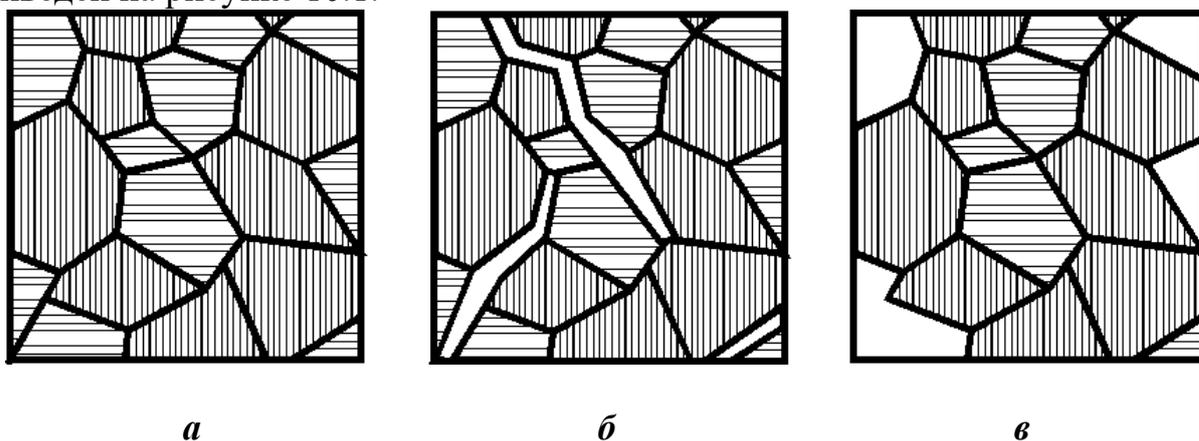


Рисунок 10.1 – Виды коррозионных разрушений металлов:
а – исходный сплав, б – межкристаллитная коррозия, в – избирательная коррозия;
Участки с разной штриховкой соответствуют различным компонентам сплава

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

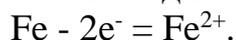
Механизм электрохимической коррозии стали

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.

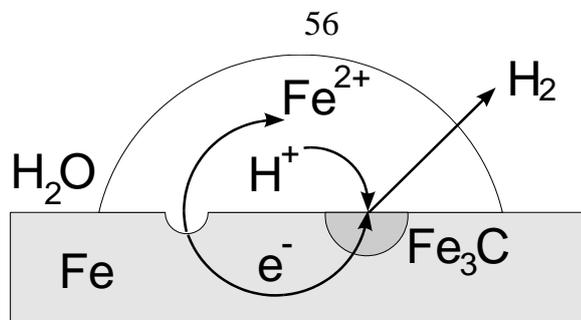
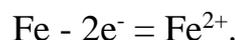


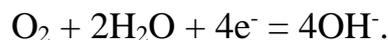
Рисунок 10.2 – Схема коррозии стали с водородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит

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:

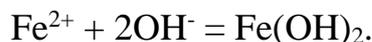


При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

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 бурый ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), коричневым ($\text{FeO}(\text{OH})$), зеленым ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), черным (Fe_3O_4).

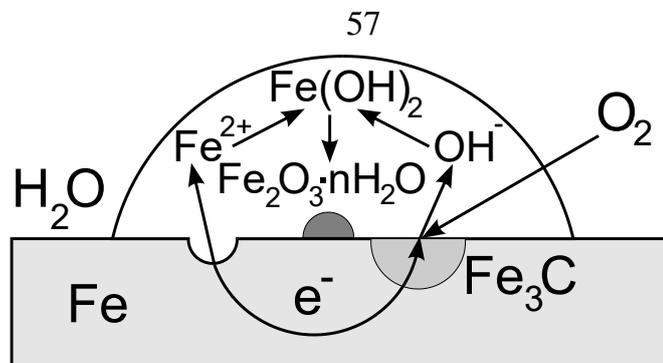
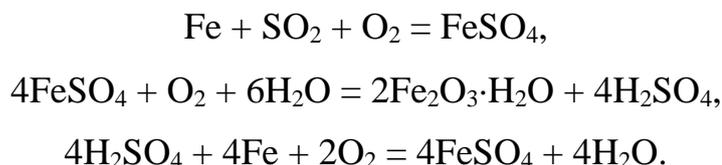


Рисунок 10.3 – Схема коррозии стали с кислородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит

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) (SO₂) в последние годы вносит большой вклад в разрушение стальных конструкций. Это связано с большим количеством SO₂ 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, CaCl₂, MgCl₂) 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:



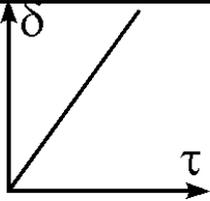
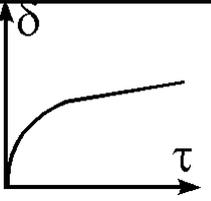
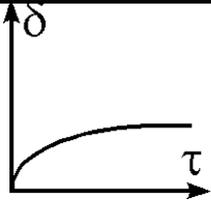
Как видно из приведенных реакций, хлорид-ионы выполняют роль катализаторов реакций коррозии, значительно увеличивая их скорость.

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 кислорода в газовой смеси.	Толщина пленки прямо пропорциональна натуральному логарифму продолжительности окисления: $\delta = k \cdot \ln \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления.

		
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.

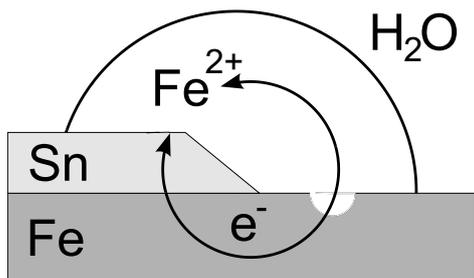
Легирование металлов

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:

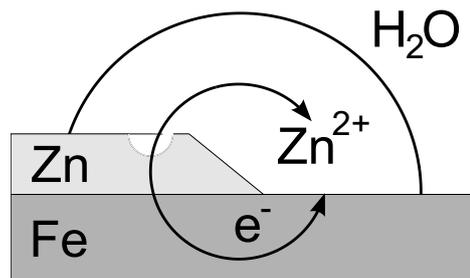
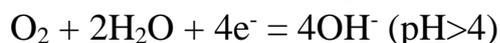
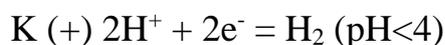
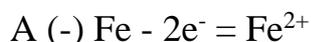


Сталь, покрытая оловом

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

(-) анод катод (+)

Окисление *восстановление*

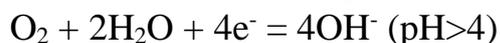
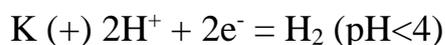
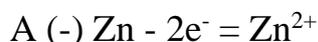


Сталь, покрытая цинком

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

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% V_2O_5 , 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.

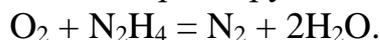
1. *Фосфаты металлов* (дифосфат меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, дифосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полифосфат алюминия $\text{Al}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и др.). Под действием воды, проникающей в покрытие, фосфаты диссоциируют с образованием комплексной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

2. *Метабораты металлов* (метаборат цинка $Zn(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$, метаборат бария $Ba(BO_2)_2$ и др.). Водные вытяжки таких пигментов имеют слабощелочную реакцию ($pH=7.3-10.0$). Это позволяет нейтрализовать коррозионно-активную среду, проникающую к поверхности металла.

3. *Ферриты металлов* (феррит магния $MgO \cdot Fe_2O_3$, феррит кальция $CaO \cdot Fe_2O_3$ и др.). Механизм действия этих пигментов аналогичен действию метаборатов.

Изменение свойств коррозионной среды

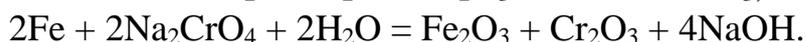
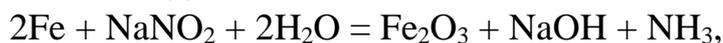
Изменение свойств коррозионной среды направлено на снижение концентрации веществ, способствующих коррозии. Для этого в нейтральных средах, где коррозия протекает с участием кислорода, его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстановлением с помощью гидразина (N_2H_4), сульфитов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

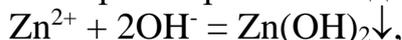
По механизму действия ингибиторы можно разделить на анодные, катодные и смешанные.

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 ($((CH_3CH_2)_2NH)$), уротропин ($N_4(CH_2)_4$), формальдегид (CH_2O), пиридин (C_5H_5N).

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).

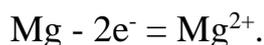
Электрохимическая защита

Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Используется электрохимическая защита в основном для защиты от коррозии больших сооружений,

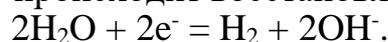
эксплуатируемых в средах электролитов. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

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.

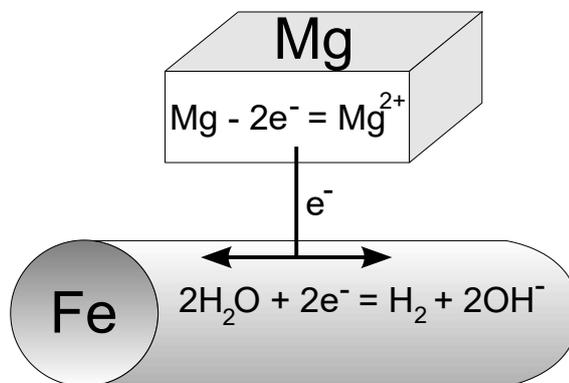


Рисунок 2.5 – Схема процессов, протекающих при катодной защите железного трубопровода в морской воде с помощью магния.

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.

ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ**

для студентов специальностей

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность;

6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация –
Оборудование предприятий пищевых производств)

№	Тема работы
1	Химическая термодинамика
2	Химическая кинетика и равновесие
3	Адсорбция
4	Коллоидные растворы
5	Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.
6	Электролиз водных растворов электролитов.
7	Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.
8	Коллоквиум (решение типовых задач)

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 подставкой 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

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).

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 альбунда.

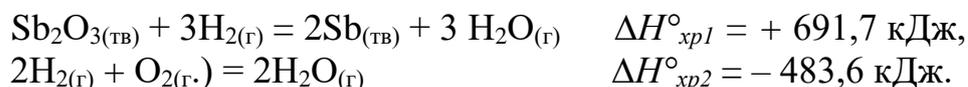
Соединения свинца. Ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). **Нитрат свинца** ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Соединения свинца поражают репродуктивные органы, органы кроветворения, замещают кальций в костных тканях, угнетают центральную нервную систему. Их главная опасность состоит в том, 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

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 термодимические 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:

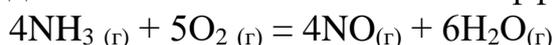


Поскольку после всех преобразований в итоге получилось уравнение (3), можно записать:

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) = \Delta H_{\text{xp3}}^\circ = -\Delta H_{\text{xp1}} + 3/2\Delta H_{\text{xp2}}^\circ$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) = -691,7 + 3/2(-483,6) = -1417,1 \text{ кДж}$$

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:

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ x.p.}} = \sum (n \Delta_f H^{\circ}_{298}) \text{ продуктов реакции} - \sum (n \Delta_f H^{\circ}_{298}) \text{ исходных веществ}$$

где n - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение. Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ x.p.}} = (4 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{NO}_{(г)}) + 6 \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - (4 \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{NH}_3_{(г)}) - 5 \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{O}_2_{(г)})).$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простых веществ равна 0, то $\Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{O}_2_{(г)}) = 0$, тогда:

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ x.p.}} = (4 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{NO}_{(г)}) + 6 \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - (4 \Delta_f H^{\circ}_{298} (\text{NH}_3_{(г)}))$$

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**

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:

$$V_{\text{исх}} = k (3[\text{NO}])^2 [\text{O}_2] = 9k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = 9 V_{\text{исх}}$$

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:

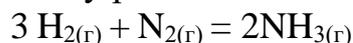
$$(V_2 / V_1) = \gamma^{(t_2 - t_1 / 10)}$$

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:

$$K = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{H}_2]^3 [\text{N}_2])$$

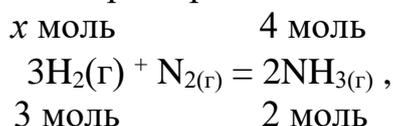
Для нахождения K в данное уравнение необходимо подставить значения равновесных концентраций всех компонентов, однако равновесная концентрация водорода неизвестна. Поэтому необходимо найти ее значение:

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	(рассчитал и из пропорции)		-

Равновесная (в момент равновесия)	$7 - 6 = 1$	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:

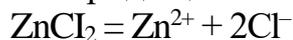
$$K = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]) = 4^2 / (1^3 \cdot 2,5) = 6,4$$

Константа равновесия реакции равна 6,4.

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:

$$E(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) = E^\circ(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}].$$

Подставим в уравнение Нернста стандартный электродный потенциал цинка (см. справочн.таблицу) и концентрацию ионов цинка. Поскольку ион цинка - двухзарядный, то $n=2$.

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 + 0.059:2 \cdot \lg(0.5) = -0.763 + 0.059:2(-0.3) = -0.772 \text{ В.}$$

2) Рассуждая аналогичным образом, рассчитаем потенциал никелевого электрода:

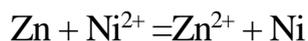
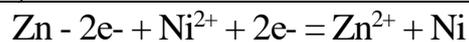
$$\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}, [\text{Ni}^{2+}] = [\text{NiSO}_4] = 0.01 \text{ M}, E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.234 + 0.059:2\lg(0.01) \\ = -0.234 + 0.059:2(-2) = -0.293 \text{ В.}$$

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:

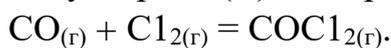
$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{А}} = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.293 - (-0.772) = 0.479 \text{ В.}$$

РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Контрольные задачи для текущей аттестации

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?

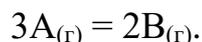
2.2. при уменьшении концентрации вещества В в 2 раза? При уменьшении давления в системе в 3 раза?

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. Рассчитайте, как изменится скорость химической реакции

4.1. при повышении температуры с 20°C до 80°C, если температурный коэффициент равен 2.5?

4.2. при повышении температуры со 100°C до 130°C, если температурный коэффициент равен 5?

4.3. при повышении температуры с 50°C до 90°C, если температурный коэффициент равен 3.2?

4.4. при понижении температуры со 110°C до 60°C, если температурный коэффициент равен 3?

4.5. при понижении температуры с 90°C до 10°C, если температурный коэффициент равен 4?

5. Вычислите температурный коэффициент реакции, если известно, что при повышении температуры

5.1. с 20°C до 60°C скорость увеличилась в 39.0625 раз.

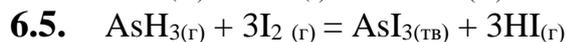
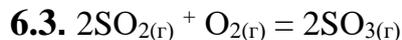
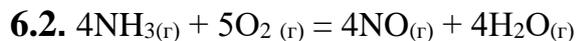
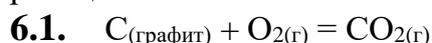
5.2. с 40°C до 60°C скорость увеличилась в 625 раз.

5.3. со 100°C до 130°C скорость увеличилась в 17.576 раз.

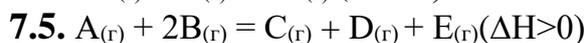
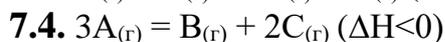
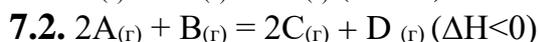
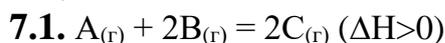
5.4. с 20°C до 50°C скорость увеличилась в 74.088 раз.

5.5. с 90°C до 140°C скорость увеличилась в 256 раз.

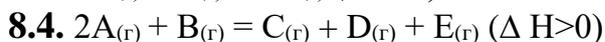
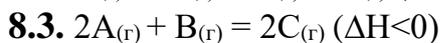
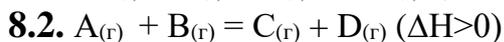
6. Запишите выражение для константы равновесия следующих химических реакций:



7. Каким образом сместить в сторону продуктов реакции равновесие химической реакции:



8. Каким образом сместить в сторону исходных веществ равновесие химической реакции: ($\Delta H > 0$)



9. В какую сторону сместится равновесие химической реакции:

- 9.1.** $A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)} + 2D_{(r)}$ ($\Delta H < 0$), при повышении давления? При повышении температуры? При понижении концентрации вещества А?
- 9.2.** $A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)}$ ($\Delta H > 0$), при повышении давления? При понижении температуры? При понижении концентрации вещества В?
- 9.3.** $2A_{(r)} + B_{(r)} = 2C_{(r)}$ ($\Delta H > 0$), при повышении давления? При повышении температуры? При понижении концентрации вещества А?
- 9.4.** $2A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)} + D_{(r)} + E_{(r)}$ ($\Delta H < 0$), при понижении давления? При понижении температуры? При повышении концентрации вещества Е?
- 9.5.** $A_{(r)} + 2B_{(r)} = C_{(r)} + 2D_{(r)}$ ($\Delta H < 0$), при повышении давления? При понижении температуры, при понижении концентрации вещества D?

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 магниевый 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.

ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ, ВЫНОСИМЫХ НА ЗАЧЕТ

1. Химическая термодинамика. Термодинамическая система. Типы систем.
2. Первый закон термодинамики для изобарного процесса (вывод формулы).
3. Понятие о стандартном состоянии.
4. Термохимия. Термохимические уравнения и их признаки.
5. Химическая кинетика. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций.
6. Закон Лавуазье-Лапласа и закон Гесса.
7. Энергия Гиббса как критерий самопроизвольности протекания химических реакций. Уравнение Гиббса.
8. Уравнения, функции и параметры состояния.
9. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики. Оценка изменения энтропии в ходе химической реакции.
10. Энтропия. Зависимость энтропии от температуры (график, пояснить).
11. Химическая кинетика. Истинная и средняя скорость химических реакций.
12. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа.
13. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
14. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс для простых реакций. Константа скорости.
15. Смещение химического равновесия. Принцип Ле – Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие.
16. Основные принципы теории активных соударений.
17. Уравнение Аррениуса (расписать все множители).
18. Теория переходного состояния.
19. Энергетические диаграммы для экзо-и эндотермических реакций.
20. Катализ и катализаторы.
21. Понятие о дисперсных системах. Классификация и характеристики дисперсных систем по степени дисперсности. Гетерогенность и дисперсность.
22. Адсорбция. Основные понятия и определения. Виды адсорбции.
23. Адсорбция из растворов.
24. Коллоидные растворы. Особые свойства коллоидных растворов.
25. Методы получения коллоидных систем.
26. Строение мицеллы.
27. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция. Седиментация.
28. Окислительно-восстановительные реакции. Электроотрицательность, степень окисления.
29. Типы ОВР. Метод электронного баланса.

30. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя на границе Ме-раствор (Ме – активный).
31. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя на границе Ме-раствор (Ме – благородный).
32. Строение гальванического элемента Даниеля. Катодные и анодные процессы. ЭДС.
33. Стандартный электродный потенциал. Электрохимический ряд напряжения металлов.
34. Уравнение Нернста. Вывод уравнения Нернста для металлического и водородного электрода.
35. Коррозия металлов. Классификация процессов коррозии.
36. Электрохимическая коррозия. Водородная и кислородная деполяризация.
37. Методы защиты от коррозии. Механизм действия защитных металлических покрытий.
38. Электролиз. Сходство и отличия гальванического элемента и электролиза.
39. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов.
40. Законы Фарадея. Области практического применения электролиза.

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Учебная программа для специальности 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа по химии составлена в соответствии с требованиями второго поколения образовательных стандартов Республики Беларусь и типовых учебных планов для студентов, обучающихся по специальностям, связанным с водным хозяйством, в Учреждении образования «Брестский государственный технический университет».

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, развитие которой в значительной степени определяет материальные достижения современной цивилизации. Химия изучает основные закономерности протекания химических процессов, их направление и скорость; строение, свойства и методы синтеза различных веществ. Поэтому понимание сущности процессов, протекающих с участием различных соединений в окружающей среде невозможно без глубоких химических знаний.

Химии принадлежит важная роль в формировании академических и профессиональных компетенций будущего инженера, специализирующегося в области охраны окружающей среды. Она является основой для изучения общеинженерных и специальных дисциплин, таких как *обращение с отходами, оценка воздействия на окружающую среду, оценка жизненного цикла продукции и более чистое производство и экологический менеджмент*. Кроме того, химия тесно связана с другими дисциплинами естественнонаучного цикла.

Целью изучения химии студентами специальности «Природоохранная деятельность», является формирование у них системы химических знаний и опыта их применения, а также развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

Задачами обучения химии в вузе являются:

- освоение химических знаний на основе важнейших законов современной химии для объяснения природных явлений и понимания сущности технологических процессов, связанных с утилизацией и переработкой отходов производства и потребления, очисткой сточных вод и газообразных выбросов, а также методов химического анализа объектов окружающей среды;

- формирование у студентов научного мировоззрения, понимания значения методов химической науки, направленных на познание окружающего мира;

- формирование у студентов рациональных приёмов мышления, умения анализировать и систематизировать данные, получаемые в ходе химического эксперимента или решения задач;

- развитие навыков самостоятельной работы, нацеленных на приобретение новых знаний, необходимых для будущей профессиональной деятельности.

Освоение учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» обеспечивает формирование следующих компетенций: БПК-3 – Применять основные фундаментальные знания и понятия общей, неорганической и органической химии, основные химические свойства и методы получения простых веществ, оценивать их влияние на окружающую среду и здоровье человека.

Изучение химии в вузе реализуется в системе *непрерывного химического образования* и должно базироваться на знаниях, умениях и навыках, полученных ранее в средних общеобразовательных учреждениях.

По окончании изучения дисциплины студенты должны *знать*:

- основные закономерности протекания химических процессов, включая представления об энергетике и скорости химических реакций;
- современные представления о строении вещества;
- закономерности, возникающие на основании периодичности изменения свойств химических элементов;
- химические свойства важнейших классов неорганических и органических соединений и методы их получения.

уметь:

- составлять уравнения химических реакций, определять выход продуктов и на основании термодинамических расчётов определять возможность и оптимальные условия для протекания химических процессов;
- анализировать условия смещения химического равновесия, а также рассчитывать количественные характеристики для равновесных процессов;
- приготавливать водные растворы веществ различной концентрации, а также производить необходимые для этого расчёты;
- использовать знания о химических процессах и свойствах веществ с целью наиболее оптимальной организации и экологической безопасности технологических процессов.

Общее количество часов и количество аудиторных часов, отводимое на изучение учебной дисциплины в соответствии с учебным планом Учреждения образования «Брестский государственный технический университет» приведено в таблице.

План учебной дисциплины для дневной 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 (работу)	Форма текущей аттестации
						Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0521-02	Природоохранная деятельность	2	3	118	3	66	34	16	16	-	-	зачет

1. СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1.1. ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАНЯТИЯ, ИХ СОДЕРЖАНИЕ

1.1.1. 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. Оксид углерода (IV) и парниковый эффект.

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.

1.1.2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции. 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.

1.1.3. Термодинамика химического равновесия

Химическое равновесие. Константа равновесия. Константы равновесия для гомогенных и гетерогенных реакций. Смещение химического равновесия. Правило Ле-Шателье.

1.1.4. Катализ

Классификация каталитических реакций. Основные понятия. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм гомогенного и гетерогенного катализаторов.

1.1.5. Фазовые равновесия

Фазовые состояния и равновесия. Правило фаз Гиббса. Вязкость жидкостей. Диаграмма состояния воды. Фазовое равновесие в одно- и двухкомпонентных системах.

1.1.6. Поверхностные явления. Адсорбция

Поверхностные явления. Термодинамическое описание поверхностных явлений. Поверхностное натяжение. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации. Поверхностно-активные вещества. Поверхностное взаимодействие контактирующих конденсированных фаз: адгезия, смачивание, растекание.

Сорбция. Адсорбция. Адсорбция на твердых и жидких поверхностях.

1.1.7. Дисперсные системы и их свойства

Классификация дисперсных систем. Коллоидные растворы. Методы получения коллоидных систем. Строение мицеллы. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем. Способы очистки золей.

1.1.8. Электрохимия

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.

Коррозия металлов. Классификация коррозионных процессов. Механизмы электрохимической коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Пассивация металлов. Методы защиты от коррозии.

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. Сопоставление процессов, протекающих при работе гальванического элемента и при электролизе.

1.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ (СЕМИНАРСКИЕ) ЗАНЯТИЯ, ИХ СОДЕРЖАНИЕ

1. Химическая термодинамика.
2. Химическая кинетика и химическое равновесие.
3. Адсорбция
4. Окислительно-восстановительные реакции.
5. Гальванические элементы.
6. Коррозия металлов.

1.3. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

1. Химическая термодинамика.
2. Химическая кинетика и химическое равновесие.
3. Дисперсные системы.
4. Окислительно-восстановительные реакции.
5. Гальванические элементы.
6. Коррозия металлов.
7. Электролиз.
- 8 Адсорбция.

3.1. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
для дневной формы получения высшего образования

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия		
1.1.1.	Химическая термодинамика	6	2	4	8	Защита л.р.
1.1.2.	Химическая кинетика и химическое равновесие	6	2	4	10	Защита л.р. Коллок-м
1.1.3.	Катализ	2	2	–	2	Тест. задания
1.1.4.	Термодинамика химического равновесия	4	2	–	6	Контр. раб.
1.1.5.	Фазовые равновесия	4	2	–	8	Контр. раб.
1.1.6.	Поверхностные явления. Адсорбция	2	2	4	4	Защита л.р.
1.1.7.	Дисперсные системы и их свойства	4	2	–	4	Контр. раб.
1.1.8.	Электрохимия	6	2	4	10	Защита л.р. Коллок-м
	ИТОГО	34	16	16	52	Зачет

4. ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Перечень литературы (учебной, учебно-методической, научной, нормативной, и др.)

Основная

1. Гамеева, О.С. Физическая и коллоидная химия : Учебное пособие / О.С. Гамеева. – СПб. : Лань, 2019. – 328 с.

2. Назаров, В.В. Коллоидная химия. Практикум и задачник : Учебное пособие / В.В. Назаров, А.С. Гродский и др. – СПб. : Лань, 2019. – 436 с.

Дополнительная

3. 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.

4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов. / Н.Л. Глинка. – под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 22-е изд., стереотип. – Л. : Химия, 1981. – 280 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

4.3. Перечень средств диагностики результатов учебной деятельности

Основным инструментом диагностики компетенций студентов в результате освоения содержания дисциплины «Физическая и коллоидная химия» являются письменные отчеты по лабораторным работам. При изучении некоторых тем используется устная форма диагностики компетенций, а именно собеседования по тематике занятия, понимаемого как прагматический тест коммуникативной компетенции, представляющий собой прямое речевое взаимодействие между преподавателем и обучающимся. Кроме перечисленных инструментов диагностики также используются письменная контрольная работа и тестовые задания, текущая аттестация и сдача зачета.

4.4. Методические рекомендации по организации и выполнению самостоятельной работы обучающихся по учебной дисциплине

Основной учебной работой студента является самостоятельная работа в течение всего срока обучения. Начинать изучение дисциплины необходимо с ознакомления с целями и задачами дисциплины, а также с формулировки знаний и умений, которые студент должен приобрести в процессе обучения. Далее следует ознакомить студента с перечнем рекомендуемой литературы, рассмотрев темы лекционных и практических занятий. Все неясные вопросы по дисциплине студент может разрешить в ходе консультации с преподавателем

Перечень вопросов для самостоятельной проработки

Химическая термодинамика. Термодинамическая система. Параметры, уравнения и функции состояния. Первое, второе и третье начала термодинамики. Закон Гесса. Расчет энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в ходе химической реакции.

Химическая кинетика и химическое равновесие. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции. Средняя и мгновенная скорость. Понятие о механизме химической 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. Химическое равновесие. Константа равновесия. Смещение химического равновесия. Правило Ле-Шателье.

Понятие о дисперсных системах. Гетерогенность и дисперсность. Особые свойства коллоидных растворов. Методы получения дисперсных систем. Адсорбция. Поверхностное натяжение.

Коллоидные растворы. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Особые свойства коллоидных систем.

Электрохимия. Уравнение Нернста. Химические источники тока. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии. Электролиз расплавов и растворов.

Вопросы к зачету по курсу «Физическая и коллоидная химия»

1. Химическая термодинамика. Термодинамическая система. Типы систем.
2. Первый закон термодинамики для изобарного процесса (вывод формулы).
3. Понятие о стандартном состоянии.
4. Термохимия. Термохимические уравнения и их признаки.
5. Химическая кинетика. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций.
6. Закон Лавуазье-Лапласа и закон Гесса.
7. Энергия Гиббса как критерий самопроизвольности протекания химических реакций. Уравнение Гиббса.
8. Уравнения, функции и параметры состояния.
9. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики. Оценка изменения энтропии в ходе химической реакции.
10. Энтропия. Зависимость энтропии от температуры (график, пояснить).

11. Химическая кинетика. Истинная и средняя скорость химических реакций.
12. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа.
13. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
14. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс для простых реакций. Константа скорости.
15. Смещение химического равновесия. Принцип Ле – Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие.
16. Основные принципы теории активных соударений.
17. Уравнение Аррениуса (расписать все множители).
18. Теория переходного состояния.
19. Энергетические диаграммы для экзо-и эндотермических реакций.
20. Катализ и катализаторы.
21. Понятие о дисперсных системах. Классификация и характеристики дисперсных систем по степени дисперсности. Гетерогенность и дисперсность.
22. Адсорбция. Основные понятия и определения. Виды адсорбции.
23. Адсорбция из растворов.
24. Коллоидные растворы. Особые свойства коллоидных растворов.
25. Методы получения коллоидных систем.
26. Строение мицеллы.
27. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция. Седиментация.
28. Окислительно-восстановительные реакции. Электроотрицательность, степень окисления.
29. Типы ОВР. Метод электронного баланса.
30. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя на границе Ме-раствор (Ме – активный).
31. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя на границе Ме-раствор (Ме – благородный).
32. Строение гальванического элемента Даниеля. Катодные и анодные процессы. ЭДС.
33. Стандартный электродный потенциал. Электрохимический ряд напряжения металлов.
34. Уравнение Нернста. Вывод уравнения Нернста для металлического и водородного электрода.
35. Коррозия металлов. Классификация процессов коррозии.
36. Электрохимическая коррозия. Водородная и кислородная деполяризация.
37. Методы защиты от коррозии. Механизм действия защитных металлических покрытий.
38. Электролиз. Сходство и отличия гальванического элемента и электролиза.
39. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов.
40. Законы Фарадея. Области практического применения электролиза.

Учебная программа для специальности
6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование (профилизация –
Оборудование предприятий пищевых производств)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» составлена в соответствии с требованиями второго поколения образовательных стандартов Республики Беларусь и типовых учебных планов для студентов, обучающихся по специальностям инженерного профиля в Учреждении образования «Брестский государственный технический университет».

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, развитие которой в значительной степени определяет материальные достижения современной цивилизации. Химия изучает основные закономерности протекания химических процессов, их направление и скорость; строение, свойства и методы синтеза различных веществ. Поэтому создание и применение новых конструкционных материалов, разработка современных ресурсосберегающих и безотходных технологий, освоение возобновляемых источников энергии невозможно без глубоких химических знаний.

Химии принадлежит важная роль в формировании академических и профессиональных компетенций будущего инженера, специализирующегося в области машиностроения. Она является основой для изучения общеинженерных и специальных дисциплин. Кроме того, химия тесно связана с другими дисциплинами, такими как, *физика, математика, основы экологии и др.*

Целью изучения химии студентами специальности «Технологические машины и оборудование» является формирование у них системы химических знаний и опыта их применения, а также развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

Задачами обучения химии в вузе являются:

- приобретение и освоение химических знаний на основе важнейших законов современной химии для объяснения и понимания сущности технологических процессов, связанных с переработкой и использованием металлов, стекла, пластмасс и других конструкционных материалов; получением и применением неорганических и органических вяжущих;
- формирование у студентов научного мировоззрения, понимания значения методов химической науки, направленных на познание окружающего мира;
- формирование у студентов рациональных приёмов мышления, умения анализировать и систематизировать данные, получаемые в ходе химического эксперимента или решения задач;
- развитие навыков самостоятельной работы, нацеленных на приобретение новых знаний, необходимых для будущей профессиональной деятельности.

Освоение учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» обеспечивает формирование следующих компетенций:

БПК-1 – Применять знания и понятия об основах высшей математики, физики, химии, информатики в инженерной деятельности по конструкторско-технологическому обеспечению механосборочного производства.

Изучение химии в вузе реализуется в системе *непрерывного химического образования* и должно базироваться на знаниях, умениях и навыках, полученных ранее в средних общеобразовательных учреждениях.

По окончании изучения дисциплины студенты должны *знать*:

- закономерности протекания химических и физико-химических процессов;
- основные закономерности протекания химических процессов, включая представления об энергетике и скорости химических реакций;
- основы физической и коллоидной химии, химической кинетики, электрохимии, химической термодинамики и термохимии;
- физико-химические методы анализа веществ, применяемые приборы;
- физико-химические свойства сырьевых материалов и продуктов.

уметь:

- составлять уравнения химических реакций, определять выход продуктов и на основании термодинамических расчётов определять возможность и оптимальные условия для протекания химических процессов;
- самостоятельно ориентироваться в сущности различных химических процессов и явлений;
- приготавливать водные растворы веществ различной концентрации, а также производить необходимые для этого расчёты;
- использовать знания о химических процессах и свойствах веществ с целью наиболее оптимальной организации и экологической безопасности технологических процессов;

владеть:

- методами теоретического и экспериментального исследования в химии в практической деятельности и решении экологических проблем.

Для достижения поставленных целей обучения, а также для усвоения студентами содержания программы применяются различные методы обучения. Важная роль принадлежит алгоритмизированным методам обучения, которые применяются, например, при решении химических задач. В лабораторном практикуме рекомендуется использовать маршрутный способ проведения занятий. В лекционном курсе могут быть использованы проблемные методы обучения.

Общее количество часов и количество аудиторных часов, отводимое на изучение учебной дисциплины в соответствии с учебным планом Учреждения образования «Брестский государственный технический университет» приведено в таблице.

План учебной дисциплины для дневной 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 (работу)	Форма текущей аттестации
						Всего	Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0714-04	Технологические машины и оборудование Профилизация: оборудование предприятий пищевых производств	2	4	108	3	34	18	16	-	-	-	зачет

1. СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1.1. ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАНЯТИЯ, ИХ СОДЕРЖАНИЕ

1.1.1. 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. Оксид углерода (IV) и парниковый эффект.

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.

1.1.2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции.

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.

1.1.3. Термодинамика химического равновесия

Химическое равновесие. Константа равновесия. Константы равновесия для гомогенных и гетерогенных реакций. Смещение химического равновесия. Правило Ле-Шателье.

1.1.4. Катализ

Классификация каталитических реакций. Основные понятия. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм гомогенного и гетерогенного катализаторов.

1.1.5. Фазовые равновесия

Фазовые состояния и равновесия. Правило фаз Гиббса. Вязкость жидкостей. Диаграмма состояния воды. Фазовое равновесие в одно- и двухкомпонентных системах.

1.1.6. Поверхностные явления. Адсорбция

Поверхностные явления. Термодинамическое описание поверхностных явлений. Поверхностное натяжение. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации. Поверхностно-активные вещества. Поверхностное взаимодействие контактирующих конденсированных фаз: адгезия, смачивание, растекание.

Сорбция. Адсорбция. Адсорбция на твердых и жидких поверхностях.

1.1.7. Дисперсные системы и их свойства

Классификация дисперсных систем. Коллоидные растворы. Методы получения коллоидных систем. Строение мицеллы. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем. Способы очистки золей.

1.1.8. Электрохимия

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.

Коррозия металлов. Классификация коррозионных процессов. Механизмы электрохимической коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Пассивация металлов. Методы защиты от коррозии.

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.

Сопоставление процессов, протекающих при работе гальванического элемента и при электролизе.

1.3. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

1. Химическая термодинамика.
2. Химическая кинетика и химическое равновесие.
3. Дисперсные системы.
4. Окислительно-восстановительные реакции.
5. Гальванические элементы.
6. Коррозия металлов.
7. Электролиз.
- 8 Адсорбция.

3.1. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
для дневной формы получения высшего образования

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия		
1.1.1.	Химическая термодинамика	2	–	4	12	Защита л.р.
1.1.2.	Химическая кинетика и химическое равновесие	2	–	4	10	Защита л.р. Коллоқ-м
1.1.3.	Катализ	2	–	–	6	Тест. задания
1.1.4.	Термодинамика химического равновесия	2	–	–	6	Контр. раб.
1.1.5.	Фазовые равновесия	2	–	–	10	Контр. раб.
1.1.6.	Поверхностные явления. Адсорбция	2	–	4	8	Защита л.р.
1.1.7.	Дисперсные системы и их свойства	2	–	–	10	Контр. раб.
1.1.8.	Электрохимия	4	–	4	12	Защита л.р. Коллоқ-м
	ИТОГО	18	–	16	74	Зачет

4. ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Перечень литературы (учебной, учебно-методической, научной, нормативной, и др.)

Основная

1. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. – Минск : Вышэйшая школа, 2013. – 638 с.
2. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебное пособие / В. В. Болтromeюк. – Минск : Вышэйшая школа, 2012. – 624 с.

Дополнительная

3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – 7-е изд., стер. – М. : Высш. шк., 2008. – 743 с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. – 10-е изд., доп. – М. : Высш. шк., 2008. – 557 с.
5. Суворов, А. В. Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов. – СПб. : Химия, 1995. – 624 с.
6. Свиридов, В. В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии : учебное пособие / Г. А. Попкович, Г. И. Васильева. – 3-е изд., перераб. и доп. – Минск : Университетское, 1991. – 350 с.
7. Кнорре, Д. Г. Физическая химия : учебник / Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 1990. – 415 с.
8. Глинка, Н. Л. Общая химия : уч. пос. / под ред. В. А. Рабиновича. – Изд. 27-е, сте– Л. : Химия, 1988. – 704 с.
9. Физическая химия : теоретич. и практич. рук-во : учеб. пособие / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 879 с.
10. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии : учеб. пособие / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский, В. В. Назаров ; под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М. : Химия, 1986.

Учебно-методические разработки

11. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу "Химия" по теме "Химическая кинетика" для студентов специальностей: 36 01 01 "Технология машиностроения", 36 01 03 "Технология и оборудование машиностроительного производства", 37 01 06 "Техническая эксплуатация автомобилей", 40 02 01 "Вычислительные машины, системы и сети", 53 01 01 "Автоматизация технологических процессов и производств", 70 01 01 "Производство строительных изделий и конструкций", 70 02 01 "Промышленное и гражданское строительство", 70 03 01 "Автомобильные дороги", 70 04 03 "Водоотведение, водоснабжение и охрана водных ресурсов", 74 05 01 "Мелиорация и водное хозяйство" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный

технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: С. В. Басов, В. А. Халецкий, Э. А. Тур. – Брест : БрГТУ, 2003. – 33 с.

12. Методические указания к лабораторным и практическим работам по разделу "Физическая химия" курса "Общая, физическая и неорганическая химия" и курса "Химия" для студентов специальностей: 36 01 01 "Технология машиностроения", 36 01 03 "Технология и оборудование машиностроительного производства", 37 01 06 "Техническая эксплуатация автомобилей", 53 01 01 "Автоматизация технологических процессов и производств" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: С. В. Басов, В. А. Халецкий, П. П. Строкач. – Брест : БрГТУ, 2003. – 66 с.
13. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Общая химия" по теме: "Коллоидные растворы и грубодисперсные системы" для студентов специальности: Т.19.01, Т.19.02 / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: А. А. Гулевич, Л. А. Подолец. – Брест : БрГТУ, 2000. – 18 с.
14. Методические указания к лабораторным и практическим работам по дисциплине "Химия" по теме "Химическая термодинамика" для студентов технических специальностей / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: В. А. Халецкий. – Брест : БрГТУ, 2012. – 33 с.

4.3. Перечень средств диагностики результатов учебной деятельности

Основным инструментом диагностики компетенций студентов в результате освоения содержания дисциплины «Физическая и коллоидная химия» являются письменные отчеты по лабораторным работам. При изучении некоторых тем используется устная форма диагностики компетенций, а именно собеседования по тематике занятия, понимаемого как прагматический тест коммуникативной компетенции, представляющий собой прямое речевое взаимодействие между преподавателем и обучающимся. Кроме перечисленных инструментов диагностики также используются письменная контрольная работа и тестовые задания, текущая аттестация и сдача зачета.

4.4. Методические рекомендации по организации и выполнению самостоятельной работы обучающихся по учебной дисциплине

Основной учебной работой студента является самостоятельная работа в течение всего срока обучения. Начинать изучение дисциплины необходимо с ознакомления с целями и задачами дисциплины, а также с формулировки знаний и умений, которые студент должен приобрести в процессе обучения. Далее следует ознакомить студента с перечнем рекомендуемой литературы,

рассмотрев темы лекционных и практических занятий. Все неясные вопросы по дисциплине студент может разрешить в ходе консультации с преподавателем

Перечень вопросов для самостоятельной проработки

Химическая термодинамика. Термодинамическая система. Параметры, уравнения и функции состояния. Первое, второе и третье начала термодинамики. Закон Гесса. Расчет энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в ходе химической реакции.

Химическая кинетика и химическое равновесие. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции. Средняя и мгновенная скорость. Понятие о механизме химической 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. Химическое равновесие. Константа равновесия. Смещение химического равновесия. Правило Ле-Шателье.

Понятие о дисперсных системах. Гетерогенность и дисперсность. Особые свойства коллоидных растворов. Методы получения дисперсных систем. Адсорбция. Поверхностное натяжение.

Коллоидные растворы. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Особые свойства коллоидных систем.

Электрохимия. Уравнение Нернста. Химические источники тока. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии. Электролиз расплавов и растворов.

Вопросы к зачету по курсу «Физическая и коллоидная химия»

1. Химическая термодинамика. Термодинамическая система. Типы систем.
2. Первый закон термодинамики для изобарного процесса (вывод формулы).
3. Понятие о стандартном состоянии.
4. Термохимия. Термохимические уравнения и их признаки.
5. Химическая кинетика. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций.
6. Закон Лавуазье-Лапласа и закон Гесса.
7. Энергия Гиббса как критерий самопроизвольности протекания химических реакций. Уравнение Гиббса.
8. Уравнения, функции и параметры состояния.
9. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики. Оценка изменения энтропии в ходе химической реакции.
10. Энтропия. Зависимость энтропии от температуры (график, пояснить).
11. Химическая кинетика. Истинная и средняя скорость химических реакций.
12. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнении Вант-Гоффа.

13. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
14. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс для простых реакций. Константа скорости.
15. Смещение химического равновесия. Принцип Ле – Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие.
16. Основные принципы теории активных соударений.
17. Уравнение Аррениуса (расписать все множители).
18. Теория переходного состояния.
19. Энергетические диаграммы для экзо-и эндотермических реакций.
20. Катализ и катализаторы.
21. Понятие о дисперсных системах. Классификация и характеристики дисперсных систем по степени дисперсности. Гетерогенность и дисперсность.
22. Адсорбция. Основные понятия и определения. Виды адсорбции.
23. Адсорбция из растворов.
24. Коллоидные растворы. Особые свойства коллоидных растворов.
25. Методы получения коллоидных систем.
26. Строение мицеллы.
27. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция. Седиментация.
28. Окислительно-восстановительные реакции. Электроотрицательность, степень окисления.
29. Типы ОВР. Метод электронного баланса.
30. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя на границе Ме-раствор (Ме – активный).
31. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя на границе Ме-раствор (Ме – благородный).
32. Строение гальванического элемента Даниеля. Катодные и анодные процессы. ЭДС.
33. Стандартный электродный потенциал. Электрохимический ряд напряжения металлов.
34. Уравнение Нернста. Вывод уравнения Нернста для металлического и водородного электрода.
35. Коррозия металлов. Классификация процессов коррозии.
36. Электрохимическая коррозия. Водородная и кислородная деполяризация.
37. Методы защиты от коррозии. Механизм действия защитных металлических покрытий.
38. Электролиз. Сходство и отличия гальванического элемента и электролиза.
39. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов.
40. Законы Фарадея. Области практического применения электролиза.