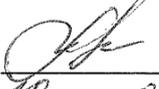
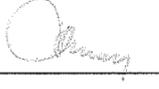


Учреждение образования  
«Брестский государственный технический университет»  
Факультет инженерных систем и экологии  
Кафедра инженерной экологии и химии

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  
«ХИМИЯ»**

6 – 05 – 0713 – 02 Электронные системы и технологии,  
6 – 05 – 0611 – 05 Компьютерная инженерия  
профилизация – Программируемые мобильные системы,  
6 – 05 – 0612 – 01 Программная инженерия,  
6 – 05 – 0611 – 05 Компьютерная инженерия  
профилизация – Вычислительные машины системы и сети.

Составители: Левчук Н.В. к.т.н., доцент

Рассмотрено и утверждено на заседании научно-методического совета  
26.06.2025 г., протокол № 4

*пер. в УМН 24/25-259*

## Пояснительная записка

### Актуальность изучения дисциплины:

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

### Цель и задачи дисциплины:

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

На основе полученных знаний студент должен:

- сформировать основы самостоятельного химического мышления;

- **знать:**

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

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

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

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

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

- самостоятельно ориентироваться в сущности различных химических процессов и явлений;

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

- применять методы термодинамики к задачам химии;

- рассчитывать концентрационные зависимости и готовить растворы заданного состава;

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

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

**Учебно-методический комплекс (ЭУМК)** по дисциплине «Химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных и методических материалов. ЭУМК разработан с учётом основных положений концепции системы непрерывного образования Республики Беларусь. Он **предназначен** для подготовки студентов специальностей (направления специальности): 6 – 05 – 0713 – 02 Электронные системы и технологии, 6 – 05 – 0611 – 05 Компьютерная инженерия, профилизация – Программируемые мобильные системы, 6 – 05 – 0612 – 01

Программная инженерия, 6 – 05 – 0611 – 05 Компьютерная инженерия, профилизация – Вычислительные машины системы и сети.

ЭУМК разработан в соответствии со следующими нормативными документами:

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

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

– Учебной программой по дисциплине «Химия» № УД 24-2-022/уч от 15.01.2024 г. для специальности 6 – 05 – 0713 – 02 Электронные системы и технологии, 6 – 05 – 0611 – 05 Компьютерная инженерия, профилизация – Программируемые мобильные системы, 6 – 05 – 0612 – 01 Программная инженерия, 6 – 05 – 0611 – 05 Компьютерная инженерия, профилизация – Вычислительные машины системы и сети.

#### **Цели ЭУМК:**

– обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения;

– организация эффективной самостоятельной работы студентов.

Содержание и объем ЭУМК полностью соответствуют образовательному стандарту высшего образования специальностей 6-05-0811-03 Мелиорация и водное хозяйство (профилизация – Природообустройство и водопользование); 7-07-0732-02 Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений (профилизация – Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов), а также учебно-программной документации образовательных программ высшего образования. Материал представлен на требуемом методическом уровне и адаптирован к современным образовательным технологиям.

#### **Структура электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Химия»**

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

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

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

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

#### **Рекомендации по организации работы с ЭУМК**

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

ЭУМК направлен на повышение эффективности учебного процесса и организацию целостности системы учебно-предметной деятельности по дисциплине «Химия», что является одним из важнейших направлений стратегических инноваций 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. Основные классы и номенклатура неорганических соединений**

**Тема № 2. Химическая термодинамика**

**Тема № 3. Химическая кинетика**

**Тема № 4. Окислительно-восстановительные процессы**

**Тема № 5. Основы электрохимии**

**Тема № 6. Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии**

**Тема № 7. Электролиз**

### Практический раздел

Техника лабораторных работ

### Раздел контроля знаний

Примерный перечень вопросов, выносимых на зачет

### Вспомогательный раздел

Учебная программа для специальностей

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

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

**ТЕМА №1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ И НОМЕНКЛАТУРА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

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

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

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

Таблица 1

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

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

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

Кроме того номенклатура IUPAC предусматривает использование небольшого числа несистемных – *специальных* и *тривиальных* названий: вода ( $H_2O$ ), аммиак ( $NH_3$ ), аммоний ( $NH_4^+$ ), соляная кислота ( $HCl$ ), едкий натр ( $NaOH$ ), негашеная известь ( $CaO$ ), медный купорос ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) и др.

## Общие положения химической номенклатуры

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

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

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

### Простые вещества

Химические элементы в свободном виде находятся в форме простых веществ. Названия простых веществ не подчиняются систематической номенклатуре т.е. являются тривиальными. Число атомов в одной молекуле простого вещества называют *атомностью*. Например, все инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – образуют одноатомные молекулы. Молекулы *водорода* (H<sub>2</sub>), *кислорода* (O<sub>2</sub>), *азота* (N<sub>2</sub>), *хлора* (Cl<sub>2</sub>) и др. – состоят из двух атомов одного и того же химического элемента и поэтому называются *двухатомными*.

Явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению, получило название *аллотропия*. В названиях аллотропных модификаций простых веществ по систематической номенклатуре, как правило, совпадающих с названием соответствующих химических элементов, необходимо указывать число атомов элемента в молекуле, например O<sub>3</sub> – *трикислород* (озон), S<sub>8</sub> – *октасера* (кристаллическая сера), S<sub>n</sub> – *полисера* (аморфная сера). Исключения составляют углерод и кислород, для которых аллотропные модификации называются, соответственно, *алмаз*, *графит*, *карбин*, *фуллерен* и *озон*.

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

### Сложные вещества

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

### Бинарные соединения

В формулах бинарных соединений, состоящих из металла и неметалла, на первом месте (слева) всегда стоит металл: CaO, NaCl, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S и т.п.

В формулах веществ, не содержащих атомы металла, на первом месте указывается элемент с меньшей электроотрицательностью: H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> и т.п. Исключение составляют некоторые соединения азота с водородом, для которых оставлено тривиальное написание формул: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Названия бинарных соединений образуются от латинского корня названия более электроотрицательного элемента с окончанием *-ид* и русского названия менее

электроотрицательного элемента в родительном падеже. Если менее электроотрицательного элемент может находиться в различных состояниях окисления, то в скобках указывают его степень окисления. Число атомов более электроотрицательного элемента, входящего в состав бинарного соединения может быть указано греческим числительным (моно, ди, три, тетра и т.д.). Исключением из указанных правил являются водородные соединения неметаллов, проявляющие особые свойства и по этому их названия образуются по правилам, принятым для кислот.

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

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

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

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

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

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

**Галогениды.** Это соединения галогенов ( $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ) с менее электроотрицательными элементами:  $NaCl$ ,  $AgBr$ ,  $KI$ ,  $NaF$  и т.п.

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

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

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

**Водородные соединения азота и их производные.** К этому типу веществ относят  $NH_3$  – *аммиак* (нитрид водорода),  $N_2H_4$  – *гидразин*, *диамид* (пернитрид водорода) и  $NN_3$  – *азидоводород* (азид водорода). Их ионные производные имеют следующие названия:

$NH_4^+$  – *аммоний*;  $NH_2^-$  – *амид*;  $NH^{2-}$  – *имид*;  $N^{3-}$  – *нитрид*;  $N_2H_5^+$  – *гидразиний (1+)*;  $N_2H_6^{2+}$  – *гидразиний (2+)*.

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

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

**Гидриды.** Гидридами являются соединения водорода с металлами или неметаллами, менее электроотрицательными, чем водород:  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{FeH}_2$  и т.п. Для гидридов элементов групп IVA и VA применяют специальные названия с суффиксами *-ан* и *-ин*:  $\text{SiH}_4$  – *моносилан*;  $\text{Si}_3\text{H}_8$  – *трисилан*;  $\text{AsH}_3$  – *арсин*;  $\text{SbH}_3$  – *стибин*;  $\text{BiH}_3$  – *висмутин*;  $\text{As}_2\text{H}_4$  – *диарсан*.

Общее название многочисленных гидридов бора – *бораны*. Число атомов водорода в этих соединениях указывают арабской цифрой в круглых скобках:  $\text{B}_2\text{H}_6$  – *диборан (6)*;  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  – *пентаборан (11)*.

**Интерметаллиды.** Интерметаллиды – химические соединения двух металлов. Для записи формул интерметаллических соединений принят следующий порядок. Если металлы принадлежат к разным группам, то первым в формуле указывается элемент, расположенный левее в длиннопериодном варианте периодической таблицы Менделеева ( $\text{Mg}_2\text{Sn}_2$  и т.п.), а если металлы находятся в одной группе, то первым указывается элемент с большим порядковым номером:  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{AuCu}_3$  и т.п. Систематическое название интерметаллидов составляется из названий элементов с соответствующими числовыми приставками в именительном падеже:  $\text{CuZn}_3$  – *трицинк-медь*;  $\text{Na}_3\text{Pb}_7$  – *гептасвинец-тринатрий*.

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

### Многоэлементные соединения

К этому типу неорганических веществ относятся соединения, которые имеют в своем составе катионы и анионы, содержащие атомы двух и более химических элементов. Порядок расположения элементов внутри сложного катиона или аниона определяется также, как и для бинарных соединений, а в случае комплексных соединений – особыми номенклатурными правилами. Исключение составляют формулы аниона  $\text{OH}^-$  и ионных производных соединений азота с водородом (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.). Круглые скобки в формулах используются для выделения многоатомных групп, если их число больше одной.

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

Растворимые в воде гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов называются *щелочами*.

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

Число групп  $\text{OH}$ , входящее в состав гидроксида, определяет его *кислотность*.

**Кислоты.** Это вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода (протонов)  $\text{H}^+$  и простых или сложных анионов – кислотных остатков. Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, называется *основность кислоты*:  $\text{HNO}_3$  – одноосновная,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – двухосновная,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – трехосновная,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – четырехосновная кислоты.

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

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

Систематические названия оксокислот строятся по следующим правилам: в названии аниона вначале указываются атомы кислорода (-оксо-), затем – кислотообразующий элемент с добавлением суффикса *-ат*, независимо от степени его окисления:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – *триоксокарбонат (IV) водорода*;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – *тетраоксосульфат (VI) водорода*;  $\text{HNO}_2$  – *диоксонитрат (III) водорода* и т.п.

При наличии в анионе других атомов (заместителей кислорода) название аниона состоит из корней названий соответствующих элементов и соединительной гласной *-о-* в порядке их размещения в формуле:  $\text{HSO}_2\text{F}$  – *фтородиоксосульфат (IV) водорода*,  $\text{H}_2\text{CS}_3$  – *трисульфокрибонат (IV) водорода* и т.п.

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

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

*-н-, -в-* или *-ев-* – при высшей или единственной степени окисления элемента:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – *ортоборная кислота*;  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – *хромовая кислота*;  $\text{HReO}_4$  – *рениевая кислота*;

*-новат-* – при промежуточной степени окисления +5:

$\text{HClO}_3$  – *хлорноватая кислота*,  $\text{HBrO}_3$  – *бромноватая кислота*;

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

$\text{HClO}_2$  – *хлористая кислота*,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – *сернистая кислота*,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – *ортомышьяковистая кислота*;

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

$\text{HClO}$  – *хлорноватистая кислота*,  $\text{HIO}$  – *иодноватистая кислота*.

Если различие между кислотами, образованными одним элементом в одной и той же степени окисления, заключается в разном количестве атомов кислорода, приходящихся на один атом кислотообразующего элемента, то в традиционном названии это отражается с помощью приставок *мета-* (для кислоты с меньшим числом атомов кислорода) или *орто-* (для кислоты с большим количеством атомов кислорода):  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  – *метателлуровая кислота*,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  – *ортотеллуровая кислота*.

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

**Соли.** Соли представляют собой продукт полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп  $\text{OH}$  в гидроксиде на кислотный остаток.

В зависимости от степени замещения атомов водорода или групп  $\text{OH}$  образующиеся соли классифицируются на:

– *средние (нормальные) соли*, представляющие собой продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп  $\text{OH}$  в гидроксиде:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и т.п.;

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

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

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

Систематическое название кислоты полностью связано с названием кислоты, производным от которой является эта соль, например –  $K_2SO_4$  – *калия тетраоксосульфат (VI)*,  $K_2Cr_2O_7$  – *калия гетпоксодихромат (VI)*,  $NaCl$  – *натрия хлорид* и т.д.

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

В традиционных названиях солей сохраняются приставки *мета-*, *орто-*, а также числовые приставки *ди-*, *три-* и другие, которые имелись в названиях кислот:  $LiBrO_3$  – *ортобромат лития*,  $K_4P_2O_7$  – *дифосфат калия* и т.п.

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

При построении традиционных названий кислых солей к названию аниона средней соли добавляются приставка *гидро-* и числовая приставка, если количество атомов водорода в анионе больше одного:  $NaHSO_3$  – *гидросульфит натрия*,  $Fe(H_2PO_4)_2$  – *дигидрофосфат железа(II)* и т.п.

Традиционные названия основных солей образуются добавлением к названию аниона средней соли приставки *гидроксо-*:  $Mg(OH)NO_3$  – *гидроксонитрат магния (II)*,  $Fe(OH)Cl_2$  – *гидроксохлорид железа (III)* и т.п.

Названия двойных и смешанных солей строятся обычным образом. Единственной особенностью при письменной записи является дефис, который разделяет двойную часть (катионную в первом случае и анионную – во втором), например:  $KAl(SO_4)_2$  – *сульфат алюминия–калия*,  $NaTi(NO_3)_2$  – *нитрат таллия (I)–натрия*,  $CaClOCl$  – *хлорид–гипохлорит кальция*.

**Гидраты и кристаллогидраты.** В наиболее общем случае *гидраты* – соединения, содержащие в своем составе воду, например:  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$  и др. Кристаллические гидраты определенного состава называются *кристаллогидратами*:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и т.п.

Как систематические так и традиционные названия таких соединений начинаются со слова «*гидрат*» в именительном падеже с соответствующей числовой приставкой. Затем указывается систематическое или традиционное название соединения в родительном падеже:  $NH_3 \cdot H_2O$  – *гидрат аммиака*,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  – *полигидрат оксида железа (III)*,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – *пентагидрат тетраоксосульфата (VI) меди (II)*, *пентагидрат сульфата меди (II)*.

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

Составители: Халецкий В.А., старший преподаватель, Басов С.В., к.т.н., доцент  
Тур Э.А., к.т.н., доцент, Кириченко Л.А., старший преподаватель

**ТЕМА №1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ И НОМЕНКЛАТУРА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

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

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

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

Таблица 1

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

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

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

Кроме того номенклатура IUPAC предусматривает использование небольшого числа несистемных – *специальных* и *тривиальных* названий: вода ( $H_2O$ ), аммиак ( $NH_3$ ), аммоний ( $NH_4^+$ ), соляная кислота ( $HCl$ ), едкий натр ( $NaOH$ ), негашеная известь ( $CaO$ ), медный купорос ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) и др.

## Общие положения химической номенклатуры

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

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

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

### Простые вещества

Химические элементы в свободном виде находятся в форме простых веществ. Названия простых веществ не подчиняются систематической номенклатуре т.е. являются тривиальными. Число атомов в одной молекуле простого вещества называют *атомностью*. Например, все инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – образуют одноатомные молекулы. Молекулы *водорода* (H<sub>2</sub>), *кислорода* (O<sub>2</sub>), *азота* (N<sub>2</sub>), *хлора* (Cl<sub>2</sub>) и др. – состоят из двух атомов одного и того же химического элемента и поэтому называются *двухатомными*.

Явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению, получило название *аллотропия*. В названиях аллотропных модификаций простых веществ по систематической номенклатуре, как правило, совпадающих с названием соответствующих химических элементов, необходимо указывать число атомов элемента в молекуле, например O<sub>3</sub> – *трикислород* (озон), S<sub>8</sub> – *октасера* (кристаллическая сера), S<sub>n</sub> – *полисера* (аморфная сера). Исключения составляют углерод и кислород, для которых аллотропные модификации называются, соответственно, *алмаз*, *графит*, *карбин*, *фуллерен* и *озон*.

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

### Сложные вещества

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

### Бинарные соединения

В формулах бинарных соединений, состоящих из металла и неметалла, на первом месте (слева) всегда стоит металл: CaO, NaCl, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S и т.п.

В формулах веществ, не содержащих атомы металла, на первом месте указывается элемент с меньшей электроотрицательностью: H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> и т.п. Исключение составляют некоторые соединения азота с водородом, для которых оставлено тривиальное написание формул: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Названия бинарных соединений образуются от латинского корня названия более электроотрицательного элемента с окончанием *-ид* и русского названия менее

электроотрицательного элемента в родительном падеже. Если менее электроотрицательного элемент может находиться в различных состояниях окисления, то в скобках указывают его степень окисления. Число атомов более электроотрицательного элемента, входящего в состав бинарного соединения может быть указано греческим числительным (моно, ди, три, тетра и т.д.). Исключением из указанных правил являются водородные соединения неметаллов, проявляющие особые свойства и по этому их названия образуются по правилам, принятым для кислот.

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

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

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

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

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

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

**Галогениды.** Это соединения галогенов ( $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ) с менее электроотрицательными элементами:  $NaCl$ ,  $AgBr$ ,  $KI$ ,  $NaF$  и т.п.

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

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

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

**Водородные соединения азота и их производные.** К этому типу веществ относят  $NH_3$  – *аммиак* (нитрид водорода),  $N_2H_4$  – *гидразин*, *диамид* (пернитрид водорода) и  $NN_3$  – *азидоводород* (азид водорода). Их ионные производные имеют следующие названия:

$NH_4^+$  – *аммоний*;  $NH_2^-$  – *амид*;  $NH^2-$  – *имид*;  $N^{3-}$  – *нитрид*;  $N_2H_5^+$  – *гидразиний (1+)*;  $N_2H_6^{2+}$  – *гидразиний (2+)*.

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

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

**Гидриды.** Гидридами являются соединения водорода с металлами или неметаллами, менее электроотрицательными, чем водород:  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{FeH}_2$  и т.п. Для гидридов элементов групп IVA и VA применяют специальные названия с суффиксами *-ан* и *-ин*:  $\text{SiH}_4$  – *моносилан*;  $\text{Si}_3\text{H}_8$  – *трисилан*;  $\text{AsH}_3$  – *арсин*;  $\text{SbH}_3$  – *стибин*;  $\text{BiH}_3$  – *висмутин*;  $\text{As}_2\text{H}_4$  – *диарсан*.

Общее название многочисленных гидридов бора – *бораны*. Число атомов водорода в этих соединениях указывают арабской цифрой в круглых скобках:  $\text{B}_2\text{H}_6$  – *диборан (6)*;  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  – *пентаборан (11)*.

**Интерметаллиды.** Интерметаллиды – химические соединения двух металлов. Для записи формул интерметаллических соединений принят следующий порядок. Если металлы принадлежат к разным группам, то первым в формуле указывается элемент, расположенный левее в длиннопериодном варианте периодической таблицы Менделеева ( $\text{Mg}_2\text{Sn}_2$  и т.п.), а если металлы находятся в одной группе, то первым указывается элемент с большим порядковым номером:  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{AuCu}_3$  и т.п. Систематическое название интерметаллидов составляется из названий элементов с соответствующими числовыми приставками в именительном падеже:  $\text{CuZn}_3$  – *трицинк-медь*;  $\text{Na}_3\text{Pb}_7$  – *гептасвинец-тринатрий*.

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

### Многоэлементные соединения

К этому типу неорганических веществ относятся соединения, которые имеют в своем составе катионы и анионы, содержащие атомы двух и более химических элементов. Порядок расположения элементов внутри сложного катиона или аниона определяется также, как и для бинарных соединений, а в случае комплексных соединений – особыми номенклатурными правилами. Исключение составляют формулы аниона  $\text{OH}^-$  и ионных производных соединений азота с водородом (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.). Круглые скобки в формулах используются для выделения многоатомных групп, если их число больше одной.

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

Растворимые в воде гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов называются *щелочами*.

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

Число групп  $\text{OH}$ , входящее в состав гидроксида, определяет его *кислотность*.

**Кислоты.** Это вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода (протонов)  $\text{H}^+$  и простых или сложных анионов – кислотных остатков. Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, называется *основность кислоты*:  $\text{HNO}_3$  – одноосновная,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – двухосновная,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – трехосновная,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – четырехосновная кислоты.

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

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

Систематические названия оксокислот строятся по следующим правилам: в названии аниона вначале указываются атомы кислорода (-оксо-), затем – кислотообразующий элемент с добавлением суффикса *-ат*, независимо от степени его окисления:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – *триоксокарбонат (IV) водорода*;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – *тетраоксосульфат (VI) водорода*;  $\text{HNO}_2$  – *диоксонитрат (III) водорода* и т.п.

При наличии в анионе других атомов (заместителей кислорода) название аниона состоит из корней названий соответствующих элементов и соединительной гласной *-о-* в порядке их размещения в формуле:  $\text{HSO}_2\text{F}$  – *фтородиоксосульфат (IV) водорода*,  $\text{H}_2\text{CS}_3$  – *трисульфокрибонат (IV) водорода* и т.п.

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

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

*-н-, -в-* или *-ев-* – при высшей или единственной степени окисления элемента:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – *ортоборная кислота*;  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – *хромовая кислота*;  $\text{HReO}_4$  – *ренийевая кислота*;

*-новат-* – при промежуточной степени окисления +5:

$\text{HClO}_3$  – *хлорноватая кислота*,  $\text{HBrO}_3$  – *бромноватая кислота*;

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

$\text{HClO}_2$  – *хлористая кислота*,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – *сернистая кислота*,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – *ортомышьяковистая кислота*;

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

$\text{HClO}$  – *хлорноватистая кислота*,  $\text{HIO}$  – *иодноватистая кислота*.

Если различие между кислотами, образованными одним элементом в одной и той же степени окисления, заключается в разном количестве атомов кислорода, приходящихся на один атом кислотообразующего элемента, то в традиционном названии это отражается с помощью приставок *мета-* (для кислоты с меньшим числом атомов кислорода) или *орто-* (для кислоты с большим количеством атомов кислорода):  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  – *метателлуровая кислота*,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  – *ортотеллуровая кислота*.

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

**Соли.** Соли представляют собой продукт полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп  $\text{OH}$  в гидроксиде на кислотный остаток.

В зависимости от степени замещения атомов водорода или групп  $\text{OH}$  образующиеся соли классифицируются на:

– *средние (нормальные) соли*, представляющие собой продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на металл или групп  $\text{OH}$  в гидроксиде:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и т.п.;

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

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

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

Систематическое название кислоты полностью связано с названием кислоты, производным от которой является эта соль, например –  $K_2SO_4$  – *калия тетраоксосульфат (VI)*,  $K_2Cr_2O_7$  – *калия гетпоксодихромат (VI)*,  $NaCl$  – *натрия хлорид* и т.д.

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

В традиционных названиях солей сохраняются приставки *мета-*, *орто-*, а также числовые приставки *ди-*, *три-* и другие, которые имелись в названиях кислот:  $LiBrO_3$  – *ортобромат лития*,  $K_4P_2O_7$  – *дифосфат калия* и т.п.

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

При построении традиционных названий кислых солей к названию аниона средней соли добавляются приставка *гидро-* и числовая приставка, если количество атомов водорода в анионе больше одного:  $NaHSO_3$  – *гидросульфит натрия*,  $Fe(H_2PO_4)_2$  – *дигидрофосфат железа(II)* и т.п.

Традиционные названия основных солей образуются добавлением к названию аниона средней соли приставки *гидроксо-*:  $Mg(OH)NO_3$  – *гидроксонитрат магния (II)*,  $Fe(OH)Cl_2$  – *гидроксохлорид железа (III)* и т.п.

Названия двойных и смешанных солей строятся обычным образом. Единственной особенностью при письменной записи является дефис, который разделяет двойную часть (катионную в первом случае и анионную – во втором), например:  $KAl(SO_4)_2$  – *сульфат алюминия–калия*,  $NaTi(NO_3)_2$  – *нитрат таллия (I)–натрия*,  $CaClOCl$  – *хлорид–гипохлорит кальция*.

**Гидраты и кристаллогидраты.** В наиболее общем случае *гидраты* – соединения, содержащие в своем составе воду, например:  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$  и др. Кристаллические гидраты определенного состава называются *кристаллогидратами*:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и т.п.

Как систематические так и традиционные названия таких соединений начинаются со слова «*гидрат*» в именительном падеже с соответствующей числовой приставкой. Затем указывается систематическое или традиционное название соединения в родительном падеже:  $NH_3 \cdot H_2O$  – *гидрат аммиака*,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  – *полигидрат оксида железа (III)*,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – *пентагидрат тетраоксосульфата (VI) меди (II)*, *пентагидрат сульфата меди (II)*.

## ТЕМА №2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### Химическая термодинамика. Основные определения

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

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

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

Для описания термодинамической системы вводятся независимые величины, получившие названия *параметров состояния системы*. К параметрам состояния относятся давление ( $p$ ), объем ( $V$ ), температура ( $T$ ), число молей ( $n$ ). Параметры состояния связаны между собой в *уравнения состояния*. Примером уравнения состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV=nRT$$

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

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

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

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

### Первое начало термодинамики. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

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

Первое начало термодинамики утверждает, что сумма изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) 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  $\Delta V$ :

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

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 ( $V = \text{const}$ ), переходе 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  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $S^\circ$ .

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

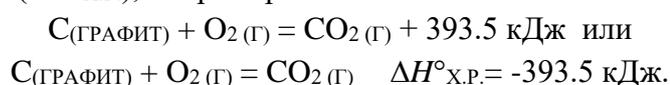
– для *газообразных веществ* – чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением  $p^\circ = 1$  атм ( $1.01 \cdot 10^5$  Па) при температуре  $T^\circ = 298.15$  К;

– 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.

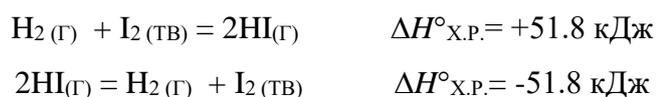
## Термохимические расчеты. Закон Гесса

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: С<sub>(ГРАФИТ)</sub>, С<sub>(АЛМАЗ)</sub> 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:

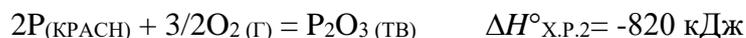


Однако основу всех термохимических расчетов составляет *закон Гесса* (1840г.): *тепловой эффект химической реакции, протекающей либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме, зависит только от состояния исходных и конечных веществ (продуктов реакции) и не зависит от пути протекания, т.е. числа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

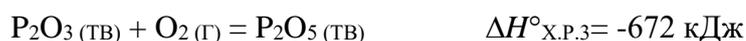
Рассмотрим реакцию получения оксида фосфора (V) окислением красного фосфора:



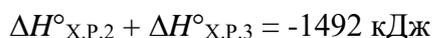
Оксид фосфора (V) может быть получен и другим способом. Первоначально фосфор окисляется в оксид фосфора (III):



Образовавшийся  $\text{P}_2\text{O}_3$  при дальнейшем окислении превращается в  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



Суммируем эти две стадии и их тепловые эффекты:



Таким образом тепловые эффекты реакций образования  $\text{P}_2\text{O}_5$  как непосредственно из фосфора и кислорода, так и через промежуточную стадию образования и окисления  $\text{P}_2\text{O}_3$  равны:

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

что полностью соответствует закону Гесса.

Закон Гесса, отражающий свойство энтальпии, как функции состояния, позволяет комбинировать термохимические уравнения между собой с целью получения необходимой реакции. Для упрощения термохимических 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 ( $\text{NaHCO}_3$ ), 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. В данном методическом указании значения  $\Delta_f H^{\circ}_{298}$  приведены в табл. 4.1. на с. 23-24. Общепринятая размерность стандартных энтальпий образования – кДж/моль.

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

$$\Delta H^{\circ}_{X.P.} = \sum (\nu \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298})_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (\nu \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298})_{\text{ИСХОДН.В-В.}}$$

где  $\nu$  – 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 ( $\Delta S_{\text{окр.}}$ ):

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

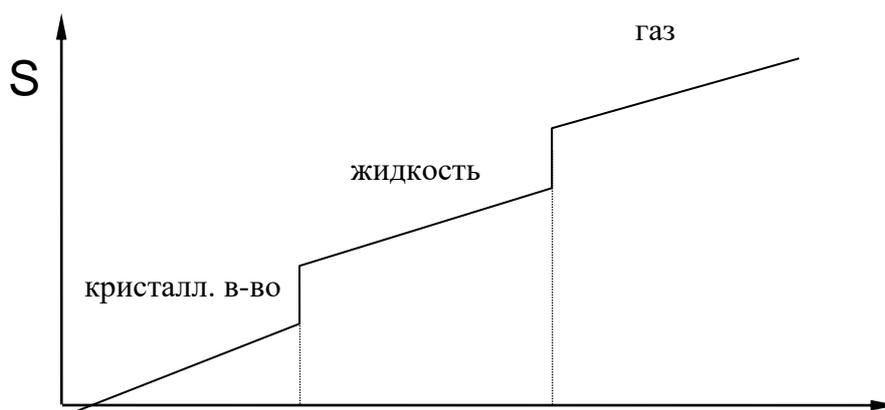
Поэтому, если для какой-либо химической реакции  $\Delta S_{\text{Х.Р.}} < 0$ , значит в ходе ее происходит значительное увеличение энтропии окружающей среды и суммарное изменение энтропии все равно будет больше 0.

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:

$$S_{\text{(ТВ)}} < S_{\text{(Ж)}} < S_{\text{(Г)}}.$$



0

Т

Т<sub>пл</sub>Т<sub>кип</sub>

### Рисунок 1.1 – Изменение энтропии от температуры

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

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

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

где  $v$  – 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 ( $\Delta H$ ) – 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
$\Delta H_{X.P.}$	$\Delta S_{X.P.}$	$\Delta G_{X.P.}$		
- <0	+ >0	- <0	Реакция возможна в любом интервале температур	$C_3H_8 (г) + 5O_2 (г) = 3CO_2 (г) + 4H_2O (г)$
+ >0	- <0	+ >0	Реакция невозможна в любом интервале температур	$2Sb_{(ТВ)} + 3H_2 (г) = 2SbH_3 (г)$
- <0	- <0	$\pm$ 0	Реакция возможна лишь при низких температурах, когда $ \Delta H  >  T\Delta S $	$2H_2 (г) + O_2 (г) = 2H_2O (г)$
+ >0	+ >0	$\pm$ 0	Реакция возможна лишь при высоких температурах, когда $ \Delta H  <  T\Delta S $	$H_2 (г) + I_2 (г) = 2HI (г)$

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

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

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

$$\Delta G_{X.P.}^\circ = \sum (v \cdot \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{ПРОДУКТОВ}} - \sum (v \cdot \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{ИСХОДН.В-В}}$$

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

## ТЕМА №3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### Скорость химической реакции

*Химическая кинетика* – раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций. Основной задачей химической кинетики является построение математической модели химической реакции (расчет скорости и

определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени) для выбора оптимальных условий ее осуществления.

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

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

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

*Средняя скорость* реакции  $v$  в интервале времени от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  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  $\tau_1$  и  $\tau_2$  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  $v_\tau$  — скорость реакции в данный момент времени. Она определяется первой производной концентрации по времени:

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

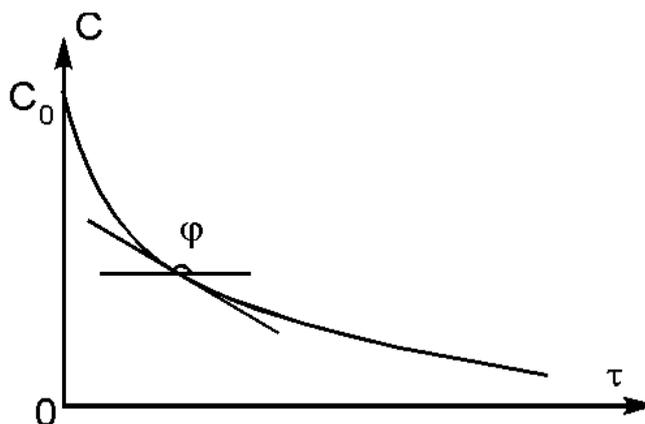
и показывает изменение концентрации  $dc$  за бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$ . В дальнейшем в данных методических указаниях под скоростью химической реакции мы будем понимать истинную скорость.

## 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  $A$  и  $B$  соответственно,  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $k_p$  – константа скорости химической реакции, выраженная через парциальные давления.

## Порядок реакции

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

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

В зависимости от молекулярности, различают следующие типы реакций:

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

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

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

Реакции более высокой молекулярности не обнаружены.

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

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

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

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

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

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

## Влияние площади межфазной поверхности

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

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

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

## Влияние температуры. Уравнение Аррениуса

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

При повышении температуры на каждые 10°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;  $\gamma$  – 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 от 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  $A$ :

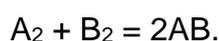
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (9)$$

## Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы

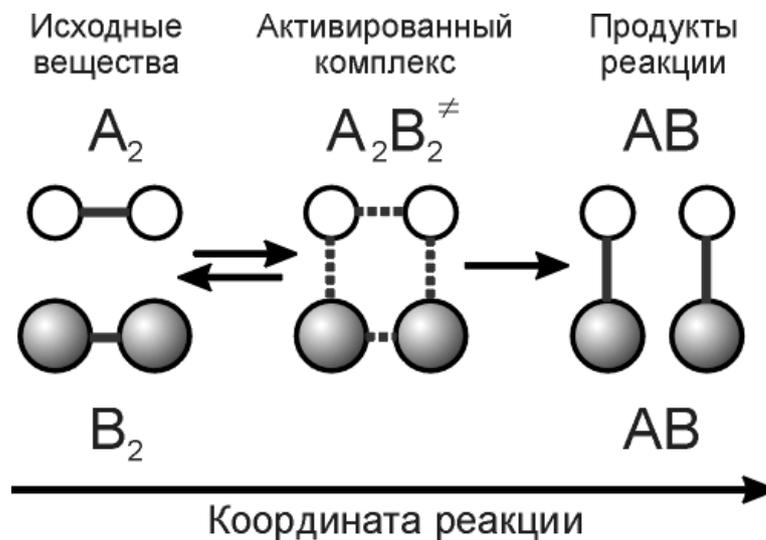
Несмотря на ряд достоинств, теория активных столкновений, рассмотренная в предыдущей главе, обладает некоторыми недостатками. Так, она не объясняет влияние на скорость химической реакции природы растворителя, давления, добавок инертных газов и т.д. В значительной степени эти недостатки учтены в *теории 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

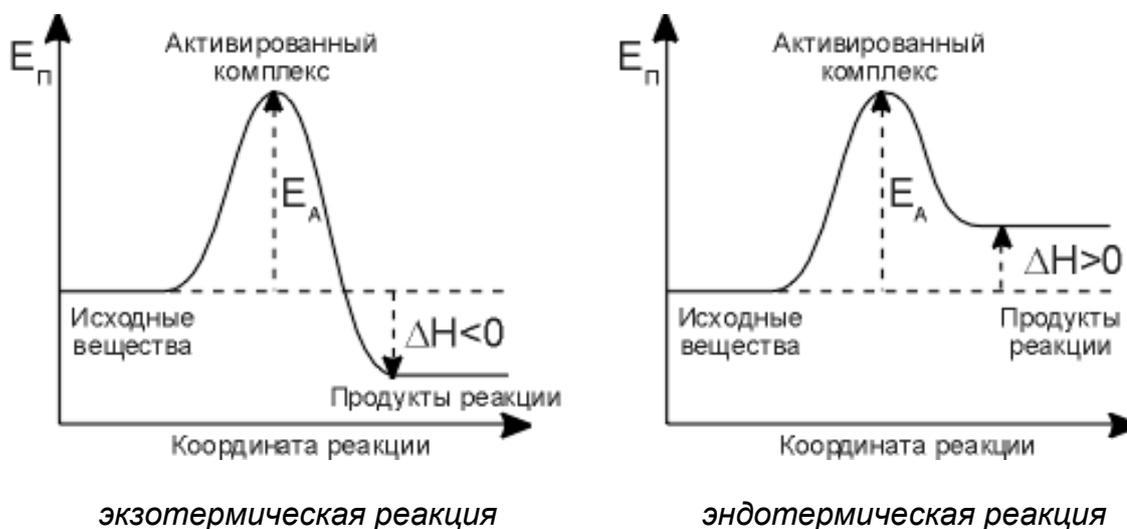


При сближении реагирующих молекул начинается взаимодействие между ними, в результате которого химические связи  $A-A$  и  $B-B$  постепенно ослабляются. Одновременно начинают формироваться новые химические связи  $A-B$  и  $B-A$ , которые постепенно усиливаются. В какой-то момент времени в системе образуется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



**Рисунок 3.2 – Схема перестройки химических связей в ходе реакции**

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



**Рисунок 3.3 – Энергетические диаграммы простых реакций**

Кроме того, энергетические диаграммы поясняют физический смысл энергии активации. В теории переходного состояния  $E_A$  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 ( $< 10$  K) наблюдаются очень значительные (на несколько порядков) отклонения константы скорости реакции от теоретически рассчитанной. Это обусловлено *туннельным эффектом*, при котором реагирующие частицы могут проходить сквозь энергетический барьер. Механизм такого явления объясняет квантовая химия.

## Катализ

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

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

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

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

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

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



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



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



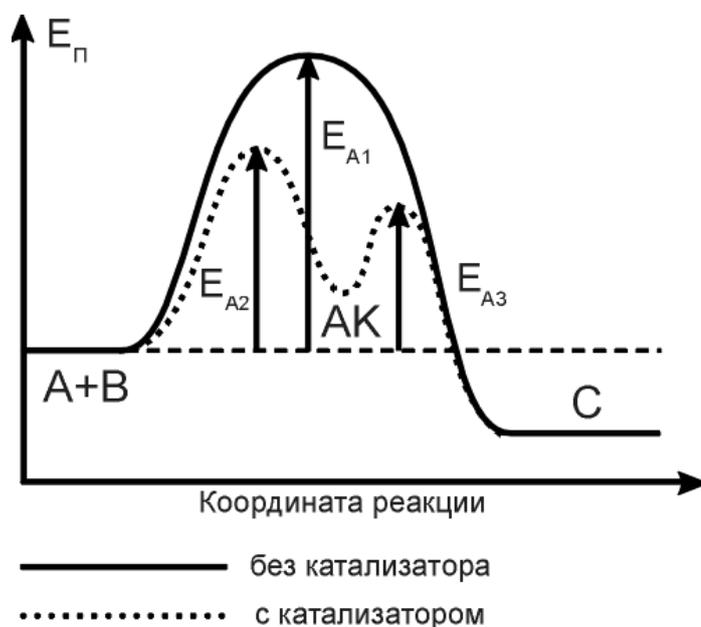
Как видно, если суммировать две стадии каталитического процесса, то результирующая реакция будет полностью соответствовать требуемому процессу. Однако механизм реакции изменится, и, вместо одной медленной реакции, он будет включать в себя две быстрые стадии химического превращения.

Так как изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ( $\Delta G$ ) 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  $\Delta G$  химической реакции!*

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



**Рисунок 3.4 – Энергетическая диаграмма каталитической реакции**

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

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

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

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

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

Ингибирование нежелательных химических реакций также позволяет достичь высокого экономического эффекта. Без *антиоксидантов* – веществ, предотвращающих процессы окисления, невозможно бы было создание как автомобильных покрышек с

большим сроком службы, так и пищевых продуктов с длительным сроком хранения. Ингибиторы коррозии продлевают время эксплуатации металлических конструкций.

### Обратимые химические реакции. Химическое равновесие

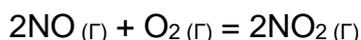
*Обратимые реакции* – химические реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух противоположных (прямом и обратном) направлениях:

— *прямая реакция* →

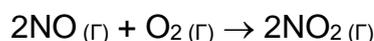


← *обратная реакция* —

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



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



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

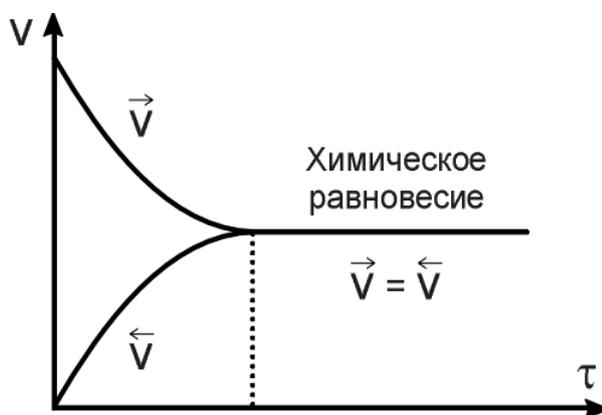
По мере образования  $NO_2$  исходные вещества расходуются, их концентрация падает, и скорость прямой реакции уменьшается.

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:



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

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



**Рисунок 3.6 – Зависимость скорости прямой и обратной реакции от времени**

Особенностью химического равновесия является его *динамический* характер, т.е. неизменность концентрации веществ во времени является *не* следствием прекращения

химических реакций в системе, а результатом *взаимной компенсации* прямой и обратной реакции.

Поскольку  $\vec{v} = \vec{v}$ , можно записать:

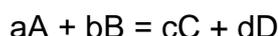
$$\bar{k} \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = \bar{k} \cdot [\text{NO}_2]^2. \quad (12)$$

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

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

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

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

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

где  $\Delta n$  – 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 ( $\Delta G$ ) по уравнению:

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

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

## **Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье**

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

Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется правилом, впервые сформулированным французским

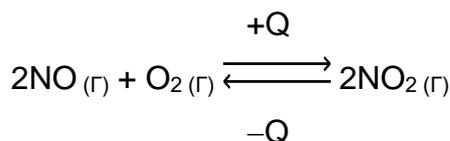
химиком и металловедом Анри Луи Ле Шателье в 1884 году и названным в его честь *принципом Ле Шателье*:

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

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



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



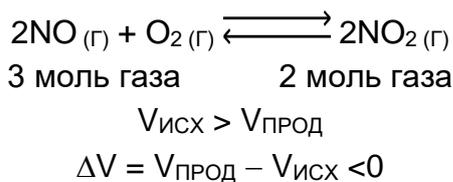
При повышении температуры, т.е. при внесении в систему дополнительной энергии, равновесие смещается в сторону обратной эндотермической реакции, которая этот избыток энергии расходует. При уменьшении температуры, наоборот, равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла, чтобы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

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

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

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

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



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

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

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

3) *Влияние концентрации.* При повышении концентрации возрастает скорость реакции, по которой вводимое вещество расходуется. Действительно при внесении в систему дополнительного количества кислорода система «расходует» его на протекание прямой реакции. При понижении концентрации  $\text{O}_2$  этот недостаток компенсируется путем распада продукта реакции ( $\text{NO}_2$ ) на исходные вещества.

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

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

## **ТЕМА №4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ**

### **Электроотрицательность**

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

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

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

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

KCl	$\chi(K)=0.91$	$\chi(Cl)=2.83$	$\Delta\chi=1.92$	ионная связь
HCl	$\chi(H)=2.10$	$\chi(Cl)=2.83$	$\Delta\chi=0.73$	ковалентная полярная связь
Cl <sub>2</sub>	$\chi(Cl)=2.83$	$\chi(Cl)=2.83$	$\Delta\chi=0$	ковалентная неполярная связь

При использовании понятия электроотрицательности необходимо учитывать ряд важных моментов. Во-первых, электроотрицательность не является строгой физической величиной, ее значение не определяется экспериментально, а рассчитывается из косвенных данных. Во-вторых, электроотрицательность не является величиной постоянной и зависит от природы других атомов, с которыми химически связан атом



Во-первых, степень окисления элемента никогда не соответствует реальному заряду атома в соединении. Так, степень окисления может принимать значения от -4 до +8. В то время как реальный заряд атомов не может быть меньше -1 или больше +2. Даже в соединениях с преимущественно ионным характером связи степень окисления атомов не равна их реальному заряду. В нитрате натрия (NaNO<sub>3</sub>) степень окисления азота равна +5, а действительный заряд составляет всего лишь +0.4. Аналогичная закономерность характерна и для ковалентных соединений. В хлороводороде степени окисления водорода и хлора равны +1 и -1, а их действительные заряды +0.17 и -0.17 соответственно.

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

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

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

В-третьих, для химических соединений, не подчиняющихся правилам формальной валентности, понятие степени окисления теряет свой смысл. Так, практически невозможно рассчитать степени окисления элементов в следующих соединениях: Ni<sub>3</sub>Sn, Cr<sub>4</sub>V, CrB<sub>6</sub>, Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, YB<sub>12</sub>, YB<sub>66</sub> и др.

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

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

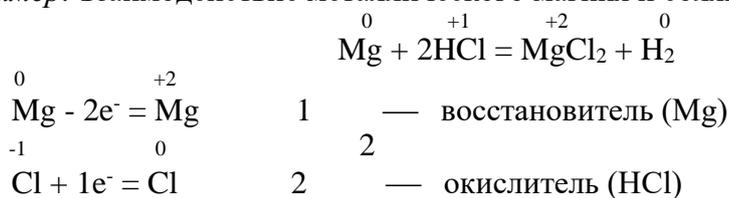
**Окислительно-восстановительные реакции** – это реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Процессы окисления-восстановления можно условно соотнести с процессами переноса электронов между атомами. Тогда окисление можно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

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

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

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

*Пример:* взаимодействие металлического магния и соляной кислоты:



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

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

Атомы элементов, находящихся в низшей степени окисления (I(-1), S(-2), P(-3), C(-4) и др.) не могут больше принимать электроны, а способны лишь их отдавать. Поэтому

вещества, содержащие элементы *низших* степенях окисления обладают *восстановительными* свойствами.

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

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

## Окислители

**1. Простые вещества.** Наиболее активные неметаллы (галогены: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, кислород O<sub>2</sub>) обладают ярко выраженными окислительными свойствами.



### 2. Кислородсодержащие кислоты и их соли.

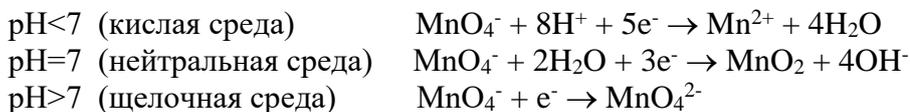
**а) Азотная кислота (HNO<sub>3</sub>).** Окислительные свойства обусловлены атомом азота, находящимся в степени окисления +5. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) в которых азот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

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

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

Соли серной кислоты – сульфаты окислительными свойствами не обладают.

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



Наиболее ярко выражены окислительные свойства KMnO<sub>4</sub> в кислой среде.

**г) Хромат и дихромат калия (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).** Окислительные свойства обусловлены атомом хрома, находящимся в степени окисления +6. Окислительные свойства наиболее выражены в кислой среде (при этом хромат калия переходит в бихромат). Продуктом восстановления является ион Cr<sup>3+</sup>, в котором степень окисления хрома равна +3.

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

**4. Соединения, содержащие водород (+1).** К данным соединениям относятся прежде всего кислоты и вода. Кислоты взаимодействуют с металлами с образованием газообразного водорода (H<sub>2</sub>), т.е. H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H<sup>0</sup>.

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

## Восстановители

**1. Простые вещества.** Поскольку металлы могут находиться только в положительной степени окисления, все они будут являться восстановителями. Однако восстановительная активность металлов различна. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, алюминий, цинк; наименее активные восстановители – это медь, серебро, золото, платина. В кислой среде основными продуктами окисления металлов являются соответствующие катионы. Помимо металлов восстановительной способностью обладают и некоторые неметаллы: водород, углерод, фосфор, сера.

**2. Бескислородные кислоты и их соли.** Данные соединения (HI, HBr, HCl, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se и др.), чья восстановительная активность обусловлена анионами, в которых атомы неметаллов находятся в низших степенях окисления, при окислении обычно образуют простые вещества (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, S, Se и др.).

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

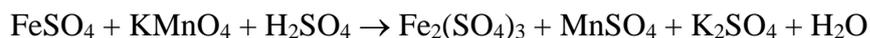
Ряд химических соединений обладает окислительно-восстановительной двойственностью. К ним относятся пероксид водорода, азотистая кислота и ее соли – нитриты, йод и некоторые другие вещества. Двойственность свойств этих веществ обусловлена наличием в них атомов элементов, находящихся в промежуточной степени окисления. Так, пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) благодаря кислороду в нехарактерной для него степени окисления -1 в зависимости от свойств реагирующего с ним соединения способен проявлять либо окислительные, либо восстановительные свойства.



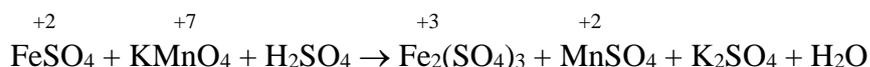
## Методы расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций

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

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



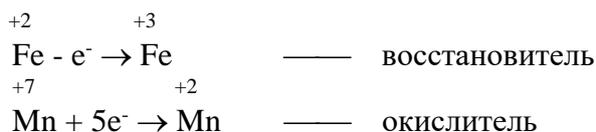
а) Определяем элементы, которые изменяют в ходе химической реакции степень окисления:



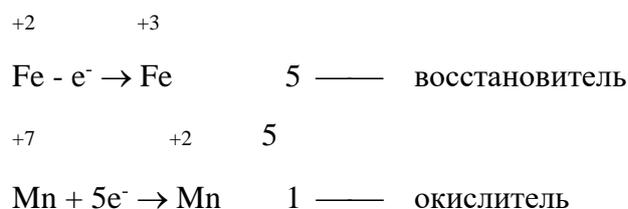
Этими элементами будут являться железо и марганец.

б) В ходе реакции атом железа (+2) превращается в атом железа (+3), т.е. окисляется, увеличивая свою степень окисления на 1, а значит и отдает 1 электрон. Атом марганца (+7) в ходе реакции превращается в атом марганца (+2), т.е. восстанавливается, уменьшая

свою степень окисления на 5 за счет приема 5 электронов. Запишем это в виде двух полуреакций:



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



Значит на восстановление 1 атома марганца необходимо 5 атомов железа.

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



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



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

Далее уравниваем количество кислотных остатков ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). В правой части уравнения  $15+2+1=18$  анионов, значит и в левой части их тоже должно быть 18:



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



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

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

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

Поскольку число атомов кислорода одинаково, коэффициенты расставлены верно.

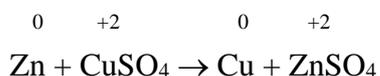
Метод электронного баланса универсален. Он одинаково применим к реакциям, происходящим в газовой, жидкой и твердой фазе, к реакциям протекающим в растворах. Однако в последнем случае метод электронного баланса хоть и позволяет правильно подобрать коэффициенты в реакции, но не дает представления о реальных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

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

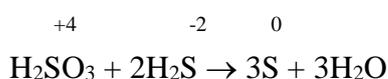
### **Классификация окислительно-восстановительных реакций**

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

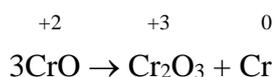
1. Межмолекулярное окисление-восстановление. В этих реакциях окислитель и восстановитель – разные вещества, производные разных химических элементов. К таким реакциям относится большая часть окислительно-восстановительных процессов:



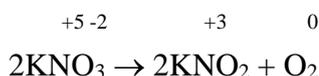
2. Компропорционирование. В реакциях этого типа окислитель и восстановитель – разные вещества, являющиеся производными одного и того же элемента, находящегося в разных степенях окисления:



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



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



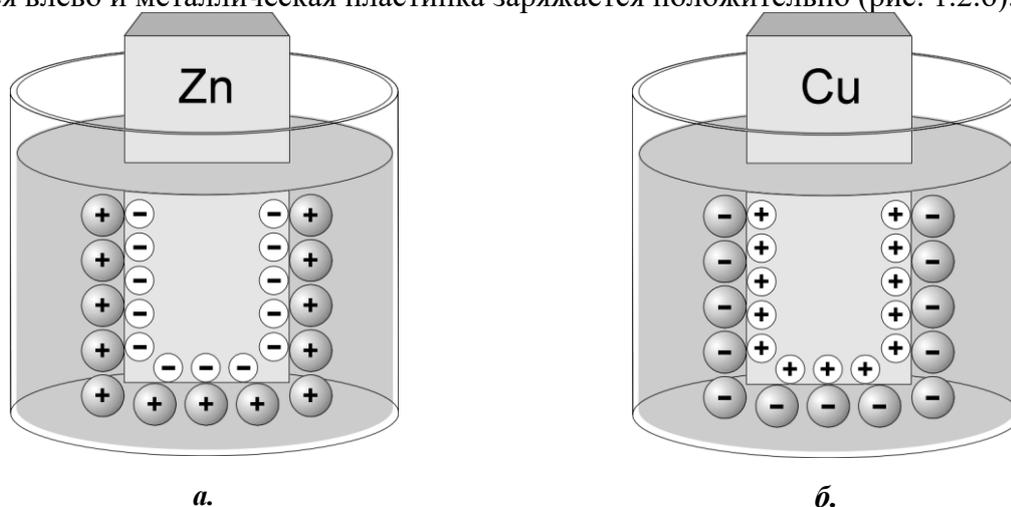
## **ТЕМА №5. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

### **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.



(например, цинк), то равновесие процесса (2) сдвигается вправо, вследствие чего пластина заряжается отрицательно (рис. 1.2.а). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный (например, медь), равновесие процесса (2) сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рис. 1.2.б).



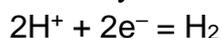
**Рисунок 1.2 – Образование ДЭС в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металлов**

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

Таким образом, пластинка металла и раствор его соли вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла и растворителя, концентрации его ионов в растворе, от температуры и 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  $E^\circ$  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  $E^\circ$  соответствует заряду данного электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

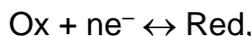
В силу значительных конструктивных трудностей стандартный водородный электрод используется очень редко. Намного чаще на практике в качестве электрода сравнения применяют *хлорсеребряный* электрод. Он представляет собой серебряную проволочку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок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



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

## Уравнение Нернста

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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



окисленной формой являются ионы водорода:  $[\text{Ox}] = [\text{H}^+]$ , а восстановленной формой – газообразный водород:  $[\text{Red}] = [\text{H}_2]$ . Так как газообразный водород непрерывно удаляется из зоны реакции, электродный потенциал определяется только концентрацией ионов водорода  $\text{H}^+$ :

$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0.059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + 0.059 \lg[\text{H}^+].$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен нулю ( $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{В}$ ) и учитывая, что  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , получаем:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.059\text{pH} \quad (5)$$

Формула (5) позволяет определять потенциал водородного электрода при различных значениях pH. Так, в нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ )  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41\text{В}$ .

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

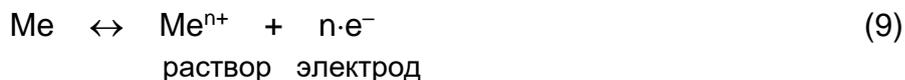
### Принцип работы гальванического элемента Даниэля

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 ( $\text{CuSO}_4$ ) и цинковой пластинки (Zn), погруженной в раствор сульфата цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ). 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, наполненная 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:

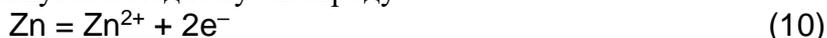


и формируется двойной электрический слой (см. п.1.1 и рис. 1.2). Поскольку цинк – химически активный металл равновесие процесса (9) для этого металла будет сдвинуто вправо, и цинковая пластинка зарядится отрицательно. В случае меди, как малоактивного

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 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) и анионов кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) равны:

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

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

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

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

В катодном пространстве наблюдается противоположная картина. Когда цепь незамкнута, концентрация ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и ионов кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) одинакова:

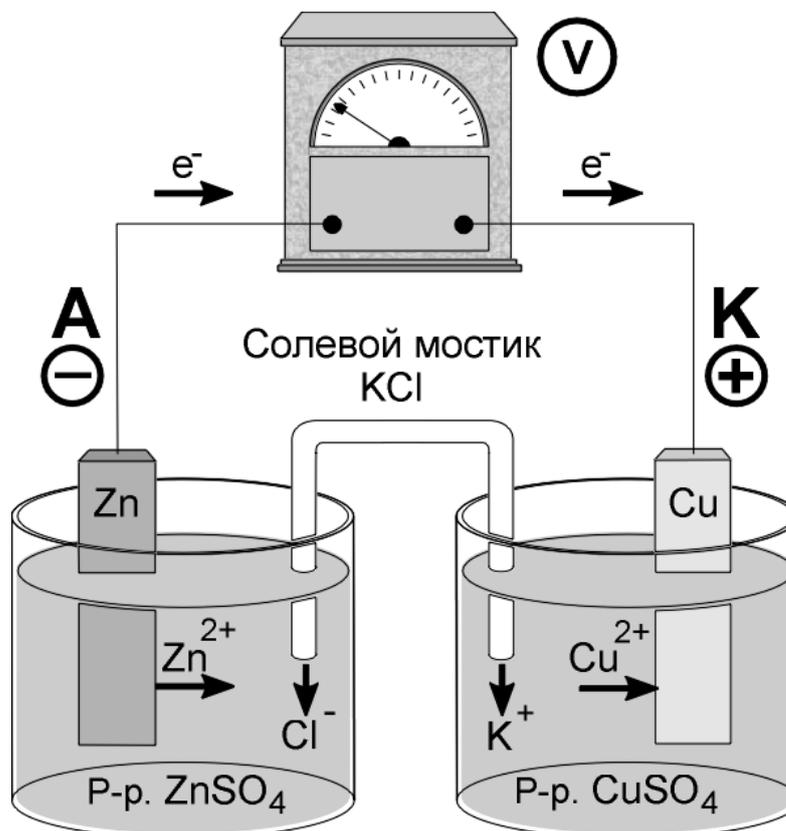
$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

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

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

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

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 ( $\Delta E$ ). 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:

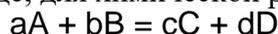
$$\Delta E = E_K - E_A \quad (13)$$

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  $\Delta E^\circ$  – 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 ( $\Delta E$ ) 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  $\Delta E^\circ$  – 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;  $\eta$  – 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.

## 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  $\text{NiSO}_4$  140-200 г/л,  $\text{NiCl}_2$  30-40 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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 удается 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.

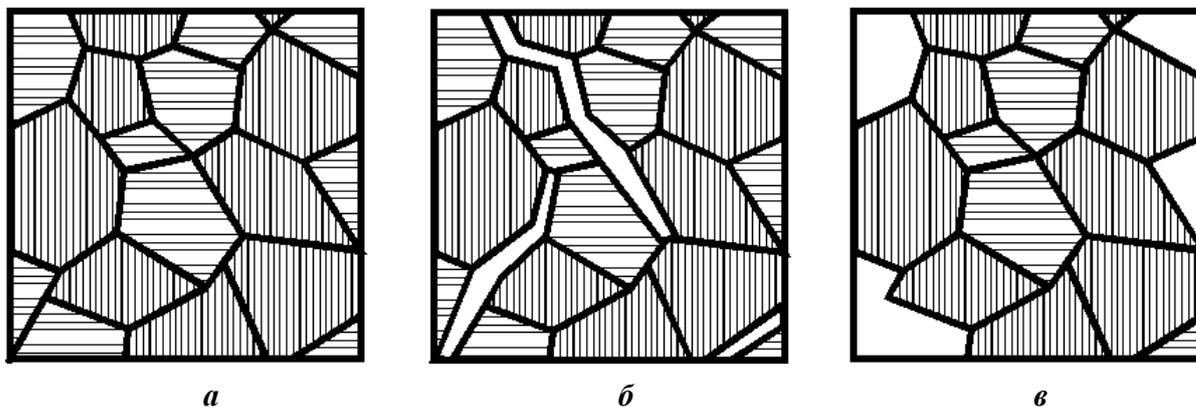
*Электрохимическая коррозия* возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Она протекает в водных растворах электролитов (солей, кислот, щелочей, морской воде и т.д.), в атмосфере влажных газов, в почве.

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 большей 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 микрочастиц (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.

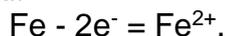
### Механизм электрохимической коррозии стали

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 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ):

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$	$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{C})$
(-)	(+)
<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:



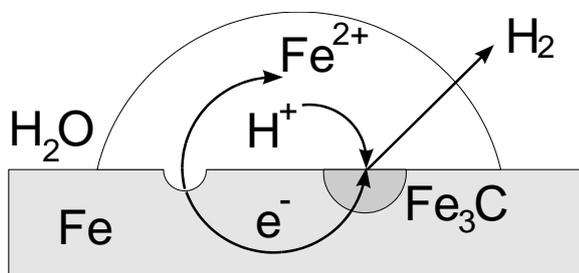
При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

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



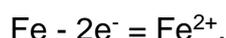
Катодные реакции, протекающие при электрохимической коррозии, принято называть реакциями *деполяризации*. Если ионами-окислителями служат ионы  $H^+$ , то процесс называется коррозией с водородной деполяризацией.

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.



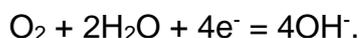
**Рисунок 10.2 – Схема коррозии стали с водородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит**

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

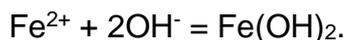


При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

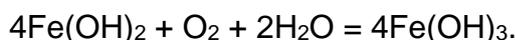
На участках стальной поверхности с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление молекул кислорода, которые попадают в капельку электролита из воздуха:



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



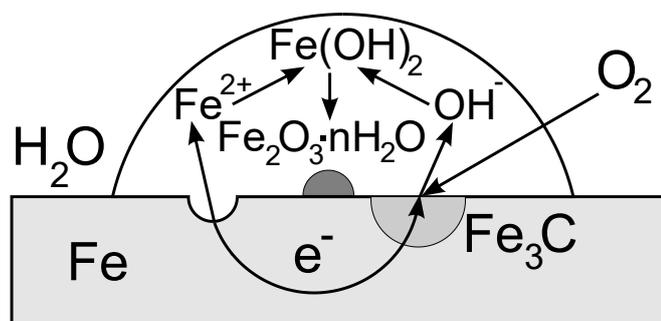
Образовавшийся в ходе данной реакции гидроксид железа (II) быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



При старении гидроксид железа (III) переходит в полигидрат оксида железа (III) состава  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  – бурое аморфное вещество.

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

Цвет продуктов коррозии стали зависит от насыщенности электролита кислородом, температуры, присутствия посторонних веществ и может быть бурым ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ), коричневым ( $FeO(OH)$ ), зеленым ( $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ ), черным ( $Fe_3O_4$ ).

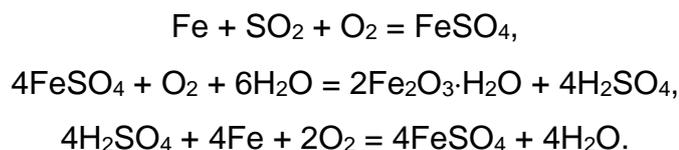


**Рисунок 10.3 – Схема коррозии стали с кислородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит**

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

**Коррозия стали под воздействием оксида серы (IV) (SO<sub>2</sub>)** в последние годы вносит большой вклад в разрушение стальных конструкций. Это связано с большим количеством SO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>)** играет большую роль при разрушении стальной арматуры внутри бетонных конструкций. Достаточно присутствия в бетоне растворимых хлоридов (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) 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:



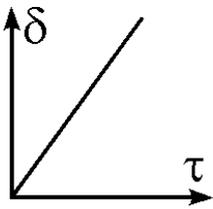
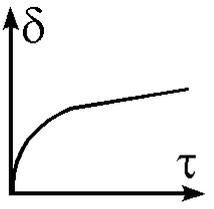
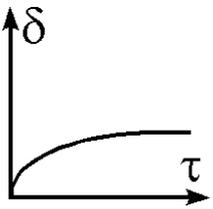
Как видно из приведенных реакций, хлорид-ионы выполняют роль катализаторов реакций коррозии, значительно увеличивая их скорость.

## **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 $\delta$ - толщина пленки, $k$ - константа, $\tau$ - время окисления.	Толщина пленки прямо пропорциональна квадратному корню продолжительности окисления: $\delta^2 = k \cdot D \cdot c(\text{O}_2) \cdot \tau$ , где $\delta$ - толщина пленки, $k$ - константа, $\tau$ - 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 $\delta$ - толщина пленки, $k$ - константа, $\tau$ - 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>пассивиру-ющий 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.

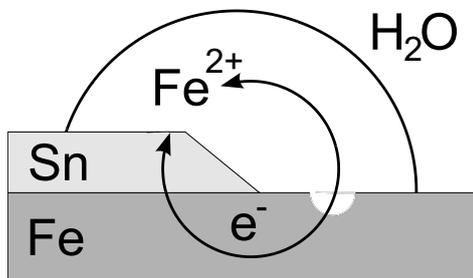
Существующие в настоящее время методы антикоррозионной защиты можно подразделить на несколько больших групп: легирование металлов, нанесение защитных покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование металлических изделий.

### 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:

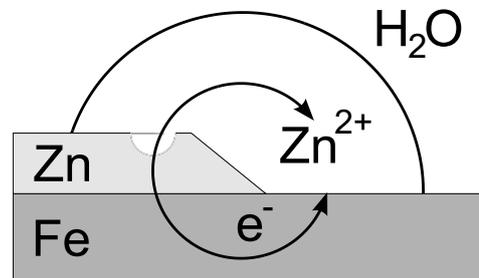
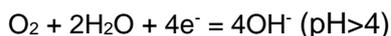
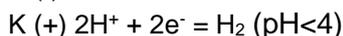
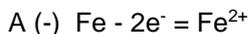


Сталь, покрытая оловом

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

(-) анод                      катод (+)

Окисление                      восстановление

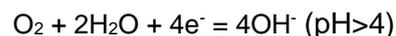
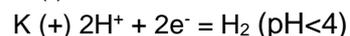
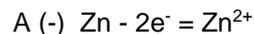


Сталь, покрытая цинком

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

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%  $\text{SiO}_2$ , 2-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , до 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 12-30%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4-10%  $\text{CaO}$  и другие оксиды. Второй покровный слой придает металлу декоративный вид. В его состав помимо вышеуказанных оксидов входят  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , 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  $-50^\circ\text{C}$  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  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

*Перхлорвиниловые* покрытия и покрытия на основе *хлорсодержащих сополимеров*. Обладают высокой стойкостью к воздействию атмосферы промышленных предприятий, агрессивных газообразных сред, содержащих  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  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.

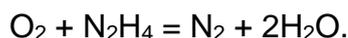
1. *Фосфаты металлов* (дифосфат меди  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , дифосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полифосфат алюминия  $\text{Al}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$  и др.). Под действием воды, проникающей в покрытие, фосфаты диссоциируют с образованием комплексной 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

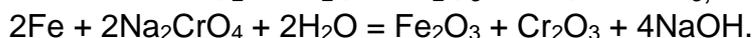
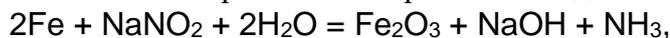
Изменение свойств коррозионной среды направлено на снижение концентрации веществ, способствующих коррозии. Для этого в нейтральных средах, где коррозия протекает с участием кислорода, его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстановлением с помощью гидразина ( $N_2H_4$ ), сульфитов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

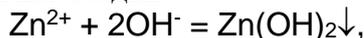
По механизму действия ингибиторы можно разделить на анодные, катодные и смешанные.

*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 ( $(C_2H_5)_2NH$ ), уротропин ( $N_4(C_2H_4)_4$ ), формальдегид ( $CH_2O$ ), пиридин ( $C_5H_5N$ ).

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



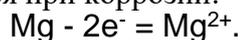
Ингибиторы коррозии широко применяют и для уменьшения коррозии стальной арматуры в бетонах. Поскольку в бетонах всегда присутствуют растворимые хлориды (главным образом в виде  $CaCl_2$ ), то при наличии влаги хлорид-ионы могут вызывать сильную коррозию. Поэтому в состав бетонов часто вводят ингибиторы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

## Электрохимическая защита

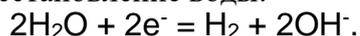
Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Используется электрохимическая защита в основном для защиты от коррозии больших сооружений, эксплуатируемых в средах электролитов. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

*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:

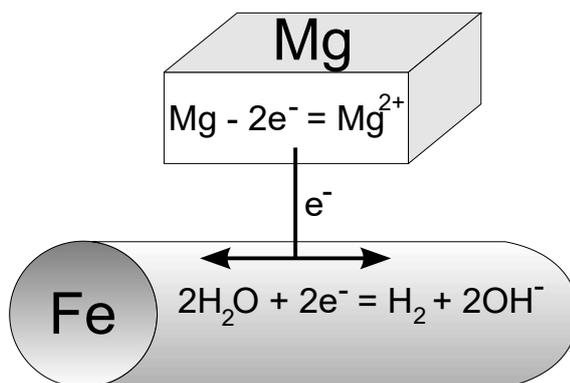


Железо трубопровода является катодом. В отсутствие доступа кислорода воздуха на железном катоде происходит восстановление воды:



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.

## ТЕМА № 7 ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется окислительно-восстановительная реакция, происходящая на электродах под действием постоянного электрического тока, подаваемого от внешнего источника. Очевидно, что при электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Процессы, происходящие при электролизе, противоположны процессам, происходящим при работе гальванического элемента.

Устройство для проведения электролиза называют электролизером. Электролизер состоит из двух электродов, ёмкости для электролита и внешнего источника тока, к которому с помощью проводников присоединены электроды. Электрод, на котором идет реакция восстановления, называется катодом. Он подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором идет окисление, называется анодом, он подключен к положительному полюсу внешнего источника тока.

Процесс электролиза подчиняется законам Фарадея:

1. Количество вещества, образовавшегося на электроде в процессе электролиза, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшему через электролизер.

$$m = k \cdot I \cdot t,$$

где  $m$  – масса вещества, образовавшегося на электроде, г;

$k$  – электрохимический эквивалент, равный массе вещества, образующегося на электроде, при прохождении через него 1 Кл электричества, г/моль экв·Кл;

$I$  – сила тока, прошедшего через электролизер, А;

$t$  – время, в течение которого проводили электролиз, с.

2. Если через два электролизера пропустить одинаковое количество электричества, то массы образовавшихся веществ будут прямо пропорциональны эквивалентным массам этих веществ.

при  $Q = I \cdot t = \text{const.}$

Формула Фарадея, обобщающая эти два закона, может быть записана следующим образом:

где  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса вещества, образовавшегося на электроде;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл, которая показывает, какое количество электричества должно быть пропущено через электролит, чтобы на электроде образовался 1 моль эквивалента вещества.

На практике оказывается, что на электродах образуется несколько меньшее количество вещества, чем рассчитано по уравнению Фарадея. Отношение массы вещества, полученное опытным путем, к массе, рассчитанной по уравнению Фарадея, выраженное в процентах, называется выходом по току.

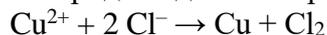
## Электролиз расплава

Рассмотрим электролиз расплава  $\text{CuCl}_2$ , который диссоциирует на ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ . При подключении напряжения к электродам через расплав начинает протекать электрический ток. Так, при электролизе расплава [хлорида меди \(II\)](#) [электродные процессы](#) могут быть выражены полуреакциями:

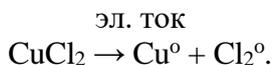
на катоде (–):  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$  – катодное восстановление

на аноде (+):  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$  – анодное окисление

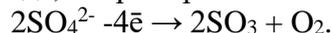
Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных полуреакций, и для хлорида меди она выразится уравнением



В целом, реакция электролиза расплава хлорида меди (II) может быть выражена с помощью следующего уравнения:

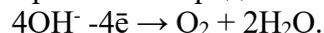


Если в процессе электролиза принимает участие соль, образованная кислородосодержащей кислотой, то на аноде будет происходить окисление аниона с образованием молекулярного кислорода, например:



Аналогично, при окислении на аноде расплава нитратов, будет образовываться диоксид азота и кислород, при окислении карбонатов – диоксид углерода и кислород и т.п.

При электролизе расплава щелочей на аноде будет происходить реакция окисления гидроксогрупп с выделением молекулярного кислорода:



## Электролиз растворов электролитов

Электролиз растворов осложняется участием в электродных процессах ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{H}^-$ . Кроме того, молекулы воды сами могут подвергаться электродному окислению или восстановлению.

Катодные процессы в водных растворах при электролизе не зависят от материала катода, а только от природы катиона (табл. 1).

Анодные процессы в водных растворах зависят от материала анода и природы аниона. При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться.

В связи с этим различают **электролиз с инертным анодом** и **электролиз с активным анодом (растворимым)**. **Инертным** называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза.

Таблица 1

Процессы, происходящие на катоде

Электрохимический ряд напряжений металлов		
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
$Me^{n+}$ не восстанавливается (остаётся в растворе) $2 H_2O + 2 \bar{e} = H_2 \uparrow + 2 OH^-$	$Me^{n+} + n \bar{e} = Me^0$ $2 H_2O + 2 \bar{e} = H_2 \uparrow + 2 OH^-$	$Me^{n+} + n \bar{e} = Me^0$

**Активным** называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину; для активных – медь, цинк, алюминий и т.д. (табл. 2).

Таблица 2

Процессы, происходящие на аноде

Анод	Кислотный остаток $A^{m-}$	
	бескислородный	кислородсодержащий
<b>Нерастворимый</b> (инертный) уголь, графит, платина, золото	$I^-, Br^-, S^{2-}, Cl^-$ Окисление $A^{m-}$ (кроме $F^-$ ) $A^{m-} - m \bar{e} = A^0$	$OH^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-$ В щелочной среде: $4 OH^- - 4 \bar{e} = O_2 \uparrow + 2 H_2O$ в кислой и нейтральной среде: $2 H_2O - 4 \bar{e} = O_2 \uparrow + 4 H^+$
<b>Растворимый</b> (металлы средней активности)	Окисление металла - анода (анод): $Me^0 - n \bar{e} = Me^{n+}$ (раствор)	

В случае электролиза растворов возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электродного процесса, служит величина его *электродного потенциала*. Чем выше потенциал, тем легче происходит восстановление на катоде и труднее осуществляется окисление на аноде.

**Практический раздел**

**Техника лабораторных работ**

**ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ**

Для студентов специальностей 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети

1.2.1 Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам.

1.2.2. Химическая стехиометрия.

1.2.3. Химическая термодинамика.

1.2.4. Химическая кинетика и равновесие.

1.2.5. Окислительно-восстановительные реакции.

1.2.6. Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.

1.2.7. Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.

1.2.8. Электролиз водных растворов электролитов.

### 1.3. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

1.3.1. Расчет эквивалентов и эквивалентных масс простых и сложных веществ. Решение задач на Закон эквивалентов.

1.3.2. Решение задач по термохимии.

1.3.3. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс и его применимость для простых и сложных реакций. Правило Вант-Гоффа. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

1.3.4. Способы выражения состава раствора. Решение задач по определению концентраций растворимых веществ.

1.3.5. Основы электрохимии. Степень окисления. Окислительно-восстановительные реакции. Применение метода электронного баланса в ОВР.

1.3.6. Электрохимический ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста. Решение задач по определению ЭДС гальванического элемента.

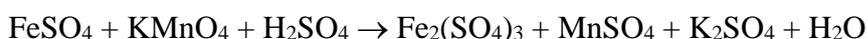
1.3.7. Изучение механизмов протекания электрохимической коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Гальванические покрытия.

1.3.8. Практическое применение электролиза. Катодные и анодные процессы. Решение задач на Законы электролиза.

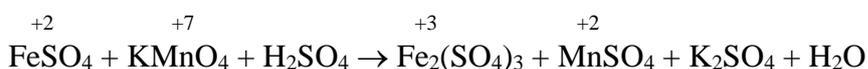
#### Методы расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций

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

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

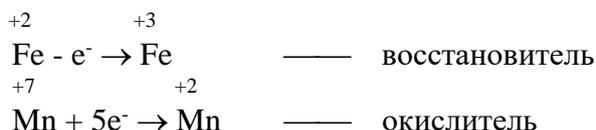


а) Определяем элементы, которые изменяют в ходе химической реакции степень окисления:

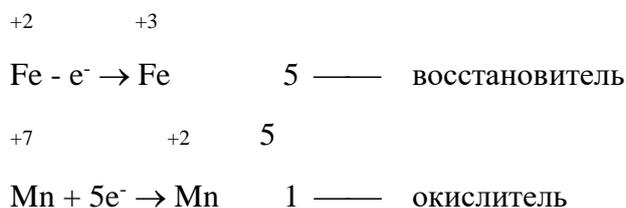


Этими элементами будут являться железо и марганец.

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



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



Значит на восстановление 1 атома марганца необходимо 5 атомов железа.

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



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



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

Далее уравниваем количество кислотных остатков ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). В правой части уравнения  $15+2+1=18$  анионов, значит и в левой части их тоже должно быть 18:



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



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

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

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

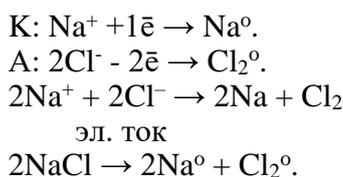
Поскольку число атомов кислорода одинаково, коэффициенты расставлены верно.

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

### Примеры электролиза растворов солей

1. 1. Электролиз расплава NaCl.

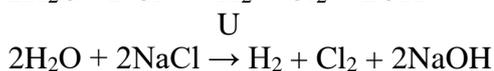
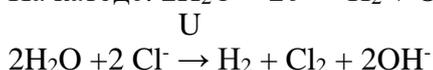
В расплаве:  $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ .



2. Раствор  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  (инертные электроды)

На аноде:  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ ,

На катоде:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ :



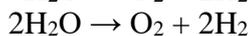
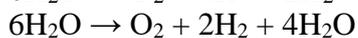
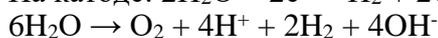
Разбавленный р-р  $\text{NaCl}$ : на аноде  $\rightarrow 2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Концентрир. р-р  $\text{NaCl}$ : на аноде  $\rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{H}^+$   
 $\text{to} \rightarrow \text{ClO}_3^-$

3. Раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (инертные электроды):

На аноде:  $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

На катоде:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



### Практическое применение электролиза

1. Получение  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Al}_0$ .
2. Гидрометаллургия, получение и рафинирование  $\text{Cu}_0$ ,  $\text{Zn}_0$ ,  $\text{Sn}_0$ ,  $\text{Ag}_0$ ,  $\text{Au}_0$ .
3. Нанесение покрытий  $\text{Cu}_0$ ,  $\text{Ni}_0$ ,  $\text{Cr}_0$ .
4. Травление, полирование, анодирование.
5. Кулонометрический анализ.

### Раздел контроля знаний

#### Примерный перечень вопросов, выносимых на зачет

по дисциплине «Химия» для студентов специальностей:

6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05  
 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы,  
 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные  
 машины системы и сети

1. Физические и химические процессы и явления. Атомно-молекулярное учение.
2. Основы химической стехиометрии, стехиометрические законы и вычисления.
3. Периодичность свойств химических элементов. Радиоактивность.
4. Классификация агрегатных состояний, растворов и дисперсных систем.
5. Способы выражения состава растворов.
6. Основы теории электролитической диссоциации. Виды электролитов.
7. Свойства растворов электролитов. Константа и степень диссоциации слабых электролитов.
8. Закон разбавления Оствальда.
9. Производство растворимости малорастворимых электролитов.

10. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
11. Кислотно-основные индикаторы, принцип действия и области применения.
12. Гидролиз солей. Общие понятия.
13. Смещение химического равновесия в растворах гидролизующихся солей разных типов.
14. Расчет pH и pOH гидролизующихся солей разных типов.
15. Аморфное и кристаллическое состояние твердого вещества. Полиморфизм.
16. Кристаллы. Зонная теория кристаллов.
17. Полупроводники. Области практического использования.
18. Основные классы и номенклатура неорганических соединений.
19. Основы химии металлов. Свойства металлов. Химические основы получения металлов. Применение металлов.
20. Энергетика химических процессов. Основы химической термодинамики.
21. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия.
22. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений.
23. Энергетические эффекты при фазовых переходах.
24. Закон Гесса и следствие из закона Гесса. Термодинамические расчеты.
25. Понятие об энтропии. Термодинамическая вероятность. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах.
26. Энергия Гиббса образования химических соединений. Направленность и условия самопроизвольности протекания химических процессов.
27. Основы химической кинетики, основные понятия и определения.
28. Скорость химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах.
29. Зависимость скорости химической реакции от различных факторов.
30. Закон действующих масс. Порядок и константа скорости химической реакции.
31. Температурный коэффициент реакции. Уравнение Вант-Гоффа.
32. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
33. Гомогенный и гетерогенный катализ и катализаторы. Ингибиторы. Области практического применения катализаторов и ингибиторов.
34. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье.
35. Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, основные понятия (электроотрицательность, степень окисления, валентность).
36. Типы окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Важнейшие окислители и восстановители.
37. Электрохимические процессы. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Проводники I-го и II-го рода.
38. Электроды. Потенциал электрода. Стандартные электродные потенциалы.
39. Уравнение Нернста. Факторы влияющие на величину электродного потенциала.
40. Химические источники электрического тока - гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Типы, устройство, принцип работы, основные характеристики, области практического применения.
41. Основные виды коррозии металлов. Факторы, влияющие на скорость коррозии. Водородная и кислородная деполяризация.
42. Методы защиты от коррозии металлов. Экономическое и экологическое значение комплекса мероприятий по защите металлов и сплавов от коррозии.

43. Электролиз растворов и расплавов электролитов. Последовательность разрядки ионов на электродах.
44. Электролиз с активными и инертными электродами. Количественные характеристики электролиза.
45. Законы М.Фарадея. Выход по току. Физический смысл постоянной Фарадея. Области практического применения электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий, электрофорез.
46. Полимерные материалы в машиностроении, энергетике и электротехнике. Полимербетоны, полимерцементы, пластмассы, стеклопластики. Компоненты входящие в их состав. Области применения.
47. Состав и свойства органического топлива. Теплота сгорания и теплотворная способность топлива. Твердое, жидкое и газообразное топливо. Особенности применения различных видов топлива.
48. Экологические аспекты современной химии и химической технологии. Утилизация отходов химического производства. Комплексное использование сырья, безотходные технологии.

## **Вспомогательный раздел**

### **Учебная программа для специальностей**

Учреждение образования  
«Брестский государственный технический университет»

УТВЕРЖДАЮ  
Первый проректор  
15.01.2024

Регистрационный № УД- 24-2- 022/уч.

## **Химия**

Учебная программа учреждения высшего образования по учебной дисциплине для специальностей:

- 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии,
- 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия  
профилизация - Программируемые мобильные системы,
- 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия  
профилизация - Вычислительные машины системы и сети

2024

Учебная программа составлена на основе образовательных стандартов и учебных планов для специальностей: 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети

**СОСТАВИТЕЛЬ:**

Левчук Н.В., доцент кафедры инженерной экологии и химии, кандидат технических наук, доцент.

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

Ступень Н. С., доцент кафедры «Химии» Учреждения образования «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина», кандидат технических наук, доцент  
Андреюк С. В., заведующий кафедрой «Водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов» Учреждения образования «Брестский государственный технический университет», кандидат технических наук, доцент

**РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой инженерной экологии и химии

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_ Н.В. Левчук  
(протокол № 3 от 05.11.2024 );

Методической комиссией факультета электронно-информационных систем

Председатель методической комиссии \_\_\_\_\_ С.С. Дереченник  
(протокол №\_\_ от \_\_\_\_\_ 2024);

Научно-методическим советом БрГТУ (протокол №\_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2024)

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Дисциплина «Химия» является одним из базовых курсов для изучения общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов специальностей 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети.

Целью курса является изучение основных положений теории строения вещества; закономерностей протекания химических процессов, условий и возможности их автоматизации; строения и свойств химических элементов и их соединений; использования в качестве сырья или полупродуктов в различных отраслях современной индустрии как неорганических, так и органических веществ.

Задачи учебной дисциплины:

- приобретение студентами знаний по основным разделам современной химии;
- изучение основных теоретических и практических достижений и проблем современной химической науки и технологии;
- формирование навыков самостоятельного химического мышления;
- овладение основными методами и средствами самостоятельной работы в химической лаборатории.

Освоение учебной дисциплины «Химия» обеспечивает формирование следующих компетенций: 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети

– БПК-8 Владеть теоретическими положениями химии для объяснения химических свойств и превращений веществ;

– БПК-9. Быть способным применять знания о химическом составе, структуре, физико-технических и эксплуатационных свойствах основных и вспомогательных материалов, применяемых в электронике, при решении инженерных задач по специальности;

– БПК-4 Владеть теоретическими положениями химии для объяснения химических свойств и превращений веществ;

В результате изучения учебной дисциплины студент должен знать:

- основные законы и понятия современной химии;
- основы теории строения веществ и периодичность изменения свойств химических элементов и их соединений;
- закономерности протекания химических реакций и периодический закон, как основу систематики неорганических веществ;
- химические свойства основных классов неорганических соединений, способы их получения;
- основы термодинамики, химической термодинамики, химической кинетики;
- возможности термодинамического анализа и основы кинетики химических процессов;
- основы теории химического равновесия, особенности поведения электролитов и неэлектролитов в растворах;
- кинетические характеристики процессов;
- основы электрохимических процессов и способы определения их количественных характеристик;
- химические свойства металлов и основных классов неорганических веществ, способы их получения.

По окончании изучения дисциплины будущий инженер должен

уметь:

- самостоятельно ориентироваться в сущности различных химических процессов и явлений;
- составлять уравнения химических реакций, рассчитывать выход продуктов;
- проводить термодинамический анализ возможности протекания химических реакций и осуществлять выбор оптимального процесса среди нескольких;
- использовать термодинамические характеристики веществ и реакций при выборе условий осуществления технологических процессов.

Владеть:

- теоретическими положениями химии, техникой химических расчетов и методами химических экспериментальных исследований, быть способным прогнозировать свойства соединений на основании строения вещества, характера химического и межмолекулярного взаимодействия;
- умением пользоваться справочниками физико-химических величин;
- методами приготовления растворов заданного состава и методами их химического анализа.

Связи с другими учебными дисциплинами.

Изучение курса «Химия», как одного из базовых курсов для подготовки к изучению общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов специальностей 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети.

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии	1	2	108	3	50	18	16	16			зачет
	Всего		108	3	50	18	16	16			

План учебной дисциплины для заочной формы получения высшего образования, интегрированного со средним специальным образованием

Код специальности (направления специальности)	Наименование специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
						Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6 - 05 - 0713 - 02	Электронные системы и технологии	1	2	108	3	16	4	4	4			зачет
		Всего		108	3	16	4	4	4			

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы,	1	2	108	3	48	16	16	16			зачет
	Всего		108	3	48	18	16	16			

План учебной дисциплины дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
					Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация Вычислительные машины системы и сети	1	2	108	3	48	16	16	16			зачет
	Всего		108	3	48	18	16	16			

# 1. СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

## 1.1 ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАНЯТИЯ И ИХ СОДЕРЖАНИЕ

### 1.1.1. Введение. Химическая стехиометрия

Химия как фундаментальная естественнонаучная дисциплина. Роль химии в формировании материальной культуры цивилизации. Химия и машиностроение.

Основные количественные законы химии. Понятие о химической стехиометрии. Химическое количество вещества. Моль. Эквиваленты и эквивалентные массы простых и сложных веществ. Закон эквивалентов.

### 1.1.2. Химическая термодинамика

Основные понятия и определения. Термодинамическая система. Функции и параметры состояния. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект и энтальпия. Понятие о стандартном состоянии. Термохимия. Закон Лавуазье-Лапласа. Закон Гесса и следствие из него. Теплота сгорания топлива.

Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй и третий законы термодинамики. Зависимость энтропии от температуры.

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольности протекания химической реакции.

Понятие о неравновесной термодинамике. Диссипативные структуры. Процессы самоорганизации.

### 1.1.3. Химическая кинетика и катализ.

Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции. Средняя и мгновенная скорость.

Понятие о механизме химической реакции. Простые и сложные реакции. Молекулярность реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс и его применимость для простых и сложных реакций. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Теория активных соударений. Уравнение Аррениуса. Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы. Катализ. Гомогенный и гетерогенный катализ. Ферменты. Ингибиторы.

### 1.1.4. Основы электрохимии.

Степень окисления. Основные классы окислителей и восстановителей. Соединения, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность. Окислительно-восстановительные реакции.

1.1.5. Двойной электрический слой. Гальванический элемент Даниэля. Стандартный электродный потенциал. Электрохимический ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста. Электродвижущая сила гальванического элемента.

Химические источники электрического тока. Элемент Лекланше. Литиевые элементы. Аккумуляторы. Топливные элементы. Представление о водородной энергетике. Возобновляемые источники энергии.

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

1.1.7. Электролиз. Электролиз расплавов солей. Электролиз водных растворов. Роль воды при электролизе водных растворов. Последовательность электродных процессов. Катодные и анодные процессы. Законы электролиза. Практическое применение электролиза. Гальванические покрытия.

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

1.1.8. Химия и современное общество. Роль химии в современном обществе. Химия и энергетика. Химия и продовольствие. Химия и медицина. Современная химическая промышленность.

Роль химии в решении глобальных экологических проблем. Основные принципы «зелёной» химии.

## 1.2. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

Для студентов специальностей 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети

1.2.1 Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам.

1.2.2. Химическая стехиометрия.

1.2.3. Химическая термодинамика.

1.2.4. Химическая кинетика и равновесие.

1.2.5. Окислительно-восстановительные реакции.

1.2.6. Электрохимические процессы. Гальванические элементы и другие химические источники электрического тока.

1.2.7. Коррозия металлов и сплавов. Способы защиты от коррозии.

1.2.8. Электролиз водных растворов электролитов.

## 1.3. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

1.3.1. Расчет эквивалентов и эквивалентных масс простых и сложных веществ. Решение задач на Закон эквивалентов.

1.3.2. Решение задач по термохимии.

1.3.3. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс и его применимость для простых и сложных реакций. Правило Вант-Гоффа. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

1.3.4. Способы выражения состава раствора. Решение задач по определению концентраций растворимых веществ.

1.3.5. Основы электрохимии. Степень окисления. Окислительно-восстановительные реакции. Применение метода электронного баланса в ОВР.

1.3.6. Электрохимический ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста. Решение задач по определению ЭДС гальванического элемента.

1.3.7. Изучение механизмов протекания электрохимической коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Гальванические покрытия.

1.3.8. Практическое применение электролиза. Катодные и анодные процессы. Решение задач на Законы электролиза.

2.1 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ  
 для дневной формы получения высшего образования  
 для специальности 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия		
1	2	3	4	5	6	7
1	Введение. Классы неорганических веществ	2	4			Защита отчета по лаб.работе
	Химическая стехиометрия	2		2		Отчет по практической работе
2	Химическая термодинамика	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
3	Химическая кинетика и катализ	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
4	Химическое равновесие	2				Защита отчета по лаб.работе
5	Растворы			2		отчет по решению задач
6	Основы электрохимии	2				Защита отчета по лаб.работе
7	Окислительно-восстановительные реакции		2	2		
8	Химические источники электрической энергии		2	2		
9	Коррозия металлов	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
10	Электролиз	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе

**2.2 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
 для заочной формы получения высшего образования, интегрированного со средним  
 специальным образованием  
 для специальности 6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия		
		3	4	5		
1	2	3	4	5	6	7
1	Введение. Химическая стехиометрия	1				Защита отчета по лаб.работе
2	Химическая термодинамика	1	2	2		Защита отчета по лаб.работе
3	Химическая кинетика и катализ	1				Устный опрос
4	ОВР	1		2		Устный опрос
5	Коррозия металлов	1	2			Защита отчета по лаб.работе
6	Электролиз	1				Устный Опрос

**2.3 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
 для дневной формы получения высшего образования  
 для специальности 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация -  
 Программируемые мобильные системы

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Количество часов самостоятельной работы	Форма контроля знаний
		Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия		
		3	4	5		
1	2	3	4	5	6	7
1	Введение. Классы неорганических веществ	2	4			Защита отчета по лаб.работе
	Химическая стехиометрия	2		2		Отчет по практической работе
2	Химическая термодинамика	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
3	Химическая кинетика и катализ	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
4	Химическое равновесие	2				Защита отчета по лаб.работе
6	Основы электрохимии	2				Защита отчета по лаб.работе
7	Окислительно-восстановительные реакции		2	2		
8	Химические источники электрической энергии		2	2		
9	Коррозия металлов	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
10	Электролиз	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе

**2.4 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
 для дневной формы получения высшего образования для специальности  
 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины  
 системы и сети

Номер раздела, а,	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов	Количество часов	Форма контроля знаний
-------------------	------------------------	-----------------------------	------------------	-----------------------

1	2	Лекции	лабораторные занятия	Практические занятия	6	7
1	Введение. Классы неорганических веществ	2	4			Защита отчета по лаб.работе
	Химическая стехиометрия	2		2		Отчет по практической работе
2	Химическая термодинамика	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
3	Химическая кинетика и катализ	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
4	Химическое равновесие	2				Защита отчета по лаб.работе
5	Основы электрохимии	2				Защита отчета по лаб.работе
6	Окислительно-восстановительные реакции		2	2		
7	Химические источники электрической энергии		2	2		
8	Коррозия металлов	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе
9	Электролиз	2	2	2		Защита отчета по лаб.работе

### 3. ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Перечень литературы

##### Основная литература

1. Электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Общая и неорганическая химия» для студентов специальности 1-02 04 01 «Биология и химия» [Электронный ресурс] / Белорусский государственный университет имени М. Танка, Факультет естествознания, Кафедра химии; сост.: С.Ю. Елисеев, Е.Н. Мицкевич. – Минск

: БГПУ, 2020. – Режим доступа: <http://elib.bspu.by/handle/doc/6519>. -Дата доступа: 14.12.2022.

2. Электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» для студентов специальности 1-57 02 01 «Технология и оборудование ювелирного производства» [Электронный ресурс] / Белорусский национальный технический университет, Кафедра «Инженерная экология»; сост.: В.Н. Яглов, А.А. Меженцев, Г.А. Бурак. – Минск : БНТУ, 2020. – Режим доступа: <https://rep.bntu.by/handle/data/76252>. Дата доступа: 13.12.2022.

3. Новиков, Н. Г. Общая и экспериментальная химия : учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2007. – 832 с. – Гриф Министерства образования Республики Беларусь. – ISBN 978-985-6807-51-3.

4. Барковский, Е. В. Общая химия : учеб. пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. – Минск : Вышэйшая школа, 2013. – 638, [2] с. : ил. – Библиогр.: с. 631. – 300 экз. – Гриф Министерства образования Республики Беларусь. – ISBN 978-985-06-2314-0.

5. Шишонок, М. В. Современные полимерные материалы : учеб. пособие / М. В. Шишонок. – Минск : Вышэйшая школа, 2017. – 278 с. – Библиогр.: с. 272–273 (19 назв.). – Гриф Министерства образования Республики Беларусь. – 400 экз. – ISBN 978-985-06-2902-9.9.

6. Василевская, Е.И. Неорганическая химия : учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. И. Василевская, О. И. Сечко, Т. Л. Шевцова. – Минск : РИПО, 2019. – 248 с. Коровин, Н. В. Общая химия. – М.: Высш.шк., изд. центр «Академия», 2011, – 496 с.

7. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.

#### Дополнительная

1. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия. - М.:Высш. шк., 1988.– 399 с.
2. Фримантл, М. Химия в действии. В 2-х ч. :Пер с англ. - М.:Мир, 1991. – 511 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.:Химия, 1985.– 246 с.
4. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Конденпуди – пер с англ.– М.: Мир, 2002.– 461 с.
5. Василевская, Е. И. Методы решения задач по общей химии : учеб. пособие / Е. И. Василевская, Т. В. Свиридова. – Минск: Выш. шк., 2007. – 128 с.

#### Учебно-методические разработки

1. Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» для специальностей 1-70 02 01 Промышленное и гражданское строительство; 1-70 01 01 Производство строительных изделий и конструкций; 1-70 03 01 Автомобильные дороги; 1-70 04 02 Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна; 1-70 04 03

Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов; 1-74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство; 1-33 01 07 Природоохранная деятельность; 1-36 01 01 Технология машиностроения; 1-36 01 03 Технологическое оборудование машиностроительного производства; 1-36 09 01 Машины и аппараты пищевых производств; 1-37 01 06 Техническая эксплуатация автомобилей; 1-37 01 07 Автосервис; 1-36 04 02 Промышленная электроника / С.В. Басов; БрГТУ – Брест, 2019. – 144 с.

2. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Общая химия» по темам: «Окислительно-восстановительные реакции», «Комплексные соединения» / Н.М. Голуб, В.А. Халецкий; БрПИ – Брест, 1998. – 28 с.

3. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Общая химия» по теме: «Химическая термодинамика» / П.П. Строкач, В.А. Халецкий, Е.И. Василевская; БрПИ – Брест, 1999. – 27 с.

4. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов» / П.П. Строкач, В.А. Халецкий, С.В. Басов, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2001. – 36 с.

5. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсам «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» по теме «Электрохимия. Химические источники тока» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур, П.П. Строкач; БрГТУ – Брест, 2002. – 40 с.

6. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая кинетика» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.

7. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Растворы. Производство растворимости» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.

8. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая стехиометрия» / В.А. Халецкий, С.В. Басов, Е.И. Василевская; БрГТУ – Брест, 2005. – 33 с.

9. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Электролиз» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Е.К. Антонюк, А.Ч. Гурло; БрГТУ – Брест, 2006. – 36 с.

3.2. Для диагностики результатов учебной деятельности используются:

- устный и письменный опрос во время лабораторных работ;
- письменные отчеты по лабораторным работам;
- защита лабораторных работ;
- собеседование при проведении консультаций;
- коллоквиумы;
- выступление студента на конференции по подготовленному реферату;
- сдача зачета и экзамена.

3.3 Характеристика рекомендуемых методов и технологий обучения

Для достижения поставленных целей обучения, а также для усвоения студентами содержания программы применяются различные методы обучения. В начале изучения курса основная роль принадлежит алгоритмизированным методам обучения, которые используются при решении типовых задач, а также в лабораторном практикуме. По возможности алгоритмизированному обучению необходимо придавать творческий характер, например, при формулировке практико-ориентированных типовых задач. В лекционном курсе могут быть использованы проблемные методы обучения.

Рекомендуемыми методами обучения, отвечающими целям изучения дисциплины, являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализуемые на лабораторных занятиях, при самостоятельной работе.

#### 3.4. Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- проработка лекционного материала;
- контролируемая самостоятельная работа в виде решения задач в аудитории во время проведения занятий под контролем преподавателя;
- подготовка рефератов по индивидуальным темам.

<i>Вид самостоятельной работы</i>	<i>Форма контроля</i>
Работа над лекционным материалом	Устный опрос
Подготовка к лабораторным занятиям	Защита лабораторных работ
Подготовка к сдаче зачета	Зачет

### Вопросы к зачету

по дисциплине «Химия» для студентов специальностей:

6 - 05 - 0713 - 02 Электронные системы и технологии, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия, профилизация - Программируемые мобильные системы, 6 - 05 - 0611 - 05 Компьютерная инженерия профилизация - Вычислительные машины системы и сети

2. Физические и химические процессы и явления. Атомно-молекулярное учение.
2. Основы химической стехиометрии, стехиометрические законы и вычисления.
49. Периодичность свойств химических элементов. Радиоактивность.
50. Классификация агрегатных состояний, растворов и дисперсных систем.
51. Способы выражения состава растворов.
52. Основы теории электролитической диссоциации. Виды электролитов.
53. Свойства растворов электролитов. Константа и степень диссоциации слабых электролитов.
54. Закон разбавления Оствальда.
55. Произведение растворимости малорастворимых электролитов.
56. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
57. Кислотно-основные индикаторы, принцип действия и области применения.
58. Гидролиз солей. Общие понятия.
59. Смещение химического равновесия в растворах гидролизующихся солей разных типов.
60. Расчет рН и рОН гидролизующихся солей разных типов.
61. Аморфное и кристаллическое состояние твердого вещества. Полиморфизм.
62. Кристаллы. Зонная теория кристаллов.

63. Полупроводники. Области практического использования.
64. Основные классы и номенклатура неорганических соединений.
65. Основы химии металлов. Свойства металлов. Химические основы получения металлов. Применение металлов.
66. Энергетика химических процессов. Основы химической термодинамики.
67. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия.
68. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений.
69. Энергетические эффекты при фазовых переходах.
70. Закон Гесса и следствие из закона Гесса. Термодинамические расчеты.
71. Понятие об энтропии. Термодинамическая вероятность. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах.
72. Энергия Гиббса образования химических соединений. Направленность и условия самопроизвольности протекания химических процессов.
73. Основы химической кинетики, основные понятия и определения.
74. Скорость химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах.
75. Зависимость скорости химической реакции от различных факторов.
76. Закон действующих масс. Порядок и константа скорости химической реакции.
77. Температурный коэффициент реакции. Уравнение Вант-Гоффа.
78. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
79. Гомогенный и гетерогенный катализ и катализаторы. Ингибиторы. Области практического применения катализаторов и ингибиторов.
80. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье.
81. Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, основные понятия (электроотрицательность, степень окисления, валентность).
82. Типы окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Важнейшие окислители и восстановители.
83. Электрохимические процессы. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Проводники I -го и II-го рода.
84. Электроды. Потенциал электрода. Стандартные электродные потенциалы.
85. Уравнение Нернста. Факторы влияющие на величину электродного потенциала.
86. Химические источники электрического тока - гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Типы, устройство, принцип работы, основные характеристики, области практического применения.
87. Основные виды коррозии металлов. Факторы, влияющие на скорость коррозии. Водородная и кислородная деполяризация.
88. Методы защиты от коррозии металлов. Экономическое и экологическое значение комплекса мероприятий по защите металлов и сплавов от коррозии.
89. Электролиз растворов и расплавов электролитов. Последовательность разрядки ионов на электродах.
90. Электролиз с активными и инертными электродами. Количественные характеристики электролиза.
91. Законы М.Фарадея. Выход по току. Физический смысл постоянной Фарадея. Области практического применения электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий, электрофорез.
92. Полимерные материалы в машиностроении, энергетике и электротехнике. Полимербетоны, полимерцементы, пластмассы, стеклопластики. Компоненты входящие в их состав. Области применения.

93. Состав и свойства органического топлива. Теплота сгорания и теплотворная способность топлива. Твердое, жидкое и газообразное топливо. Особенности применения различных видов топлива.
94. Экологические аспекты современной химии и химической технологии. Утилизация отходов химического производства. Комплексное использование сырья, безотходные технологии.