

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра химии

И.В. Боднар, А.П. Молочко, А.А. Позняк, Н.П. Соловей

Х И М И Я

У Ч Е Б Н О - М Е Т О Д И Ч Е С К О Е П О С О Б И Е

для практических занятий

Для студентов специальностей

- I-36 04 01 Электронно-оптические системы
и технологии
- I-38 02 03 Техническое обеспечение безопасности
- I-39 02 01 Моделирование и компьютерное проектирование
радиоэлектронных средств
- I-39 02 02 Проектирование и производство
радиоэлектронных средств
- I-39 02 03 Медицинская электроника
- I-41 01 02 Микро- и нанoeлектронные технологии
и системы
- I-41 01 03 Квантовые информационные системы

В 2-х частях

Часть II

Минск 2006

В учебно-методическом пособии приведены разделы курса «Химия», основные теоретические сведения, примеры решения типовых задач, литература и справочные данные, варианты индивидуальных заданий для проведения практических занятий.

Пособие может быть использовано студентами дневной и вечерней форм обучения для самостоятельной подготовки к практическим и лабораторным занятиям.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| <i>РАЗДЕЛЫ КУРСА «ХИМИЯ»</i> | 4 |
| <i>ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ</i> | 6 |
| <i>НАИМЕНОВАНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ</i> | 6 |
| <i>ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ</i> | 7 |
| 1. Первый закон термодинамики. Тепловые эффекты физико-химических процессов | 8 |
| 2. Второй закон термодинамики. Энтропия системы и ее изменение при протекании физико-химических процессов | 14 |
| 3. Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса. Определение направленности протекания процессов | 20 |
| 4. Фазовые равновесия. Диаграммы состояния двухкомпонентных (бинарных) систем | 29 |
| 5. Гальванические элементы | 40 |
| 6. Процессы электролиза | 49 |
| Катодные процессы..... | 51 |
| Анодные процессы..... | 51 |
| 7. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии | 57 |
| 8. Применение электрохимических процессов в технике ... | 64 |
| 9. Химия конструкционных материалов | 66 |
| Химия металлов и сплавов. | 66 |
| Элементарные и сложные полупроводники..... | 68 |
| ЛИТЕРАТУРА | 74 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 75 |

РАЗДЕЛЫ КУРСА «ХИМИЯ»

1. Основы химической термодинамики. Энергетика физико-химических процессов, направление их протекания. Основные понятия и определения химической термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа. Первый закон термодинамики и его применение к различным физико-химическим процессам. Тепловые эффекты физико-химических процессов. Законы Гесса и Лавуазье-Лапласа. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее расчет в различных термодинамических процессах. Термодинамический изобарный и изохорный потенциалы как критерии направленности процессов. Термодинамическая совместимость материалов. Характеристические термодинамические функции. Открытые системы. Химический потенциал — критерий протекания процессов в открытых системах и фазового равновесия.

Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Третий закон термодинамики.

Термодинамика химического равновесия. Термодинамический вывод константы равновесия. Уравнения изотермы, изобары, изохоры.

2. Фазовые равновесия. Физико-химический анализ. Диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем. Термодинамические условия фазового равновесия. Фазовые переходы первого и второго рода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона и применение его к фазовым переходам первого рода. Закон распределения Нернста-Шилова. Коэффициент распределения и коэффициент сегрегации. Экстракция.

Комплексный физико-химический анализ, его основные принципы. Правило фаз Гиббса. $P - t$ диаграммы однокомпонентных систем.

Термографический анализ. Основные виды диаграмм плавкости. Диаграммы состояния бинарных систем с простой эвтектикой, правило рычага. Диаграммы плавкости с дистектикой, перитектикой. Эвтектические и перитектические диаграммы с областями твердых растворов. Диаграммы плавкости с обра-

зованием твердых растворов неограниченной растворимости. Диаграммы состояния полупроводниковых систем, особенности их построения.

3. Кинетика и термодинамика электрохимических процессов. Сущность электрохимических процессов и условия их протекания. Электродные потенциалы. Классификация электродов и расчет их потенциалов, уравнение Нернста. Гальванические элементы, принцип действия и основные характеристики. Химические и концентрационные гальванические элементы. Явления поляризации и деполяризации в гальванических элементах.

Электролиз водных растворов и расплавов электролитов на инертных и активных электродах. Скорость протекания процессов электролиза, поляризация и перенапряжение при электролизе. Законы электролиза.

Химическая и электрохимическая коррозия, механизм их протекания. Активаторы и ингибиторы коррозии. Способы защиты от коррозии: легирование, покрытия, электрохимические методы.

Применение электрохимических процессов в технике. Химические источники тока: первичные, аккумуляторы, топливные элементы. Получение гальванопокрытий, электрорафинирование, анодирование, катодное и анодное травление.

4. Химия конструкционных материалов. Металлы, классификация их по периодической таблице. Особенности структуры, типы кристаллических решеток, изоморфизм и полиморфизм. Общие физические и химические свойства. Легкие и тяжелые конструкционные металлы, их применение в технике.

Элементарные и сложные полупроводники, их классификация по периодической таблице. Химическая связь в элементарных и сложных полупроводниках. Кремний и германий, их нахождение в природе. Методы получения германия и кремния высокой чистоты. Физические и основные химические свойства кремния, германия, их соединений и применение в технике. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. Химическое травление.

ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Тепловые эффекты физико-химических процессов.
2. Энтропия и ее изменение в различных физико-химических процессах.
3. Направленность протекания физико-химических процессов. Предел и глубина их протекания.
4. Фазовые равновесия. Построение диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Правило фаз Гиббса.
5. Электродные потенциалы. Гальванические элементы.
6. Электролиз водных растворов и расплавов электролитов. Законы Фарадея.
7. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии.

НАИМЕНОВАНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Определение тепловых эффектов физико-химических процессов растворения солей.
2. Фазовые равновесия. Построение диаграмм плавкости бинарных систем.
3. Электрохимические процессы и явления.
4. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии.

**ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ**

| № варианта | № темы | | | | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> | <i>5</i> | <i>6</i> | <i>7</i> | <i>8</i> | <i>9</i> |
| 1 | 8 | 21 | 60 | 71 | 81 | 120 | 140 | 150 | 161 |
| 2 | 7 | 35 | 46 | 74 | 82 | 119 | 139 | 151 | 179 |
| 3 | 4 | 34 | 53 | 68 | 83 | 115 | 138 | 152 | 166 |
| 4 | 15 | 32 | 43 | 67 | 84 | 101 | 137 | 153 | 172 |
| 5 | 17 | 30 | 48 | 75 | 85 | 105 | 136 | 154 | 165 |
| 6 | 13 | 27 | 55 | 62 | 86 | 108 | 135 | 155 | 177 |
| 7 | 5 | 40 | 47 | 70 | 87 | 109 | 134 | 156 | 164 |
| 8 | 6 | 36 | 42 | 72 | 88 | 117 | 133 | 157 | 168 |
| 9 | 12 | 28 | 44 | 73 | 89 | 101 | 132 | 160 | 171 |
| 10 | 11 | 25 | 49 | 80 | 90 | 102 | 131 | 158 | 170 |
| 11 | 1 | 29 | 50 | 63 | 91 | 103 | 130 | 159 | 176 |
| 12 | 2 | 31 | 52 | 79 | 92 | 104 | 129 | 155 | 163 |
| 13 | 18 | 26 | 58 | 66 | 93 | 105 | 128 | 160 | 169 |
| 14 | 19 | 22 | 54 | 78 | 94 | 106 | 127 | 154 | 167 |
| 15 | 9 | 38 | 57 | 61 | 95 | 107 | 126 | 157 | 175 |
| 16 | 14 | 33 | 45 | 77 | 96 | 108 | 125 | 147 | 162 |
| 17 | 20 | 37 | 51 | 64 | 97 | 109 | 124 | 155 | 178 |
| 18 | 3 | 23 | 56 | 76 | 98 | 110 | 123 | 152 | 173 |
| 19 | 10 | 24 | 59 | 65 | 99 | 111 | 122 | 151 | 174 |
| 20 | 16 | 39 | 41 | 69 | 100 | 112 | 121 | 160 | 180 |
| 21 | 13 | 21 | 60 | 70 | 85 | 113 | 133 | 150 | 163 |
| 22 | 1 | 34 | 48 | 75 | 89 | 114 | 140 | 149 | 168 |
| 23 | 9 | 39 | 58 | 61 | 87 | 115 | 130 | 148 | 165 |
| 24 | 12 | 25 | 43 | 71 | 84 | 116 | 128 | 147 | 178 |
| 25 | 10 | 40 | 52 | 80 | 86 | 117 | 137 | 146 | 180 |
| 26 | 19 | 32 | 53 | 79 | 87 | 118 | 135 | 145 | 161 |
| 27 | 20 | 21 | 50 | 66 | 94 | 119 | 127 | 144 | 162 |
| 28 | 4 | 25 | 49 | 72 | 93 | 120 | 126 | 143 | 179 |
| 29 | 6 | 27 | 51 | 80 | 99 | 113 | 136 | 142 | 175 |
| 30 | 8 | 23 | 57 | 79 | 91 | 102 | 139 | 141 | 167 |

1. Первый закон термодинамики. Тепловые эффекты физико-химических процессов

Протекание физико-химических процессов сопровождается, как правило, изменением внутренней энергии.

Внутренняя энергия (U) включает общий запас энергии системы, который складывается из кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему. Абсолютное значение внутренней энергии определить не представляется возможным, но можно вычислить ее изменение (ΔU) при переходе системы из состояния 1 (U_1) в состояние 2 (U_2): $\Delta U = U_2 - U_1$. При этом ΔU не зависит от пути и способа перехода, т.е. является функцией состояния. Изменение внутренней энергии может осуществляться как в виде теплоты, так и в виде работы.

Теплота (Q) — мера передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому за счет разности температур. **Работа (A)** — мера передачи энергии за счет перемещения масс под действием каких-либо сил. Теплота и работа зависят от способа проведения процесса, следовательно, не являются функциями состояния.

Внутреннюю энергию, теплоту и работу выражают в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж).

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается **первым законом термодинамики: подводимая к системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии (ΔU) и на совершение системой работы ($A'_{\max} + P \Delta V$).**

$$Q = \Delta U + A'_{\max} + P \Delta V, \quad (1.1)$$

где $P \Delta V$ — работа против сил внешнего давления;

A'_{\max} — максимально полезная работа, которую может совершить система при протекании в ней самопроизвольных процессов.

Для химических взаимодействий наиболее характерна работа против внешнего давления, тогда выражение (1.1) можно записать в виде

$$Q = \Delta U + P \Delta V. \quad (1.2)$$

Тепловым эффектом называется теплота, выделяемая или поглощаемая при протекании физико-химических процессов, при условии, что процесс протекает необратимо при постоянном объеме или давлении и единственным видом работы является работа против внешнего давления.

Соотношение (1.2) позволяет определять тепловые эффекты различных процессов: при постоянном объеме ($V = \text{const}$) он равен изменению **внутренней энергии (ΔU)**:

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.3)$$

при постоянном давлении ($P = \text{const}$) — изменению **энтальпии** (ΔH).

$$Q_P = \Delta H, \quad (1.4)$$

где $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$.

Энтальпия (H) — теплосодержание или полная энергия расширенной системы — является функцией состояния, имеет размерность энергии, отнесенной к 1 молю вещества (Дж/моль; кДж/моль).

В термохимии для определения тепловых эффектов пользуются символами Q_V , Q_P , в термодинамике — ΔU , ΔH . Их численные значения равны, но противоположны по знаку.

Процессы, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими** ΔU (ΔH) < 0 , а с поглощением — **эндотермическими** ΔU (ΔH) > 0 .

Для **конденсированных** систем (жидкое и твердое состояние) изменение объема невелико, следовательно, $\Delta H \approx \Delta U$, для **газообразных** систем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT, \quad (1.5)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в данном процессе, то есть $\Delta n = \sum n'_{\text{прод}} - \sum n''_{\text{исх}}$;

R — газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T — температура протекания процесса, К.

Так как тепловой эффект зависит от агрегатного и фазового состояний, то в термодинамических уравнениях используются буквенные индексы данных состояний: кристаллического (кр), жидкого (ж) и газообразного (г).

Тепловой эффект при стандартных условиях ($P = 101$ кПа, $T = 298$ К) записывается в виде ΔH_{298}^0 . Стандартной энтальпией (теплотой образования сложного вещества) называется количество теплоты, выделяемое, либо поглощаемое, при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Для большинства сложных веществ стандартные теплоты образования приведены в справочных таблицах (прил., табл. 1), а для простых веществ (O_2 , N_2 , H_2 и т.д.) — условно приняты равными нулю.

Расчеты тепловых эффектов основаны на двух законах:

1. Закон Лавуазье-Лапласа — теплота образования сложного вещества равна по абсолютной величине и обратна по знаку теплоте его разложения.

2. Закон Гесса — тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания и числа его стадий, а зависит от начального и конечного состояния

системы, или суммарный тепловой эффект многостадийного процесса ($\Delta H_{\text{сум}}$) равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий (ΔH_i), т.е.

$$\Delta H_{\text{сум}} = \sum \Delta H_i. \quad (1.6)$$

Из закона Гесса следует, что **суммарный тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении реакции**

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n' \Delta H_{\text{обр.кон}}^0 - \sum n'' \Delta H_{\text{обр.исх}}^0, \quad (1.7)$$

где n' и n'' — стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении реакции;

$\Delta H_{\text{обр.кон}}^0$, $\Delta H_{\text{обр.исх}}^0$ — энтальпии образования конечных и исходных веществ, кДж/моль.

Численное значение теплового эффекта зависит от природы веществ, их агрегатного состояния, температуры и числа молей веществ, участвующих в реакции.

Зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P, 298}^0 (T - 298), \quad (1.8)$$

где
$$\Delta C_P^0 = \sum n' C_{P, \text{кон}}^0 - \sum n'' C_{P, \text{исх}}^0 \quad (1.9)$$

$C_{P, \text{кон}}^0$, $C_{P, \text{исх}}^0$ — изобарные молярные теплоемкости конечных и исходных веществ, измеренные при стандартных условиях, Дж/моль·К (табл. 1, приложение).

При расчете изменения теплоемкости химической реакции (ΔC_P^0) условно принято, что теплоемкость веществ не зависит от температуры ($C_P \neq f(T)$).

Пример

Рассчитать тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ при температуре 500 К и постоянном давлении. Изменится ли численное значение теплового эффекта, если реакцию проводить при постоянном объеме ($V = \text{const}$) и $T = 500$ К?

Решение

Тепловой эффект реакции при $T = 500 \text{ K}$ рассчитаем по уравнению (1.8), при этом зависимостью теплоемкости от температуры пренебрегаем.

$$\Delta H_{500}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 (500 - 298).$$

Используя выражение (1.7) и данные из прил., табл. 1, рассчитаем тепловой эффект при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{r})}^0 + 2\Delta H_{\text{Cl}_2(\text{r})}^0 - 4\Delta H_{\text{HCl}(\text{r})}^0 - \Delta H_{\text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot (-241,81) + 0 - 4 \cdot (-92,31) - 0 = -114,38 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Изменение теплоемкости $\Delta C_{p, 298}^0$ рассчитаем по уравнению (1.9) с учетом данных из прил., табл. 1:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p, 298}^0 &= 2C_{p, \text{H}_2\text{O}(\text{r})}^0 + 2C_{p, \text{Cl}_2(\text{r})}^0 - 4C_{p, \text{HCl}(\text{r})}^0 - C_{p, \text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 33,61 + 2 \cdot 33,93 - 4 \cdot 29,14 - 29,37 = -10,85 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Тогда:

$$\Delta H_{500}^0 = -114380 + (-10,85) \cdot (500 - 298) = -116,57 \text{ кДж}.$$

Если реакцию проводить при постоянном объеме ($V = \text{const}$), то необходимо рассчитать ΔU_{500}^0 . Пользуясь выражением (1.5), запишем

$$\Delta U_{500}^0 = \Delta H_{500}^0 - \Delta n RT$$

Определим изменение числа молей газообразных веществ в реакции: $\Delta n = 4 - 5 = -1$. Тогда $\Delta U_{500}^0 = -116,57 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 500 = -112,42 \text{ кДж}$.

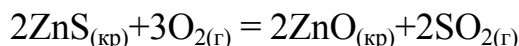
Ответ:

$\Delta H_{500}^0 = -116,57 \text{ кДж}$. Если реакцию проводить при постоянном объеме, то тепловой эффект станет равным $\Delta U_{500}^0 = -112,42 \text{ кДж}$.

Индивидуальные задания

1. Вычислите стандартную энтальпию образования сульфида цинка (ZnS), используя стандартные энтальпии образования веществ, если известно, что теп-

ловой эффект (ΔH_{298}^0) реакции



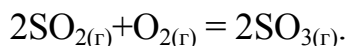
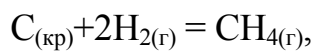
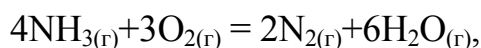
равен минус 855,86 кДж.

2. Рассчитайте тепловой эффект образования AlF_3 из простых веществ при температуре 500 К и постоянном давлении. В интервале 298 – 500 К $C_p \neq f(T)$.

3. Вычислите стандартную энтальпию образования газообразного аммиака (NH_3), используя стандартные энтальпии образования веществ, если известно, что тепловой эффект реакции $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ равен $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = -1327,04$ кДж.

4. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислите тепловой эффект реакции $\text{CaO}_{(\text{кр})} + 3\text{C}_{(\text{кр})} = \text{CaC}_{2(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{г})}$, протекающей при стандартных условиях.

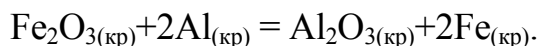
5. Какое соотношение $\Delta H^0 = \Delta U^0$, $\Delta H^0 < \Delta U^0$, $\Delta H^0 > \Delta U^0$ справедливо для каждой из приведенных реакций:



Ответ необходимо обосновать. Для последней реакции рассчитайте ΔH_{298}^0 .

6. Рассчитайте тепловой эффект при $T=1000$ К для реакции $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$. В интервале 298 – 1000 К $C_p \neq f(T)$. Можно ли вычислить тепловой эффект данной реакции при $T = 2000$ К?

7. Реакция восстановления Fe_2O_3 алюминием выражается уравнением



Вычислите тепловой эффект реакции при стандартных условиях, если на восстановление потребовалось 250 г Al.

8. Вычислите тепловой эффект реакции $4\text{HBr}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Br}_{2(\text{г})}$, протекающей при постоянном давлении ($P=\text{const}$) и $T=600$ К. В интервале 298 – 1000 К $C_p \neq f(T)$.

9. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ протекающей при постоянном давлении ($P = 101$ кПа) и $T = 800$ К ($C_p \neq f(T)$).

10. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{C}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$, протекающей при постоянном объеме и $T = 1000$ К. В интервале 298 – 1000 К $C_p \neq f(T)$.

11. Реакция восстановления Fe_2O_3 алюминием выражается уравнением $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}_{(\text{кр})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 2\text{Fe}_{(\text{кр})}$. При взаимодействии 1 моля атомов Al с Fe_2O_3 выделяется 426,74 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования Al_2O_3 .

12. Рассчитайте тепловой эффект реакции $2\text{ZnS}_{(\text{кр})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{кр})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$, протекающей при постоянном давлении ($P = 101$ кПа) и $T = 998$ К. ($C_p \neq f(T)$).

13. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 25 г Na_2O с водой при стандартных условиях. Реакция протекает по уравнению $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{NaOH}_{(\text{кр})}$.

14. Рассчитайте количество теплоты, которое будет поглощено при восстановлении 1 кг оксида цинка графитом, происходящем при стандартных условиях по уравнению $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{C}_{(\text{кр})} = \text{Zn}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{г})}$.

15. Рассчитайте тепловой эффект реакции $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, протекающей при стандартном давлении ($P = 101$ кПа) и $T = 323$ К. Теплоемкость веществ в интервале 298 – 323 К остается постоянной — $C_p \neq f(T)$.

16. Рассчитайте, пользуясь справочными данными (прил., табл. 1), тепловой эффект реакции $2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, протекающей при 798 К и стандартном давлении, считая, что теплоемкости всех веществ в интервале 298 – 798 К не зависят от температуры.

17. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту образования сульфида железа (FeS).

18. При восстановлении 12,7 г CuO углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Рассчитайте ΔH_{298}^0 образования CuO .

19. Найдите массу метана, при полном сгорании которого выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 г воды от 20 до 30° С. Мольную изобарную теплоемкость воды принять равной 75,3 Дж/моль·К. Реакция протекает по уравнению: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$.

20. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{TiO}_{2(\text{кр})} + 2\text{C}_{(\text{графит})} = \text{Ti}_{(\text{кр})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$, протекающей при стандартном давлении ($P = 101$ кПа) и $T = 1000$ К. Теплоемкость веществ в интервале 298 – 1000 К остается постоянной. Можно ли вычислить тепловой эффект при 2500 К?

2. Второй закон термодинамики. Энтропия системы и ее изменение при протекании физико-химических процессов

Второй закон термодинамики, как и первый, был открыт путем обобщения опытных данных, связанных с тепловыми процессами. Он устанавливает возможность, направление и глубину протекания самопроизвольных процессов. Существует несколько различных, но эквивалентных формулировок **второго закона термодинамики**:

- **быстро или медленно, но всякая система стремится к состоянию равновесия;**
- **теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому;**
- **невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.**

Многочисленными наблюдениями над реальными объектами было установлено, что всякая система стремится к переходу в наиболее вероятное состояние, при котором частицы, составляющие систему, расположены в пространстве наиболее беспорядочно. Для описания подобных процессов введена **функция состояния — энтропия (S)**, единицей измерения которой является Дж/моль·К (кДж/моль·К).

Энтропия является количественной мерой степени неупорядоченности (беспорядка) в системе. Все процессы, связанные с плавлением, испарением, диффузией и т.д., ведут к увеличению энтропии. И, наоборот, при конденсации, полимеризации и т.д. энтропия уменьшается. В физико-химических процессах с участием газообразных веществ можно оценить изменение объема. При увеличении объема системы энтропия увеличивается, и наоборот, например, в реакции $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ объем уменьшается ($\Delta V < 0$), следовательно $\Delta S < 0$.

Теплота, поглощенная или выделенная системой в обратимом процессе, связана с изменением энтропии и температурой соотношением, которое выражает **математическую запись второго закона термодинамики**:

$$Q = T \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (2.1)$$

Физический смысл энтропии — количество рассеянной энергии, отнесенной к единице температуры (1 К). В отличие от энтальпии и внутренней энергии для большинства веществ определены абсолютные значения энтропии. При этом следует учесть, что энтропия простых веществ не равна нулю. При стандартных условиях энтропия обозначается S_{298}^0 .

Изменение энтропии в химических реакциях при стандартных условиях можно рассчитать аналогично изменению энтальпии (1.7):

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n' S_{\text{кон}}^0 - \sum n'' S_{\text{исх}}^0, \quad (2.2)$$

где n' , n'' — коэффициенты, стоящие в уравнении реакции;
 $S_{\text{кон}}^0$, $S_{\text{исх}}^0$ — энтропии продуктов реакции и исходных веществ при стандартных условиях (прил., табл. 1).

При фазовых превращениях для одного моля вещества изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{превр}}}{T_{\text{превр}}}, \quad (2.3)$$

где $\Delta H_{\text{превр}}$ — изменение энтальпии превращения, кДж/моль;
 $T_{\text{превр}}$ — температура фазового превращения, К.

Численное значение энтропии зависит от природы веществ, их агрегатного состояния, температуры и числа молей веществ, участвующих в физико-химических процессах.

Зависимость энтропии от температуры в различных процессах выражается приведенными ниже соотношениями:

Изобарные процессы ($P = \text{const}$): абсолютное значение энтропии для 1 моля вещества:

$$S_{T_2}^0 = S_{T_1}^0 + C_{P, 298}^0 \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.4)$$

а ее изменение

$$\Delta S = C_{P, 298}^0 \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.5)$$

Изменение энтропии в химических реакциях при любой температуре, отличающейся от стандартной (298 К), **в изобарных процессах вычисляется по уравнению**

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P, 298}^0 \ln \frac{T}{298}. \quad (2.6)$$

Изменение теплоемкости в химических реакциях (ΔC_p) рассчитывается по выражению (1.9).

Изохорные процессы ($V = \text{const}$): абсолютное значение энтропии для 1 моля вещества:

$$S_{T_2}^0 = S_{T_1}^0 + C_{V, 298}^0 \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.7)$$

а ее изменение

$$\Delta S_T^0 = C_{V,298}^0 \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.8)$$

Изменение энтропии в физико-химических процессах при любой температуре, отличающейся от стандартной, **в изохорных процессах вычисляется по уравнению**

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{V,298}^0 \ln \frac{T}{298}, \quad (2.9)$$

где $C_{P,298}^0$ и $C_{V,298}^0$ — изобарная и изохорная теплоемкости при стандартных условиях, Дж/моль·К (C_p и $C_v \neq f(T)$).

Для одноатомного газа $C_v = \frac{3}{2}R$, двухатомного $C_v = \frac{5}{2}R$. C_p и C_v для газобразных систем связаны соотношением

$$C_p - C_v = R. \quad (2.10)$$

Изотермические процессы ($T = \text{const}$)

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.11)$$

где V_1, V_2 ; P_1, P_2 ; C_1, C_2 — объемы, парциальные давления, концентрации веществ в состояниях 1 и 2 соответственно.

Пример 1

Вычислить изменение энтропии при плавлении 54 г серебра, если известно, что температура плавления серебра 960 °С, а энтальпия плавления 104,5 кДж/моль.

Решение

При плавлении беспорядок в расположении отдельных частиц увеличивается, следовательно, энтропия будет также увеличиваться. Пользуясь выражением (2.3), рассчитаем изменение энтропии при фазовом превращении для 54/108 молей серебра:

$$\Delta S_{\text{пл}} = n \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}, \quad \Delta S_{\text{пл}} = \frac{54 \cdot 104500}{108 \cdot (960 + 273)} = 42,2 \text{ Дж/К}.$$

Ответ:

$$\Delta S_{\text{пл}} = 42,2 \text{ Дж/К}.$$

Пример 2

Вычислить изменение энтропии для реакции, протекающей по уравнению $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ при стандартном давлении ($P = 101 \text{ кПа}$) и $T = 500 \text{ К}$.

Решение

Для расчета изменения энтропии воспользуемся соотношением (2.6)

$$\Delta S_{500}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P, 298}^0 \ln \frac{500}{298}.$$

Рассчитаем ΔS_{298}^0 , пользуясь выражением (2.2)

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{\text{SO}_2}^0 + 2S_{\text{H}_2\text{O}(ж)}^0 - 2S_{\text{H}_2\text{S}(г)}^0 - 3S_{\text{O}_2}^0.$$

Подставим значения стандартных энтропий веществ (S_{298}^0), исходя из прил., табл. 1

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 248,07 + 2 \cdot 69,95 - 2 \cdot 205,7 - 3 \cdot 205,04 = -390,28 \text{ Дж/К}.$$

Рассчитаем изменение теплоемкости, пользуясь выражением (1.9) и справочными данными (прил., табл. 1).

$$\begin{aligned} \Delta C_{P, 298}^0 &= 2C_{P, \text{SO}_2}^0 + 2C_{P, \text{H}_2\text{O}(ж)}^0 - 2C_{P, \text{H}_2\text{S}}^0 - 3C_{P, \text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 39,87 + 2 \cdot 75,30 - 2 \cdot 33,44 - 3 \cdot 29,37 = 74,95 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Тогда $\Delta S_{500}^0 = -390,28 + 74,95 \ln \left(\frac{500}{298} \right) = -351,5 \text{ Дж/К}.$

Ответ:

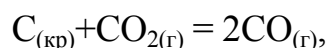
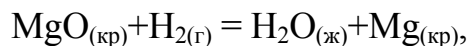
Изменение энтропии при 500 К для данной реакции равно $\Delta S_{500}^0 = -351,5 \text{ Дж/К}.$

Индивидуальные задания

21. Рассчитайте изменение энтропии в ходе реакции разложения 50 г карбоната кальция CaCO_3 , протекающей при стандартных условиях по уравнению

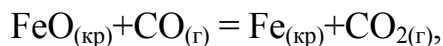
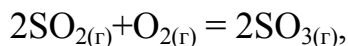


22. Рассчитайте изменение энтропии для следующих реакций:



протекающих при стандартных условиях.

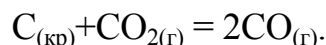
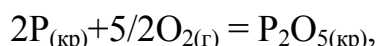
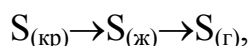
23. Рассчитайте стандартное изменение энтропии для следующих реакций:



протекающих при стандартных условиях.

24. Рассчитайте изменение энтропии для реакции $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{кр})}$, протекающей при стандартном давлении и температуре 798 К. В интервале 298 – 798 К $C_p \neq f(T)$.

25. Не проводя расчетов, определите изменение энтропии в ходе следующих процессов:



Ответ необходимо обосновать. Для последней реакции рассчитайте изменение энтропии при стандартных условиях.

26. Пользуясь справочными данными (прил., табл. 1), определите изменение энтропии в ходе реакции $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Al}_{(\text{кр})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$ при стандартных условиях.

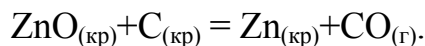
27. Рассчитайте стандартное значение энтропии Fe_2O_3 , используя стандартные энтропии веществ, если известно, что стандартное изменение энтропии для всей реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{кр})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равно -213,8 Дж/К.

28. Рассчитайте изменение энтропии в ходе реакции образования 1 моль $\text{HCl}_{(\text{г})}$ из простых веществ, протекающей при $T = 298 \text{ К}$, $P = 101 \text{ кПа}$.

29. Рассчитайте изменение энтропии для реакции

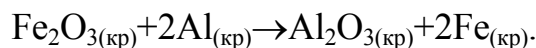
$2\text{ZnS}_{(\text{кр})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{кр})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$, протекающей при постоянном давлении ($P = 101 \text{ кПа}$) и $T = 998 \text{ К}$. При расчетах принять, что в интервале $298 - 998 \text{ К}$ $C_p \neq f(T)$.

30. Рассчитайте изменение энтропии при стандартных условиях при восстановлении 1 кг оксида цинка графитом по уравнению



31. Вычислите изменение энтропии для реакции $4\text{HBr}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Br}_2$, протекающей при постоянном давлении ($P = 101 \text{ кПа}$) и $T = 600 \text{ К}$. В интервале $298 - 600 \text{ К}$ $C_p \neq f(T)$.

32. Реакция восстановления Fe_2O_3 алюминием протекает по уравнению



Вычислите стандартное изменение энтропии, если на восстановление оксида железа (III) потребовалось 250 г Al.

33. Пользуясь справочными данными (прил., табл. 1), рассчитайте абсолютную энтропию 1 кг воды при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 101 кПа. Теплоемкость газообразной воды равна $34,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

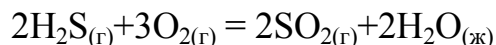
34. Учитывая, что энтальпия парообразования воды $43,89 \text{ кДж/моль}$, рассчитайте изменение энтропии при превращении 5 кг $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ в пар.

35. Рассчитайте абсолютную энтропию 1 моля воды при 473 К и стандартном давлении, если теплоемкость газообразной воды равна $34,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

36. Рассчитайте изменение энтропии при изотермическом сжатии 22 г CO_2 в идеальном газообразном состоянии от 10^5 до 10^6 Па при 1000 К.

37. При изобарическом нагревании 6 молей одноатомного газа в идеальном состоянии температура повышалась от T_1 до T_2 ; в другом случае при изохорическом нагревании 10 молей одноатомного газа температура также повышалась от T_1 до T_2 . Сравните изменение энтропии в этих процессах.

38. Изменение энтропии при стандартных условиях для реакции



равно минус $390,28 \text{ Дж/К}$. Вычислите стандартную энтропию H_2S .

39. В каком из обратимых процессов с 1 молем идеального газа изменение энтропии будет наибольшим: а) при изобарическом нагреве от 300 до 400 К; б) при изохорическом нагреве от 300 до 400 К; в) при изотермическом расширении от 300 до 400 м^3 ?

40. Вычислите изменение энтропии в реакции $\text{S}_{\text{ромб. (кр)}} + 2\text{CO}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$, протекающей при стандартных условиях. При расчетах воспользуйтесь данными из прил., табл. 1.

3. Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса. Определение направленности протекания процессов

Направление, в котором самопроизвольно протекают физико-химические процессы, определяется совместным действием двух противоположных факторов:

- стремление системы к переходу в наиболее упорядоченное состояние (объединение атомов в молекулы, т.е. их укрупнение, агрегация и т.д.), которое характеризуется наименьшей внутренней энергией, а в случае изобарных процессов — наименьшей энтальпией (энтальпийный фактор);
- стремление системы к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. состояния с большим беспорядком (разъединение частиц, их дробление), характеризующимся наибольшей энтропией (энтропийный фактор).

Функцией состояния, одновременно учитывающей влияние обоих упомянутых выше факторов на направление протекания процессов, служит **изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса (G)**. Ее изменение для процессов, протекающих при $P, T = \text{const}$, равно

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (3.1)$$

где ΔH — изменение энтальпии или полной энергии расширенной системы (см. разд. 1);

T — абсолютная температура, К;

ΔS — изменение энтропии;

Таким образом, $T \Delta S$ — связанная энергия, которая не может быть превращена в полезную работу (идет на нагревание, увеличение кинетической энергии частиц, составляющих систему, на увеличение беспорядка и т.д.)

При стандартных условиях изменение свободной энергии Гиббса обозначается ΔG_{298}^0 , единица измерения — Дж/моль (кДж/моль).

При самопроизвольном протекании физико-химических процессов система совершает полезную работу, которая равна

$$A'_{\max} = -\Delta G. \quad (3.2)$$

При постоянстве температуры и давления все процессы могут протекать самопроизвольно в таком направлении, при котором энергия Гиббса уменьшается

$$\Delta G < 0. \quad (3.3)$$

Неравенство $\Delta G < 0$ определяет принципиальную возможность самопроизвольного протекания физико-химических процессов в прямом направлении, если $\Delta G > 0$, то протекание физико-химического процесса в прямом направлении невозможно.

Из уравнения (3.1) следует, что при повышенных температурах определяющим является энтропийный фактор, а при пониженных — энтальпийный.

Учитывая роль энтальпийного и энтропийного факторов, температуры в определении величины изобарно-изотермического потенциала в **неизолированных** системах, можно выделить следующие типы реакций, различающиеся условиями протекания:

1. Изменение энтальпии и энтропии благоприятствует протеканию процесса, т.е. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, тогда при любых температурах $\Delta G < 0$.

2. Изменение энтальпии способствует протеканию процесса ($\Delta H < 0$), а изменение энтропии не способствует его протеканию ($\Delta S < 0$), тогда $\Delta G < 0$ при условии, что $|\Delta H| > |T\Delta S|$, это возможно при пониженных температурах.

3. Изменение энтальпии препятствует протеканию процесса ($\Delta H > 0$), а изменение энтропии способствует его протеканию ($\Delta S > 0$), тогда $\Delta G < 0$ при условии, что $|T\Delta S| > |\Delta H|$, это возможно при повышенных температурах.

4. Изменение энтальпии и энтропии препятствует протеканию процесса ($\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$), тогда при любых температурах $\Delta G > 0$.

В **изолированных** системах $\Delta H = 0$, тогда выражение (3.1) примет вид

$$\Delta G = -T \Delta S, \quad (3.4)$$

следовательно, протекание процесса обусловлено энтропийным фактором. Тогда $\Delta G < 0$ при условии, что $\Delta S > 0$.

Для процессов, протекающих при стандартных условиях, выражение (3.1) можно записать в виде

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0. \quad (3.5)$$

Если процессы протекают при других условиях, отличающихся от стандартных, тогда выражение (3.1) имеет вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (3.6)$$

ΔH_{298}^0 и ΔH_T^0 определяют по выражениям (1.7) и (1.8); ΔS_{298}^0 и ΔS_T^0 — по уравнениям (2.2) и (2.6).

При **состоянии равновесия** изменение свободной энергии равно нулю

$$\Delta G = 0. \quad (3.7)$$

Пренебрегая зависимостью ΔH и ΔS от температуры, можно определить **температуру наступления равновесия**:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}. \quad (3.8)$$

Состояние равновесия характеризуется определенным соотношением концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции и исходных веществ и выражается **константой равновесия** (K_C , или K_P).

В общем случае для любой обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ можно записать:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad \text{или} \quad K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (3.9)$$

Величины K_C и K_P связаны соотношением:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (3.10)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в уравнении реакции (т.е. $c + d - (a + b)$).

Физический смысл K_C (K_P): **константа равновесия выражает глубину (предел) протекания процесса в выбранном направлении. Константа равновесия зависит от природы веществ, участвующих в процессе, и от температуры.**

Зависимость константы равновесия от температуры выражается **уравнением изобары**

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (3.11)$$

Из которого следует, что в **эндотермических реакциях ($\Delta H > 0$) температурный коэффициент константы равновесия $\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$, следовательно, с повышением температуры значение константы равновесия увеличивается. В экзотермических реакциях ($\Delta H < 0$) $\frac{d \ln K_P}{dT} < 0$, следовательно, значение константы равновесия с повышением температуры уменьшается.**

Если принять, что тепловой эффект не зависит от температуры в интервале

$T_1 - T_2$ ($\Delta H \neq f(T)$), то после интегрирования выражение (3.11) примет вид

$$\ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad \lg \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \frac{\Delta H}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.12)$$

где K_{pT_1} , K_{pT_2} — константы равновесия при температурах T_1 и T_2 .

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) и константа равновесия (K_p) связаны соотношением, которое выражает **уравнение изотермы**:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (3.13)$$

$$\text{или } \Delta G^0 = -2,3RT \lg K_p. \quad (3.14)$$

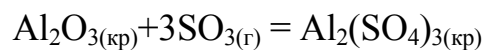
Если $\Delta G^0 < 0$, тогда $K_p > 1$ — реакция протекает в прямом направлении и в системе преобладают продукты реакции;

если $\Delta G^0 > 0$, тогда $K_p < 1$ — реакция протекает преимущественно в обратном направлении, в системе преобладают исходные вещества;

если $\Delta G^0 = 0$, тогда $K_p = 1$ — состояние равновесия.

Пример 1

Определите направление протекания реакции



при стандартном давлении ($P = 101 \text{ кПа}$) и $T = 798 \text{ К}$.

Решение

Направление протекания реакции определяется изменением свободной энергии Гиббса (ΔG).

Используя соотношение (3.6), запишем:

$$\Delta G_{798}^0 = \Delta H_{798}^0 - 798 \Delta S_{798}^0.$$

Согласно соотношениям (1.7) и (2.6)

$$\Delta H_{798}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0 (798 - 298);$$

$$\Delta S_{798}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0 \ln \frac{798}{298},$$

при этом зависимостью теплоемкости от температуры пренебрегаем.

Используя данные из прил., табл. 1, и соотношения (1.7), (1.9) и (2.2), вычислим ΔH_{298}^0 , ΔC_{P298}^0 и ΔS_{298}^0 :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta H_{\text{SO}_3}^0 = \\ &= -3441,8 - (-1675,6) - 3(-395,8) = -578,8 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\Delta C_{P298}^0 = C_{P\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - C_{P\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3C_{P\text{SO}_3}^0 = -259,41 - 79,04 - 3 \cdot 50,09 = 49,8 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3S_{\text{SO}_3}^0 = 239,2 - 50,92 - 3 \cdot 256,69 = -581,8 \text{ Дж/К}.$$

Вычислим ΔH_{798}^0 и ΔS_{798}^0

$$\Delta H_{798}^0 = -578,8 + 49,8 \cdot 10^{-3} \cdot 500 = -553,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{798}^0 = -581,8 + 49,8 \cdot \ln \frac{798}{598} = -532,99 \text{ Дж/К}.$$

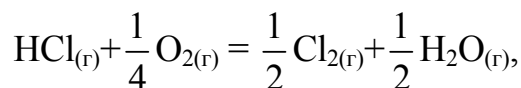
$$\text{Тогда } \Delta G_{798}^0 = -553900 - 798(-532,99) = -128,57 \text{ кДж}.$$

Ответ:

Так как $\Delta G < 0$, то при $T = 798 \text{ К}$ и стандартном давлении реакция протекает самопроизвольно в сторону образования сульфата алюминия.

Пример 2

Пользуясь справочными данными, рассчитайте константу равновесия для реакции



протекающей при стандартных условиях. Как изменится численное значение константы равновесия при $125 \text{ }^\circ\text{C}$ (доказать расчетом)?

Решение

Для расчета константы равновесия при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$) воспользуемся уравнением изотермы (3.14)

$$\Delta G_{298}^0 = -2,3 RT \lg K_{P298}.$$

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{298}^0 рассчитаем по соотношению (3.5):

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0.$$

Используя соотношения (1.7) и (2.2), а также данные из прил., табл. 1, вычислим изменения энтальпии ΔH_{298}^0 и энтропии ΔS_{298}^0 при стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Cl}_2(\text{r})}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{r})}^0 - \Delta H_{\text{HCl}(\text{r})}^0 - \frac{1}{4} \Delta H_{\text{O}_2(\text{r})}^0 = \\ &= 0 + \frac{1}{2}(-241,81) - (-92,31) - 0 = -28,62 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= \frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2(\text{r})}^0 + \frac{1}{2} S_{\text{H}_2\text{O}(\text{r})}^0 - S_{\text{HCl}(\text{r})}^0 - \frac{1}{4} S_{\text{O}_2(\text{r})}^0 = \\ &= \frac{1}{2} 222,98 + \frac{1}{2} 188,72 - 186,79 - \frac{1}{4} 205,04 = -32,09 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Вычислим изменение свободной энергии Гиббса

$$\Delta G_{298}^0 = -28620 - 298(-32,09) = -19052 \text{ Дж}$$

и константу равновесия

$$\lg K_{\text{P} 298} = \frac{19052}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 3,3390$$

$$K_{\text{P} 298} = 2183.$$

При повышении температуры константа равновесия уменьшится, поскольку $\Delta H < 0$. Вычислим ее численное значение при 398 К (125+273 К), используя уравнение изобары (3.12).

$$\lg \frac{K_{\text{P} 398}}{K_{\text{P} 298}} = \frac{\Delta H}{2,3R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right)$$

$$\text{или, после подстановки, } \lg \frac{K_{\text{P} 398}}{K_{\text{P} 298}} = \frac{-28620 \cdot 100}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 398}$$

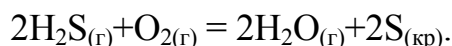
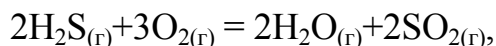
$$\lg K_{p, 398} = 2,076 \quad K_{p, 398} = 119$$

Ответ:

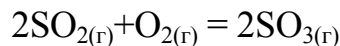
$K_{p, 298} = 2183$. При повышении температуры до $125\text{ }^\circ\text{C}$ значение K_p уменьшается и равно 119.

Индивидуальные задания

41. Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса и определите, какая из приведенных реакций термодинамически предпочтительней при стандартных условиях

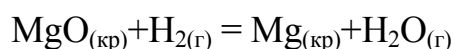


42. Пользуясь справочными данными, определите направление протекания реакции



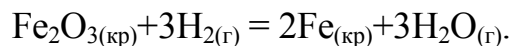
при стандартном давлении и температуре 798 K , $C_p \neq f(T)$.

43. Определите термодинамическую возможность протекания реакции



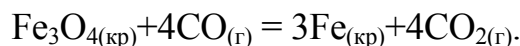
при стандартном давлении и температуре 998 K , $C_p \neq f(T)$.

44. Рассчитайте термодинамическую возможность восстановления железа из его оксида водородом при стандартных условиях, если реакция протекает по уравнению



Определите температуру наступления равновесия в этой системе.

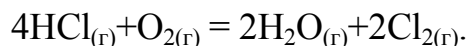
45. Рассчитайте термодинамическую возможность протекания реакции при стандартных условиях



Изменится ли направление ее протекания, если повысить температуру до

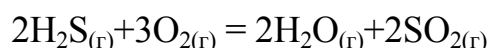
1000 К, $C_p \neq f(T)$?

46. На основании термодинамических расчетов определите температуру наступления равновесия в системе



Хлор или кислород является более сильным окислителем, и при каких температурах?

47. Используя справочные данные, определите направление протекания реакции



при стандартном давлении и температуре 300 °С, $C_p \neq f(T)$.

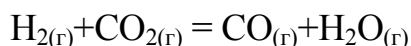
48. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса процесса диссоциации карбоната кальция (CaCO_3) на CaO и CO_2 при стандартных условиях



Определите температуру, при которой давление CO_2 над CaCO_3 составит 1 атм.

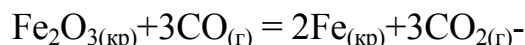
49. При какой температуре вероятность протекания реакций $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ и $2\text{NO}_{2(г)} = \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$ будет одинакова?

50. Определите термодинамическую возможность протекания реакции



при стандартных условиях. Как повлияет повышение температуры на термодинамическую вероятность протекания процесса?

51. Вычислите константу равновесия при 25 °С и стандартном давлении для реакции



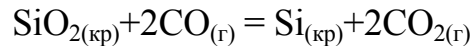
Как изменится численное значение константы равновесия при повышении температуры до 125 °С (докажите расчетом)?

52. Пользуясь справочными данными, вычислите направление и глубину протекания реакции



при стандартных условиях. Сделайте вывод о термодинамической устойчивости PCl_5 в таких условиях.

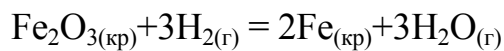
53. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



при стандартных условиях? Определите температуру наступления равновесия в данной системе.

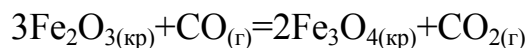
54. Константа равновесия реакции $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2_{(\text{г})}$ при 1000 °С равна 1,36. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала при этих условиях и укажите направление реакции. Вычислите константу равновесия K_p и ΔG при 25 °С.

55. При какой температуре вероятность протекания реакции



в обоих направлениях одинакова? Вычислите константу равновесия (K_p) при этой температуре.

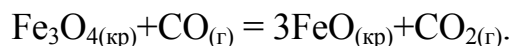
56. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала и константу равновесия для реакции



при стандартных условиях. Сделайте вывод о направлении и глубине протекания реакции при данных условиях.

57. Для реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2_{(\text{г})}$, идущей в газовой фазе при 298 К, $\Delta H_{298}^0 = -41,2$ кДж. Можно ли при повышении температуры увеличить выход водорода? Ответ необходимо дать на основании термодинамических рассуждений и расчетов.

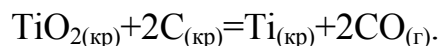
58. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода (II) идет по уравнению



Вычислите изменение энтальпии, энтропии, определите направление и глубину протекания реакции при стандартном давлении и температуре 125 °С.

59. Для реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$ константы равновесия при температурах 2300 и 2600 К соответственно равны $1,69 \cdot 10^{-3}$ и $5,03 \cdot 10^{-3}$. Вычислите тепловой эффект этой реакции. Почему синтез оксидов азота (NO) из простых веществ (N_2 и O_2) возможен только при высоких температурах?

60. Пользуясь справочными данными, установите, возможно ли при температуре 298 К восстановление TiO_2 до свободного титана по реакции



Установите температуру, при которой такая реакция возможна. Зависимостью ΔH и ΔS от температуры пренебречь.

4. Фазовые равновесия. Диаграммы состояния двухкомпонентных (бинарных) систем

Равновесие в системе, состоящей из двух или нескольких фаз, называется **гетерогенным**, или **фазовым**. Вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать самостоятельно вне нее, называются **компонентами**, или **составляющими**. Если в равновесной системе отсутствует химическое взаимодействие между составляющими, то число компонентов равно числу составляющих, а если в равновесной системе протекают химические реакции, то число компонентов равно числу составляющих, минус число уравнений реакций взаимодействия, связывающих их концентрации при равновесии.

Наименьшее число составляющих веществ, через которое выражается состав любой фазы, называется **независимыми компонентами**.

Взаимосвязь между числом независимых компонентов (K), числом фаз (Φ) и числом внешних параметров (n), определяющих фазовое соотношение в системе, устанавливается **правилом фаз Гиббса**:

$$C = K - \Phi + n, \quad (4.1)$$

где C — число степеней свободы (вариантность) системы, т.е. число тех переменных (температура, давление, концентрация), которые можно изменять произвольно в определенных пределах без изменения количества и вида фаз.

Выражение (4.1) выражает основной закон фазового равновесия.

Число степеней свободы всегда величина положительная ($C \geq 0$). Максимальное число фаз, находящихся в равновесии при данных условиях, определяется минимальным числом степеней свободы ($C = 0$).

По числу компонентов (фаз) системы бывают одно-, двух-, трехкомпонентные (трехфазные) и т.д.; Состояние системы при $C = 0$ называется инвариантным, при $C = 1$ — моно- или одновариантным, при $C = 2$ — ди- или двухвариантным и т.д.

Характер взаимодействия между компонентами в гетерогенной системе, химический состав и границы существования фаз можно изучать с помощью комплексного физико-химического анализа, основной целью которого является установление функциональной зависимости свойств вещества от его химического и фазового состава. Как правило, такие зависимости изображают графически в виде **диаграмм состояния**. Для двухкомпонентной системы по оси абсцисс откладывают состав, по оси ординат — свойство.

По характеру взаимодействия компонентов различают три основных вида диаграмм состояния:

1. **Диаграмма состояния с простой эвтектикой** — компоненты различаются по структуре и свойствам, в твердом состоянии образуют механическую смесь, состоящую из кристаллов обоих компонентов ($\text{Cu} - \text{Ag}$, $\text{Au} - \text{Si}$).

2. **Диаграмма состояния с образованием твердых растворов неограниченной и ограниченной растворимости компонентов друг в друге.** Если компоненты близки по свойствам, величине атомных радиусов, имеют одинаковый тип кристаллической решетки и при охлаждении образуют твердые растворы замещения, — **диаграмма состояния с неограниченной растворимостью** (Au – Ag, Ge – Si и др.). Если хотя бы одно из вышеуказанных условий не выполняется, тогда образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью одного компонента в другом — **диаграмма состояния с ограниченной растворимостью** (Pb – Sn, Co – Ni и др.).

3. **Диаграмма состояния с образованием химических соединений** — компоненты резко отличаются по свойствам, при охлаждении вступают в химическое взаимодействие и образуют химические соединения, кристаллическая решетка которых отличается от кристаллических решеток исходных компонентов (Pb – Mg, Pb – Sb). Химические соединения, образующиеся в таких системах, обладают различной степенью устойчивости. Если химическое соединение устойчиво при всех температурах, вплоть до температуры плавления, и при плавлении составы жидкой фазы и химического соединения тождественны, тогда соединение имеет **конгруэнтную точку плавления** (т.е. плавится без разложения). Если же химическое соединение устойчиво лишь до определенной температуры и при плавлении составы исходной твердой фазы и полученной жидкой фазы не совпадают, тогда соединение имеет **инконгруэнтную точку плавления** (т.е. плавится с разложением).

Все типы диаграмм более подробно рассмотрены в [4] и [13].

Частным случаем комплексного физико-химического анализа является термографический анализ, в основе которого лежит установление температур фазовых превращений при медленном охлаждении изучаемых составов. Графическую зависимость температуры системы от времени при ее медленном охлаждении называют **кривой охлаждения**. Каждому фазовому превращению на кривой охлаждения соответствует определенный геометрический образ: точка перегиба, температурная площадка.

При охлаждении однокомпонентной системы находящейся в расплавленном состоянии, ($\Phi = 1$, $C = 1 - 1 + 1 = 1$), плавный ход кривой охлаждения в точке 2 (рис. 4.1, а) прерывается и образуется температурная площадка, обусловленная процессом кристаллизации, который сопровождается выделением скрытой теплоты. В результате температура в течение некоторого времени остается постоянной ($\hat{O} = 2$, $C = 1 - 2 + 1 = 0$). Когда весь расплав закристаллизуется (затвердеет) опять наблюдается плавное снижение температуры ($\hat{O} = 1$, $C = 1 - 1 + 1 = 1$).

При охлаждении двухкомпонентной системы (рис. 4.1, б) точка 2 также соответствует началу выделения из расплава кристаллов одного из компонентов. Выделяющаяся теплота замедляет процесс охлаждения и на кривой охлаждения наблюдаем перегиб в точке 2. На участке 2 – 3 система двухфазная ($\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$), однако по мере охлаждения расплав обогащается вторым компонентом. При некоторой температуре (точка 3) состав жидкой фазы становится

насыщенным относительно обоих компонентов и происходит их одновременная кристаллизация. **Состав, соответствующий одновременной кристаллизации обоих компонентов называется эвтектическим, а температура, при которой кристаллизуется этот состав называется эвтектической.** В этом случае в равновесии находятся три фазы: расплав и кристаллы обоих компонентов, что соответствует инвариантному состоянию ($\Phi = 3$, $C = 2 - 3 + 1 = 0$). Значение $C = 0$ указывает на то, что три фазы могут находиться в равновесии при вполне определенных условиях: температура равна эвтектической, а состав расплава соответствует эвтектическому. При охлаждении расплава эвтектического состава кристаллизация обоих компонентов происходит одновременно и на кривой охлаждения образуется температурная площадка (участок 3 – 4). После завершения кристаллизации (участок 4 – 5) система состоит из двух твердых фаз (смесь кристаллов двух компонентов) и является одновариантной ($\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$), что соответствует плавному изменению хода кривой охлаждения.

Если в системе образуются твердые растворы одного компонента в другом, то на кривой охлаждения (рис. 4.1, в) наблюдаются два перегиба, соответствующие температурам начала (точка 2) и конца кристаллизации (точка 3). Отсутствие горизонтального участка на кривой охлаждения обусловлено тем, что состав жидкой фазы системы при охлаждении не совпадает с составом твердого раствора.

По кривым охлаждения, каждая из которых соответствует определенной концентрации компонентов, строят диаграмму состояния. На координатную сетку «состав — температура» наносят все температурные остановки и перегибы, имеющиеся на кривых охлаждения. Соединив точки начала кристаллизации, получим линию **ликвидус**, выше которой система находится в расплавленном состоянии.

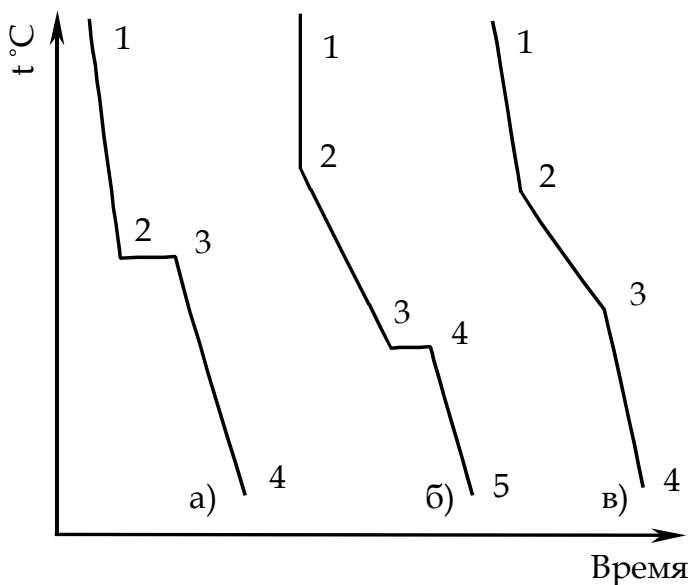


Рис. 4.1. Кривые охлаждения однокомпонентной системы (а) и двухкомпонентной (б, в)

Соединив точки конца кристаллизации, получим линию **солидус**, ниже этой температуры система находится в твердофазном состоянии. Между линиями ликвидус и солидус находится двухфазная область, в которой сосуществуют жидкая и твердая фазы.

Любая точка на диаграмме, определяющая состав и температуру смеси, называется **фигуративной**. Для определения состава фаз в **двухфазной области** через точку, задающую состав смеси, проводят изотерму до пересечения с линией ликвидус с одной стороны и с ординатой с другой стороны. Проек-

ция точки пересечения изотермы с линией ликвидус на ось абсцисс позволит определить состав жидкой фазы, а с ординатой — состав твердой фазы.

В однофазной области состав фазы определяется проекцией точки, задающей состав, на ось абсцисс.

Относительное количество жидкой и твердой фазы в смеси можно рассчитать по **правилу рычага: отношение масс равновесных фаз обратно отношению отрезков, отсекаемых на изотерме ординатой общего состава системы.**

Пример

Постройте диаграмму состояния системы Pb – Mg по следующим данным:

| | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| содержание Mg, мас. % | 0 | 3 | 19 | 32,5 | 70 | 100 |
| содержание Pb, мас. % | 100 | 97 | 81 | 67,5 | 30 | 0 |
| $t_{\text{нач. кр.}}$, °C | 323 | 250 | 550 | 460 | 590 | 650 |
| $t_{\text{конца кр.}}$, °C | 323 | 250 | 550 | 460 | 460 | 650 |

Приведите полное название диаграммы, рассчитайте формулу химического соединения и обозначьте фазовые поля. Постройте кривую охлаждения для состава с 20 мас. % Pb, определите число фаз и число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения, при этом укажите, как изменяются составы фаз в процессе кристаллизации. Для указанного состава при $t = 530^\circ\text{C}$ определите: а) массы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, если общая масса сплава составила 1 кг; б) массы Pb и Mg, находящиеся в жидкой фазе.

Решение

Для построения диаграммы состояния (рис. 4.2) на оси абсцисс отложим отрезок АВ, длину которого примем за 100 мас. %. Разделим отрезок на 10 равных частей. Крайние точки А и В соответствуют 100 мас. % Pb и 100 мас. % Mg. На ординатах, проведенных в точках А и В, отметим температуры кристаллизации чистых металлов 323 и 650 °C. Характерные точки начала и конца кристаллизации для различных смесей перенесем в соответствии с составом на координатную сетку. Соединим температуры начала кристаллизации чистых металлов и их сплавов. Линия $t_A E_1 D E_2 t_B$ является линией **ликвидус**. Проведем через точки E_1 и E_2 прямые, параллельные оси абсцисс, до пересечения с ординатами чистых металлов и химического соединения и получим линию **солидус**, состоящую из двух отрезков pq и ks . Построенная диаграмма (рис. 4.2) называется **диаграммой состояния бинарной системы с образованием химического соединения, плавящегося без разложения (конгруэнтно)**. Точка D называется **точкой дистектики** и соответствует температуре кристаллизации (плавления) химического соединения. Линия **DC определяет состав химического соединения**. Точки E_1 и E_2 называется **эвтектическими**, соответствующими равновесному существованию трех фаз: жидкой фазы (L), кристаллов Pb и кристаллов химического соединения (точка E_1) и жидкой фазы (L), кристаллов химического соеди-

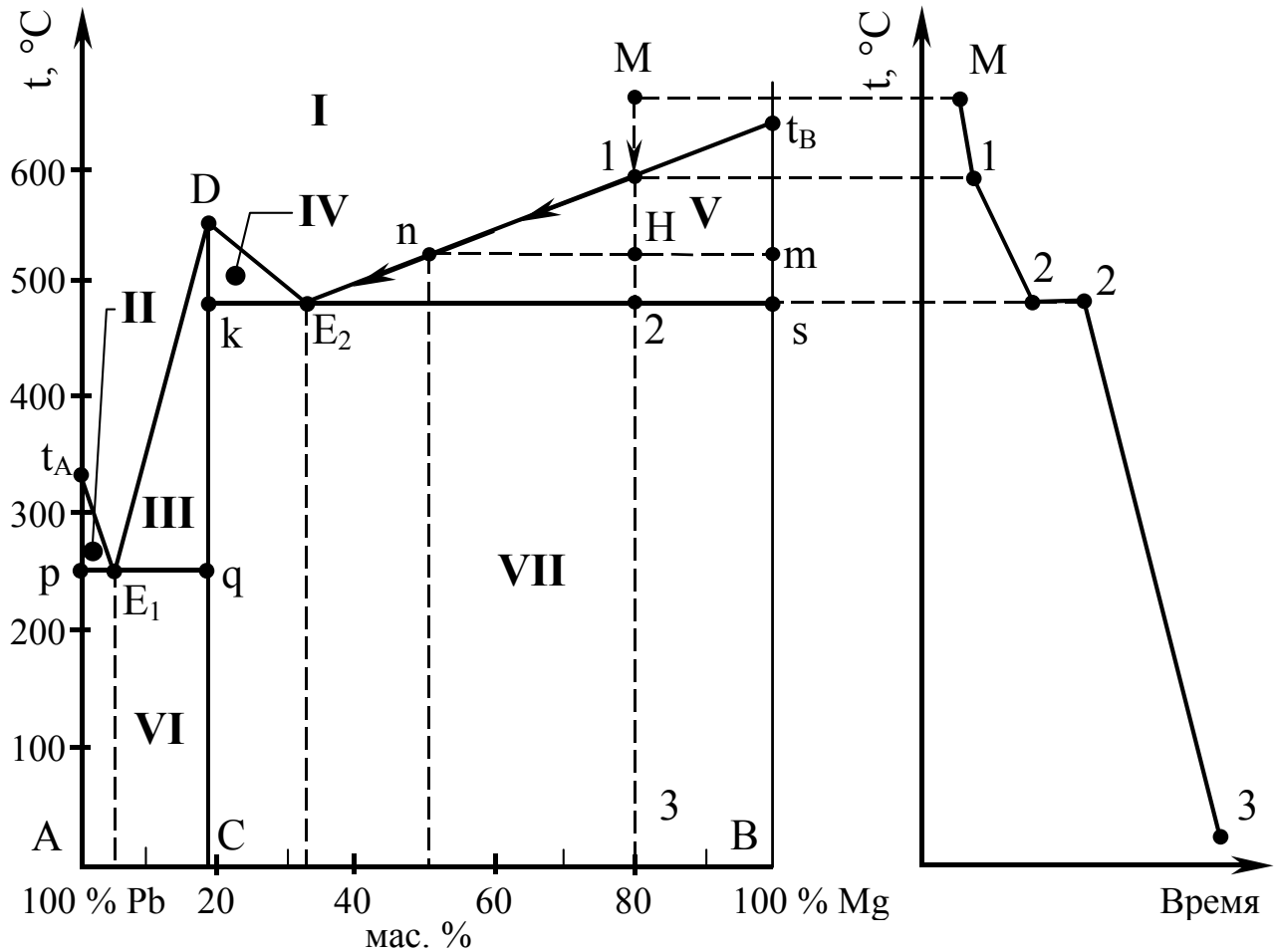


Рис. 4.2. Диаграмма состояния системы Mg – Pb

нения и кристаллов Mg (точка E_2).

Рассчитаем формулу химического соединения. Обозначим число атомов Pb и Mg в формуле химического соединения через x и y соответственно. Атомные массы этих элементов равны 207 и 24. Тогда массы свинца и магния в химическом соединении относятся как $207x : 24y$. Так как химическое соединение содержит 81% Pb и 19% Mg, тогда

$$207x : 24y = 81 : 19,$$

откуда

$$x : y = \frac{81}{207} : \frac{19}{24} \quad \text{или} \quad x : y = 0,4 : 0,8 \quad \text{либо} \quad x : y = 1 : 2,$$

Таким образом, простейшая формула химического соединения $PbMg_2$.

На полученной диаграмме имеется 7 областей (фазовых полей). Выше линии ликвидус (область I) Pb и Mg находятся в жидком (расплавленном) состоянии. Область I отвечает однородному однофазному состоянию ($\Phi = 1$). Области II, III, IV, V, VI, VII отвечают неоднородным двухфазным состояниям системы ($\Phi = 2$): II — твердая фаза (кристаллы) Pb и жидкая фаза расплава Pb и Mg; III, IV —

твердая фаза химического соединения $PbMg_2$ и жидкая фаза расплава Pb и Mg ; V — кристаллы Mg и жидкая фаза расплава Pb и Mg ; VI — две твердые фазы: кристаллы Pb и кристаллы $PbMg_2$, VII — кристаллы Mg и кристаллы химического соединения $PbMg_2$.

Рассмотрим процессы кристаллизации состава, содержащего 20 мас. % Pb (точка M), и построим кривую охлаждения в координатах «температура – время». В точке M система находится в жидком состоянии ($\Phi = 1$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$), состав жидкой фазы соответствует 20 % Pb и 80 % Mg .

При температуре, соответствующей точке 1, из расплава начинают выделяться кристаллы Mg , система становится двухфазной $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Состав жидкой фазы соответствует 20 % Pb и 80 % Mg , твердой — кристаллам Mg . По мере снижения температуры в расплаве увеличивается количество кристаллической фазы без изменения ее состава. Жидкая фаза обогащается свинцом, **а состав ее изменяется по линии ликвидус**. Выделяющаяся теплота при кристаллизации замедляет процесс охлаждения и участок 1 – 2 на кривой охлаждения имеет более пологий наклон.

При температуре, соответствующей точке 2, в равновесии находятся три фазы: жидкая (состав ее соответствует точке E_2 32,5 % Mg и 67,5 % Pb), кристаллы $PbMg_2$ (состав 19 % Mg , 81 % Pb) и кристаллы Mg . Система инвариантна ($\Phi = 3$, $C = 2 - 3 + 1 = 0$), на кривой охлаждения образуется температурная площадка (2 – 2).

При дальнейшем охлаждении расплав кристаллизуется полностью и система состоит из двух твердых фаз — кристаллов Mg и кристаллов $PbMg_2$ ($\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$). Фазовых превращений в интервале 2 – 3 не происходит и кривая охлаждения имеет плавный ход. M – 1 – E_2 — путь кристаллизации.

Для расчета масс соответствующих фаз при $t = 530^\circ C$ (точка H) проведем через нее изотерму, параллельную оси абсцисс, до пересечения с линией ликвидус (точка n) и ординатой t_B (точка m).

Согласно правилу рычага, запишем

$$\frac{m_{ж}}{m_{кр}} = \frac{mH}{nH}.$$

Обозначим массу жидкой фазы в точке H как x , тогда масса твердой фазы (кристаллы Mg) — $1 - x$. Длины отрезков mH и nH определим по процентным соотношениям: $mH = 100\% - 80\% = 20\%$; $nH = 80\% - 50\% = 30\%$. Тогда:

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{20}{30} \quad x = 0,4 \text{ кг.}$$

Следовательно, масса жидкой фазы составляет 0,4 кг, а масса кристаллов Mg равна $1,0 - 0,4 = 0,6$ кг.

Рассчитаем массы Pb и Mg , содержащиеся в жидкой фазе. Так как состав

жидкой фазы в точке Н соответствует 50 мас. % Pb и 50 мас. % Mg, то

$$m_{\text{Pb}} = \frac{0,4 \cdot 50}{100} = 0,2 \text{ кг}, \quad m_{\text{Mg}} = \frac{0,4 \cdot 50}{100} = 0,2 \text{ кг}.$$

Индивидуальные задания

61. Постройте диаграмму плавкости системы Mg – Sb, учитывая, что в ней образуется химическое соединение, содержащее 77 мас. % Sb и плавящееся при 940 °С; $t_{\text{пл Mg}} = 660 \text{ °С}$, $t_{\text{пл Sb}} = 630 \text{ °С}$. Координаты и температура плавления эвтектик: E_1 — 40 мас. % Sb и $t_{\text{пл}} = 600 \text{ °С}$; E_2 — 95 мас. % Sb и $t_{\text{пл}} = 620 \text{ °С}$. Обозначьте фазовые поля, приведите полное название указанной диаграммы. Для состава, содержащего 60 мас. % Sb, постройте кривую охлаждения, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения и укажите, как будут изменяться составы жидкой и твердой фаз в ходе кристаллизации.

62. Постройте диаграмму плавкости системы Si – Au, если $t_{\text{пл Si}} = 1412 \text{ °С}$, $t_{\text{тэ Au}} = 1063 \text{ °С}$, $t_{\text{пл E}} = 370 \text{ °С}$ и соответствует 31 ат. % Si. Как называется такая диаграмма? Обозначьте фазовые поля, постройте кривую охлаждения для состава, содержащего 80 ат. % Si, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения. Укажите, как будут изменяться составы жидкой и твердой фаз в ходе кристаллизации.

63. Постройте диаграмму плавкости системы Cu – Ag в координатах «температура – состав» по следующим данным:

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| содержание Cu, мас. % | 100 | 80 | 70 | 60 | 40 | 28 | 20 | 0 |
| содержание Ag, мас. % | 0 | 20 | 30 | 40 | 60 | 72 | 80 | 100 |
| $t_{\text{нач. кр.}}$, °С | 1083 | 960 | 930 | 880 | 800 | 778 | 820 | 962 |
| $t_{\text{конца кр.}}$, °С | 1083 | 778 | 778 | 778 | 778 | 778 | 778 | 962 |

К какому типу диаграмм относится указанная диаграмма? Обозначьте фазовые поля и укажите инвариантные точки. Для состава, содержащего 60 мас. % Cu, постройте кривую охлаждения и укажите, как изменяются составы фаз в ходе кристаллизации, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения. Рассчитайте для указанного состава количество меди и серебра в жидкой фазе при 800 °С, если общая масса смеси составила 2 кг.

64. В системе Cu – Ni образуется непрерывный ряд твердых растворов неограниченной растворимости. Начертите диаграмму плавкости указанной системы, если $t_{\text{тэ Cu}} = 1083 \text{ °С}$, $t_{\text{пл Ni}} = 1450 \text{ °С}$. Обозначьте фазовые поля на диаграмме и инвариантные точки. Для состава, содержащего 65 мас. % Ni, определите: а) температуру начала кристаллизации расплава; б) при какой температуре закристаллизуется полностью; в) состав первых выпавших кристаллов; г) состав последней капли расплава; д) постройте кривую охлаждения и рассчитайте число степеней свободы на каждом ее участке.

65. Начертите диаграмму состояния воды при низких давлениях в $P - t$ — координатах. Объясните значение всех линий и фазовых полей на диаграмме. Рассчитайте число степеней свободы в однофазных областях и на линиях двухфазных равновесий; установите инвариантную точку на диаграмме. Используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса, объясните наклон кривых плавления и испарения.

66. Нарисуйте диаграмму состояния серы (рис. 4.3) и определите, какие фазы, их количество находятся в равновесии в точках a, b, H, B, G, C , на линиях AB, BC, CD, BG, GF, CG и рассчитайте для них число степеней свободы. Могут ли в данной системе в равновесии находиться четыре фазы? Ответ необходимо обосновать.

67. Постройте диаграмму состояния системы $Cd - Bi$ в координатах «состав-температура» по следующим данным:

| | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| содержание Bi , мас. % | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| содержание Cd , мас. % | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| $t_{\text{нач. кр.}}$, °C | 320 | 290 | 240 | 145 | 190 | 270 |
| $t_{\text{конца кр.}}$, °C | 320 | 145 | 145 | 145 | 145 | 270 |

Приведите полное название диаграммы, обозначьте фазовые поля. Укажите эвтектический состав и эвтектическую температуру. Для состава, соответствующего эвтектическому, постройте кривую охлаждения и укажите, как изменяются составы фаз в ходе охлаждения. Рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения.

68. Начертите диаграмму состояния $Ge - Si$ (рис. 4.4) и определите: а) к какому типу она относится; б) количество, природу и состав фаз в точках a, b, c, d, e . Постройте кривую охлаждения для состава d и рассчитайте число степеней свободы на каждом ее участке.

69. Начертите диаграмму состояния, приведенную на рис. 4.5 и укажите, к какому типу диаграмм она относится. Установите на ней области

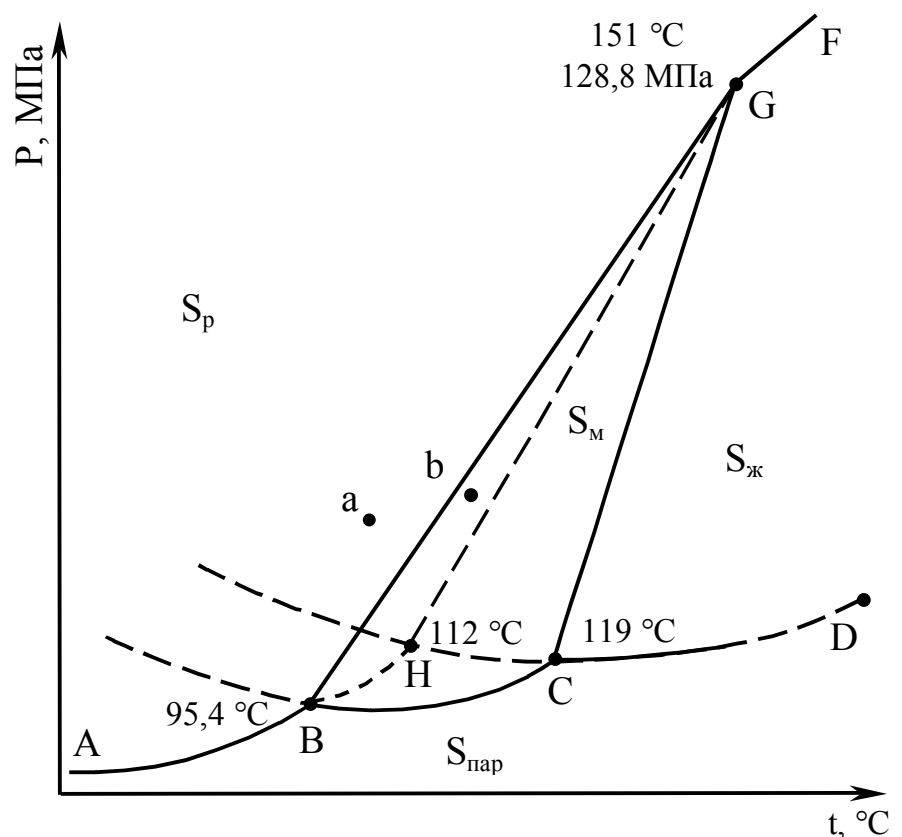


Рис. 4.3. Диаграмма состояния серы

двух-, одно- и инвариантного состояний, указав при этом какие фазы и их число находятся в равновесии. Определите процентный состав химического соединения. Рассчитайте число степеней свободы в точках 1, 2, 3, 4, 5, указав число независимых компонентов и число фаз. Для точки 3 рассчитайте весовые количества твердой и жидкой фазы, если общая масса смеси составила 2 кг.

70. Начертите диаграмму состояния (см. рис. 4.5) и определите: а) тип диаграммы; б) названия и значения всех линий и фазовых полей; в) укажите, какая фаза будет выделяться первой при охлаждении составов, содержащих 20, 40, 55 мас. % компонента В, и температуру

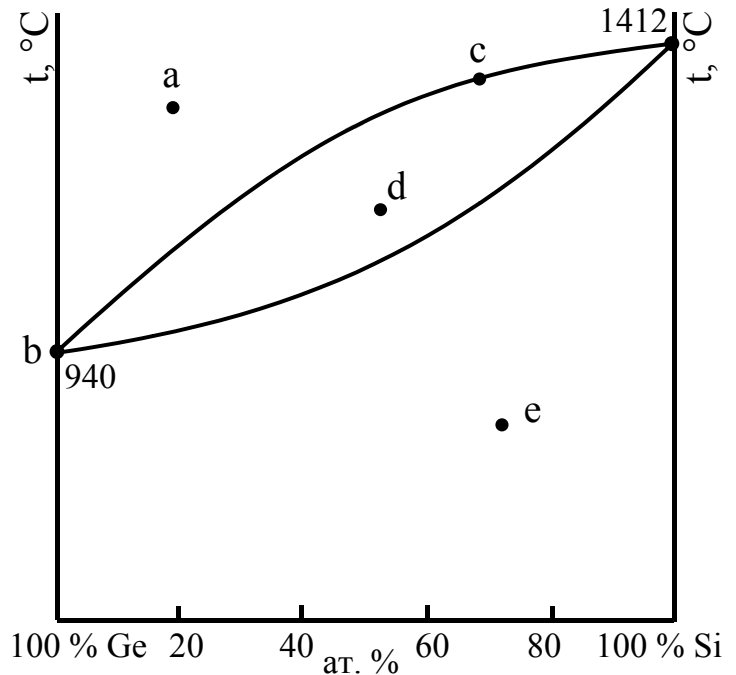


Рис. 4.4. Диаграмма состояния системы Ge – Si

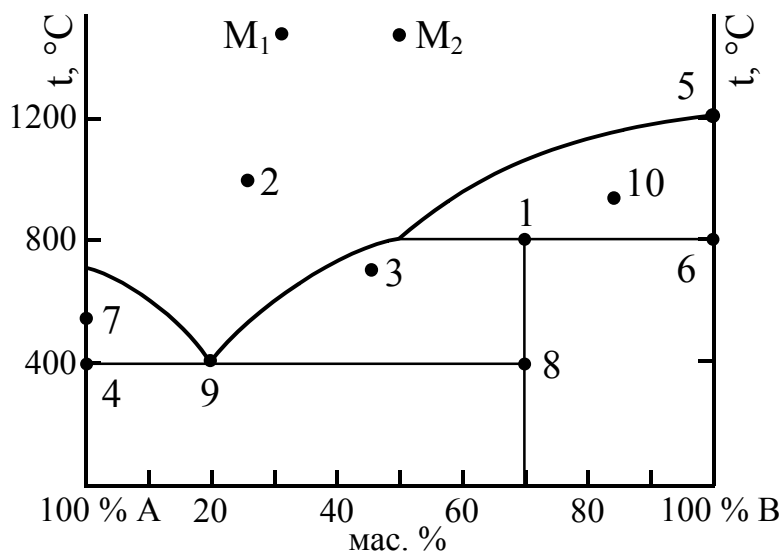


Рис. 4.5. Диаграмма состояния системы А – В

и состав равновесных фаз. Для точек M_1 и M_2 постройте кривые охлаждения и укажите, как изменяются составы жидкой и твердой фаз при кристаллизации.

72. Постройте диаграмму состояния системы Mg – Zn по следующим данным:

| | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Содержание Zn, мас. % | 0 | 20 | 40 | 60 | 70 | 90 | 100 |
| Содержание Mg, мас. % | 100 | 80 | 60 | 40 | 30 | 10 | 0 |
| $t_{\text{нач. кр.}}$, °C | 650 | 580 | 410 | 550 | 575 | 430 | 480 |
| $t_{\text{конца кр.}}$, °C | 650 | 410 | 410 | 410 | 575 | 430 | 480 |

начала и конца их плавления. Рассчитайте формулу химического соединения, если атомная масса компонента А равна 27, а атомная масса компонента В — 197.

71. Нарисуйте диаграмму состояния (см. рис. 4.5) и приведите ее полное название. Укажите точки эвтектики и перитектики. В точках 6, 7, 8, 9, 10 рассчитайте число степеней свободы, указав при этом число компонентов, количество и состав равновесных фаз.

Как называется такая диаграмма? Обозначьте фазовые поля. Укажите точку дистектики, состав химического соединения. Постройте кривую охлаждения для состава, соответствующего точке дистектики, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения, указав количество компонентов, число и составы фаз на каждом участке кривой охлаждения. Рассчитайте формулу химического соединения.

73. Постройте диаграмму состояния Mg – Zn по данным, указанным в задаче № 72. Укажите тип построенной диаграммы. Для состава, содержащего 10 мас. % Zn, постройте кривую охлаждения, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке (указав количество компонентов и число фаз), определите, какой металл будет находиться в виде вкраплений в эвтектику. Для указанного состава при температуре 500 °С рассчитайте массу жидкой и твердой фаз, если общая масса смеси равна 1 кг.

74. Постройте диаграмму состояния системы Cd – Bi по следующим данным: $t_{пл\ Cd} = 320\text{ °C}$, $t_{пл\ Bi} = 270\text{ °C}$, $t_{пл\ \text{эвтектики}} = 145\text{ °C}$ и соответствует 60 мас % Bi. Укажите, к какому типу диаграмм она относится. Обозначьте фазовые поля и рассчитайте число степеней свободы в них. Определите, какой из металлов и при какой температуре начнет выделяться первым при охлаждении жидких сплавов, содержащих а) 20 мас.% Bi, б) 60 мас. % Bi, в) 70 мас. % Bi. Постройте кривую охлаждения для состава, содержащего 60 мас. % Bi, и укажите, как изменяются составы фаз.

75. Нарисуйте диаграмму состояния Pb – Sn (см. рис. 4.6) и определите: а) тип диаграммы состояния; б) название и значение всех линий и фазовых полей на диаграмме состояния. Рассчитайте число степеней свободы в точках 1, 2, 3, 4, 5, указав при этом количество компонентов, число фаз. Для состава, соответствующего фигуративной точке M_1 , постройте кривую охлаждения и укажите, как

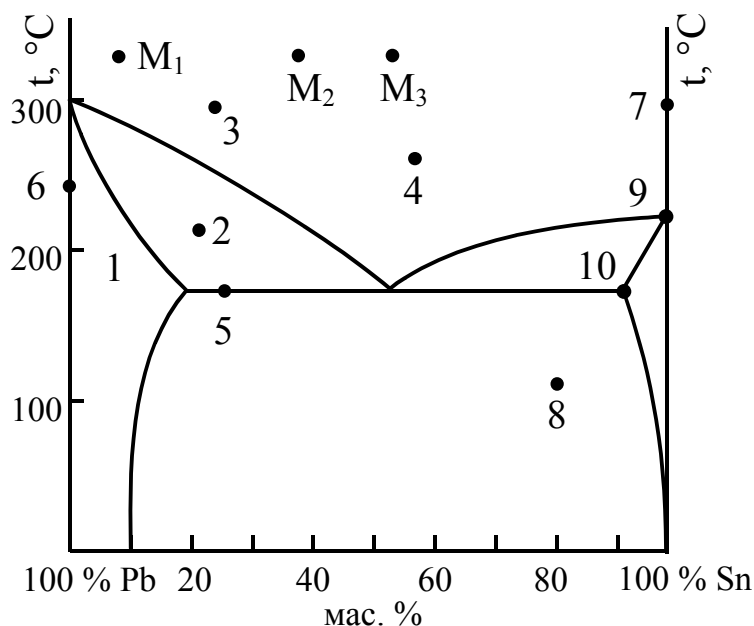


Рис. 4.6. Диаграмма состояния системы Pb – Sn

изменяются при кристаллизации составы фаз.

76. Нарисуйте диаграмму состояния Pb – Sn (рис. 4.6), постройте кривую охлаждения для состава, соответствующего фигуративной точке M_2 . Рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения, указав при этом, как будут изменяться составы жидкой и твердой фаз. Для состава точки 2 рассчитайте количество свинца и олова в жидкой и

твердой фазах, если общая масса смеси равна 2 кг.

77. Нарисуйте диаграмму состояния Pb – Sn (рис. 4.6), постройте кривую охлаждения для состава, заданного фигуративной точкой M_3 . Рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения, указав при этом, как будут изменяться составы жидкой и твердой фаз. Укажите путь кристаллизации. Для точки 8 рассчитайте массы твердых фаз, находящихся в равновесии, если общая масса смеси равна 1 кг.

78. Нарисуйте диаграмму состояния Pb – Sn (см. рис. 4.6) и рассчитайте число степеней свободы в точках 6, 7, 8, 9, 10, указав при этом число компонентов, число и составы фаз. Укажите температуру начала и конца плавления состава, соответствующего точке 8. Обозначьте на диаграмме фазовые поля. Определите, к какому типу относится указанная диаграмма, и приведите ее полное название.

79. Постройте диаграмму состояния системы Au – Sb, учитывая, что в ней образуется конгруэнтно плавящееся соединение $AuSb_2$, которое смешивается в любых соотношениях с чистыми компонентами в расплаве, но не образует с ними твердых растворов. При этом $t_{пл Au} = 1064^\circ C$, $t_{пл Sb} = 631^\circ C$, $t_{пл AuSb_2} = 460^\circ C$. Эвтектика Au – $AuSb_2$ плавится при $360^\circ C$ и соответствует 35 мас. % Sb, эвтектика $AuSb_2$ – Sb соответствует 72 мас. % Sb и плавится при $456^\circ C$. Рассчитайте процентный состав химического соединения. Приведите полное название диаграммы, обозначьте фазовые поля, установите области инвариантного состояния.

80. Нарисуйте диаграмму состояния бинарной системы A – B с образованием твердых растворов ограниченной растворимости перитектического типа. Обозначьте фазовые поля, определите названия и значения всех линий на диаграмме состояния. Укажите двух-, одно- и инвариантные состояния. Укажите точку перитектики и для этого состава, постройте кривую охлаждения, указав, как будут изменяться составы жидкой и твердой фаз.

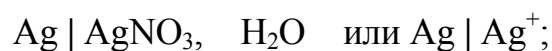
5. Гальванические элементы

Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются **гальваническими элементами**. В основе их работы лежат **электрохимические процессы** — гетерогенные окислительно-восстановительные реакции, идущие на границе раздела фаз: электрод – раствор электролита.

Скорость электрохимических процессов зависит как от природы электролита, его молярной концентрации, величины рН, внешних условий (температура, давление, наличия катализатора), так и от природы электродов.

Наиболее часто в гальванических элементах используются металлические электроды, погруженные в растворы электролитов, содержащих ионы этих металлов. На границе электрод – раствор электролита возникает разность потенциалов вследствие ионизации поверхностных атомов металла и последующего перехода его катионов в раствор электролита, (поверхность металла заряжается отрицательно, раствор — положительно) или перехода ионов металла из раствора электролита на поверхность металла (поверхность металла заряжается положительно, раствор — отрицательно). Эти процессы являются обратимыми и идут до установления равновесия. **Заряд**, возникающий на металлическом электроде в состоянии равновесия, называется **равновесным электродным потенциалом** (φ^p , **V**). Для активных металлов (Zn, Cr, Fe, Cd и др.) он отрицателен, для малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) — положителен. **Электроды**, обратимые относительно собственных ионов в растворах электролитов, называются **электродами 1-го рода**. Наряду с металлическими к ним относятся и газовые: **водородный и кислородный электроды**.

Схематически они записываются в молекулярной или ионной формах, например:



Вертикальная черта обозначает границу раздела между двумя фазами и обратимость между **восстановленными** (Ni, Ag, H₂, OH⁻) и **окисленными** (Ni²⁺, Ag⁺, 2H⁺, O₂) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:

$\text{Ni} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$ — реакция окисления;

$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$ — реакция восстановления;

$\text{H}_2 - 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ — реакция окисления;

$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$ — реакция восстановления.

Численные значения равновесных электродных потенциалов зависят от природы электродов, концентрации и рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^p = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (5.1)$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{H}^+}^2 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}; \quad (5.2)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 - \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{OH}^-}^2 = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (5.3)$$

Из уравнений (5.1), (5.2) и (5.3) следует, что при $C_{\text{Me}^{n+}}$, C_{H^+} , C_{OH^-} , равных 1 моль/л, $\varphi^p = \varphi^0$. Отсюда **потенциал, возникающий на электродах при стандартных условиях** ($C_{\text{ионов}} = 1$ моль/л; $T = 298$ К, $P = 1$ атм = 101 кПа), называется **стандартным электродным потенциалом**, а электрод — **стандартным электродом**. Для водородного электрода $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$. Для всех остальных электродов значения φ^0 определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в **электрохимические ряды активностей** (для металлических электродов — **ряд напряжений металлов**), что показано в прил., табл. 2.

С учетом вышесказанного, используя табличное значение $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = +0,41$ В и, принимая во внимание, что $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$, $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$ и $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, уравнения (5.2) и (5.3) будут иметь следующий вид:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,059 \text{ pH}; \quad (5.4)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (5.5)$$

Значения φ^0 φ^δ численно характеризуют восстановительную способности атомов

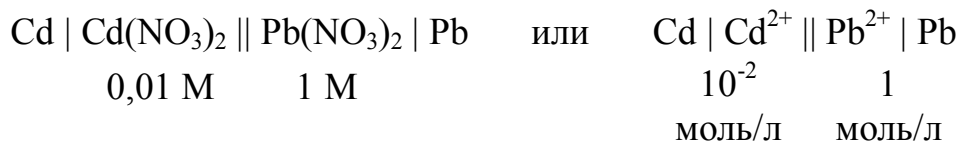
металлов и H_2 и окислительную способность их ионов и O_2 . Чем меньше значение φ^0 и φ^p , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше их значения, тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться). Условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}} \quad (5.6)$$

Зависимость величин электродных потенциалов от природы электродов и концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе электролита ((5.1), (5.2), (5.3)) обуславливает возможность создания **химических и концентрационных гальванических элементов**.

Химическим гальваническим элементом называется замкнутая электрохимическая система, состоящая из электродов различной химической природы. Они бывают двух типов — **Даниэля-Якоби** и **Вольта**.

Элементы типа Даниэля-Якоби состоят из двух электродов 1-го рода, т.е. каждый из электродов обратим относительно собственных ионов в растворе электролита. Электрод с меньшим значением φ^0 или φ^δ называется **анодом**, на нем идут процессы окисления. Электрод с большим значением φ^0 или φ^δ называется **катодом**, на нем идут процессы восстановления. Схему такого элемента можно записать в виде

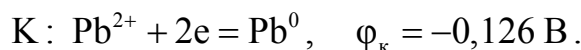
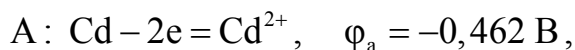


Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Их обязательно соединяют проводником второго рода — ионным проводником (электролитическим мостиком). Во внешней цепи электроды соединяют металлическим проводником.

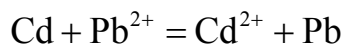
Для определения анода и катода запишем φ^0 и рассчитаем φ^p электродов. Так как $C_{\text{Pb}^{2+}} = 1$ моль/л, то $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^p = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126$ В (см. прил., табл. 2). Учитывая, что $C_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, рассчитаем значение $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\delta$, используя уравнение Нернста (5.1) и прил., табл. 2:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^p = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cd}^{2+}} = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,462 \text{ В}$$

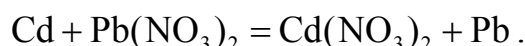
Так как $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^p < \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$, кадмиевый электрод будет анодом, свинцовый — катодом. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид:



Суммарное уравнение токообразующей реакции:



или в молекулярной форме



Количественно токообразующая реакция характеризуется разностью потенциалов, т.е. величиной электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, \mathcal{E} , В

$$\mathcal{E} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,126 + 0,462 = 0,336 \text{ В}.$$

В результате самопроизвольно протекающих анодно-катодных процессов система (гальванический элемент) совершает полезную работу A'_m , равную

$$A'_m = nF\mathcal{E}, \quad (5.7)$$

где nF — количество переносимого электричества, Кл;

F — постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;

n — число электронов — участников данной электродной реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса электрохимической реакции, ΔG :

$$A'_m = -\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (5.8)$$

где $K_p = K_c$ — константа равновесия (система конденсированная).

Сопоставляя уравнения (5.7) и (5.8), имеем

$$\Delta G = -nF\mathcal{E}; \quad (5.9)$$

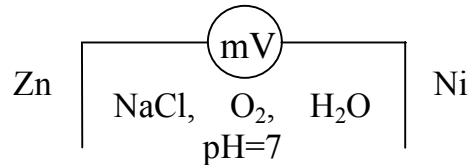
$$nF\mathcal{E} = RT \ln K_p = 2,3RT \lg K_p; \quad (5.10)$$

$$\lg K_p = \frac{nF\mathcal{E}}{2,3RT} = \frac{n\mathcal{E}}{0,059}, \quad (5.11)$$

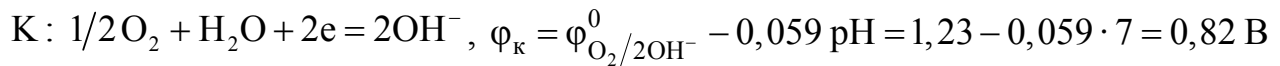
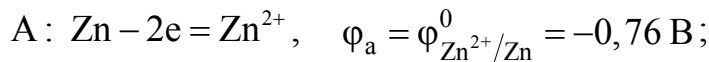
где $0,059 = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500}$.

Электрохимическая система из двух электродов различной природы в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта. Например, схему такого элемента можно записать в виде

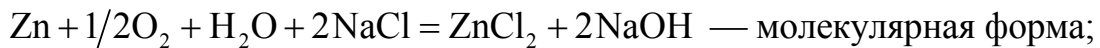
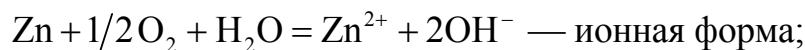
Из прил., табл. 2 находим значения стандартных потенциалов электродов:



$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$. Отсюда цинковый электрод — анод, никелевый — катод. При окислении Zn электроны перемещаются к никелевому катоду и переходят к окислителю электролита, в данном случае их принимает O_2 , растворенный в хлориде натрия. Вышесказанное можно выразить соответствующими уравнениями анодно-катодных процессов и суммарным уравнением токообразующей реакции:

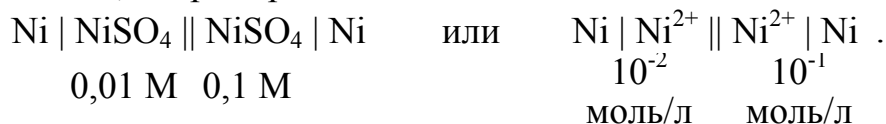


или суммарно:



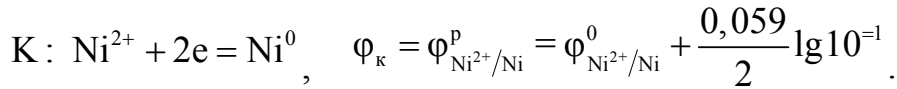
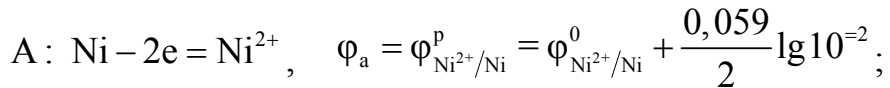
$$\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,82 + 0,76 = 1,58 \text{ В.}$$

Замкнутые электрохимические системы из электродов 1-го рода одинаковой химической природы в электролитах с различной концентрацией потенциалопределяющих ионов называются концентрационными гальваническими элементами, например:



Электрод в растворе электролита с меньшей концентрацией ионов — анод, с

большой — катод. Анодно-катодный процесс протекает по схеме:



Возникающая при этом ЭДС зависит только от соотношения концентраций и определяется по уравнению:

$$\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 0,0285 \text{ В}$$

или в общем виде

$$\mathcal{E} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (5.12)$$

где $C_2 > C_1$.

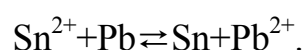
Следует заметить, что при прохождении тока ЭДС элемента уменьшается вследствие изменения величин электродных потенциалов. При этом потенциал анода растет за счет его окисления и увеличения в приэлектродном поле концентрации потенциалопределяющих ионов, а потенциал катода уменьшается вследствие процесса восстановления и уменьшения в приэлектродном поле концентрации ионов или за счет выделения на его поверхности продуктов реакции и изменения природы электрода, а следовательно, и его потенциала. Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений называется **поляризацией электродов: концентрационной и химической** соответственно. Для ее уменьшения используются **деполяризаторы: физические** (перемешивание электролита, механическое удаление продуктов реакции, в частности пузырьков H_2 с поверхности катода) и **химические** (химические вещества, добавляемые в электролит и связывающие избыточные ионы в слабо растворимые или малодиссоциирующие соединения, а также сильные окислители, окисляющие восстановленный на катоде H_2).

Более подробно вопросы теории и примеры решения задач рассмотрены в методическом пособии [12].

Индивидуальные задания

81. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция

Запишите уравнения анодно-катодных процессов. Определите концентрацию



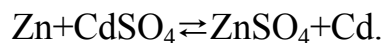
раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если раствор SnSO_4 1 М, а ЭДС элемента равна 108 мВ. Рассчитайте ΔG электрохимической реакции и константу равновесия K_p .

82. Приведите схему концентрационного гальванического элемента из двух кислородных электродов, помещенных в 0,001 М растворы KOH (один из них) и NH_4OH (другой). Рассчитайте ЭДС элемента, A'_m и K_p . Запишите уравнения анодно-катодных процессов.

83. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых стандартный никелевый электрод — анод, в другом — катод. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарные уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте для первого случая \mathcal{E} , A'_m , K_p .

84. Составьте схему гальванического элемента из стандартного свинцового электрода и водородного в электролите с $\text{pH} = 4$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции. Рассчитайте \mathcal{E} , A'_m , ΔG и K_p . Как изменятся процессы, если оба электрода будут стандартными?

85. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция

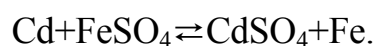


Запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте \mathcal{E} , A'_m , ΔG и K_p , если кадмиевый электрод стандартный, а раствор ZnSO_4 0,01 М. Какой вид поляризации имеет место при работе данного элемента? Назовите способы ее уменьшения.

86. Составьте схему гальванического элемента Вольта из никелевого и медного электродов, если pH электролита равен двум. Запишите уравнения анодно-катодных процессов, суммарное уравнение токообразующей реакции и рассчитайте \mathcal{E} , A'_m . Как изменятся процессы и значение \mathcal{E} , если указанные электроды заменить на стандартные электроды 1-го рода?

87. Составьте схему гальванического элемента типа Даниэля-Якоби из стандартного свинцового электрода и водородного в электролите с $\text{pH} = 10$. Запишите уравнения анодно-катодных процессов, суммарное уравнение токообразующей реакции, рассчитайте ΔG электрохимической реакции и значение K_p .

88. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция

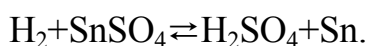


Определите концентрацию раствора CdSO_4 , если железный электрод — стан-

дартный, а ЭДС элемента равна 80 мВ. Запишите и рассчитайте значение K_p .

89. Какие электроды называются электродами 1-го рода? Приведите примеры, а также схему кислородного электрода и уравнение электродной реакции. Одинаковы ли будут значения их электродных потенциалов, если их поместить в растворы КОН и NH_4OH одинаковой концентрации, равной 0,001 М? Ответ обосновать расчетами.

90. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция

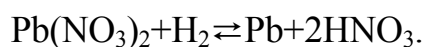


Определите рН раствора электролита водородного электрода, если оловянный электрод — стандартный, а ЭДС элемента равна 159 мВ. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте ΔG электрохимической реакции и значение K_p .

91. Укажите, при каких условиях можно создать гальванический элемент из двух электродов 1-го рода одинаковой химической природы. Приведите пример такого элемента, уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте ЭДС, ΔG и A'_m .

92. Составьте схему гальванического элемента типа Вольта из никелевого и медного электродов и запишите уравнения анодно-катодных процессов. Как изменятся процессы, если из этих электродов составить элемент типа Даниэля-Якоби. Составьте его схему и рассчитайте значения \mathcal{E} , A'_m , ΔG и K_p .

93. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция



Определите рН раствора электролита водородного электрода, если свинцовый электрод — стандартный, а ЭДС элемента равна 110 мВ. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте ΔG электрохимической реакции и значение K_p .

94. Составьте схему гальванического элемента из электродов 1-го рода, один из которых — стандартный никелевый электрод, другой — медный в электролите с концентрацией ионов меди 0,01 моль/л. Запишите уравнения анодно-катодных процессов, суммарное уравнение токообразующей реакции и рассчитайте значения \mathcal{E} , A'_m , ΔG и K_p .

95. Дайте определение химического гальванического элемента. От чего зави-

сит значение его ЭДС? Предложите электрохимический способ вытеснения Ag из раствора AgNO_3 медью, исключая погружение последней в раствор AgNO_3 . Запишите уравнения протекающих реакций.

96. Составьте схему концентрационного гальванического элемента из водородных электродов, определив pH раствора электролита, в который помещен анод, если $\varphi_{\text{к}}^0 = -0,118 \text{ В}$, а ЭДС элемента равна 472 мВ. Запишите уравнения анодно-катодных процессов. Рассчитайте значения A'_m , ΔG и K_p .

97. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция



Определите pH раствора электролита водородного электрода, если никелевый электрод — стандартный, а ЭДС элемента равна 340 мВ. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте значения A'_m , ΔG и K_p .

98. При какой концентрации ионов Pb^{2+} свинцовый электрод будет служить анодом в гальваническом элементе с никелевым стандартным электродом? Составьте схему элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции. Рассчитайте значения \mathcal{E} , A'_m , ΔG и K_p .

99. Составьте схему гальванического элемента из стандартных серебряного и кислородного электродов. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции. Рассчитайте значения величин \mathcal{E} , A'_m , ΔG и K_p .

100. Определите pH электролита водородного электрода в гальваническом элементе со стандартным оловянным электродом, если ЭДС элемента равна 159 мВ. Составьте схему элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции. Рассчитайте значения A'_m , ΔG и K_p .

6. Процессы электролиза

Электрохимические системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются электролизными. Простейшая электролизная система состоит из электродов, электролита и источника постоянного тока. Электроды бывают **инертные** (графитовые или платиновые) и **активные** (из любого металла, кроме благородного). **Электролиты — водные растворы солей, кислот, оснований или расплавы указанных соединений, а также оксидов, гидридов и других соединений с ионным характером химической связи.**

Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется **катодом**, к положительному — **анодом**.

Количество веществ, выделившихся на электродах, разложившихся или вновь образовавшихся в электролите, рассчитывается по законам Фарадея.

1-й закон Фарадея:

$$m = kQ = kI\tau \text{ или } V = kI\tau, \quad (6.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности, при этом $k=m$, если $Q=1$ Кл;

I — сила тока, А;

τ — время прохождения тока, с;

m (V) — массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г (л).

2-й закон Фарадея: одинаковые количества электричества преобразуют эквивалентные количества веществ:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \text{ или } \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}(1)}^0}{V_{\mathcal{E}(2)}^0}, \quad (6.2)$$

где m_1 и m_2 (V_1^0 и V_2^0) — массы (объемы, н.у.) веществ, претерпевающих превращения;

\mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 ($V_{\mathcal{E}(1)}^0$ и $V_{\mathcal{E}(2)}^0$) — эквивалентные массы (объемы, н.у.) веществ.

Из 2-го закона Фарадея следует

$$Q = F = 96500 \text{ А} \cdot \text{с} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}, \quad m = \mathcal{E} \text{ или } V^0 = V_{\mathcal{E}}^0. \quad (6.3)$$

Отсюда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \text{ или } k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (6.4)$$

где k — электрохимический эквивалент, г/Кл или л/Кл.

Уравнение, объединяющее 1-й и 2-й законы Фарадея будет иметь вид

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I\tau \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I\tau. \quad (6.5)$$

Следует заметить, что массы веществ, практически полученных ($m_{\text{пр}}$), всегда меньше рассчитанных по законам Фарадея (m_p) или количество электричества, рассчитанное (Q_p), меньше практически необходимого для электролиза ($Q_{\text{пр}}$), что количественно характеризуется величиной **выхода по току** (B_T), при этом $B_T < 1$:

$$B_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p} \quad \text{или} \quad B_T = \frac{Q_p}{Q_{\text{пр}}}. \quad (6.6)$$

С учетом выхода по току уравнения (6.5) будут иметь вид:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I\tau B_T \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I\tau B_T. \quad (6.7)$$

Одной из важнейших причин снижения выхода по току является **поляризация электродов** при прохождении тока. Накопление на них продуктов электролиза изменяет их природу и величину электродных потенциалов. Внутри электролизной системы возникает **внутренний гальванический элемент**, ЭДС которого направлена противоположно внешней ЭДС, тормозит анодно-катодные процессы и называется **ЭДС поляризации** ($E_{\text{поляр}}$). Для преодоления поляризации необходимо **дополнительное напряжение** — **перенапряжение на катоде** (η_k) и **на аноде** (η_a). Численное значение η зависит от природы электродов, природы веществ, осаждаемых на их поверхности, от плотности тока ($i = I/S$) и других факторов. При этом

$$\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}, \quad \eta_{\text{O}_2} \gg \eta_{\text{Cl}_2}. \quad (6.8)$$

С учетом вышесказанного ЭДС разложения электролита ($E_{\text{разл}}$) равна

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{поляр}} + \eta_k + \eta_a. \quad (6.9)$$

Характер и скорость процессов электролиза (**восстановления на катоде и окисления на аноде**) зависят:

1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной φ^0 или φ^p . Чем больше значение φ , тем быстрее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше φ , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;

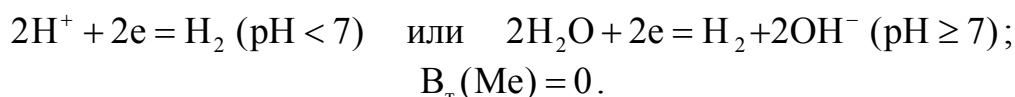
2) от концентрации частиц в электролите;

3) от величины перенапряжения η .

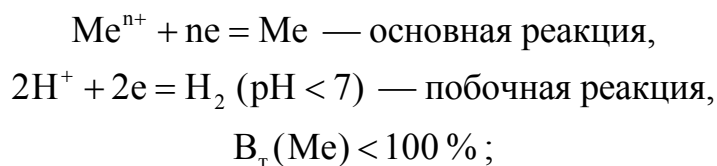
Катодные процессы

С учетом названных факторов (при сопоставимой концентрации) ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно делится на три группы:

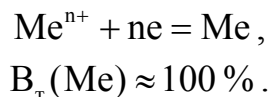
1) ионы металлов повышенной химической активности от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается H_2 по уравнениям:



2) ионы металлов средней химической активности от Mn до H восстанавливаются вследствие большого перенапряжения H_2 ($\eta_{H_2} \gg \eta_{Me}$). Частичное выделение H_2 снижает выход по току этих металлов. Электродные реакции имеют вид:



3) ионы малоактивных металлов, стоящие в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению

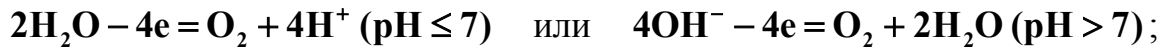


Анодные процессы

Характер анодных процессов зависит от природы электродов.

В случае инертных (нерастворимых) электродов (графитовых и платиновых):

1) сложные, кислородосодержащие анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.) и элементарный ион F^- из водных растворов не окисляются, а окисляется O_2 по уравнениям



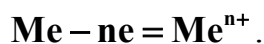
2) элементарные анионы (S^{2-} , I^- , Br^-) окисляются без участия O_2 тем быстрее, чем меньше значение φ^0 , по уравнениям



3) анион Cl^- окисляется из водных растворов вследствие большего перенапряжения O_2 по уравнению



В случае активных (растворимых) анодов окисляется электрод анода (а не частицы электролита) по уравнению



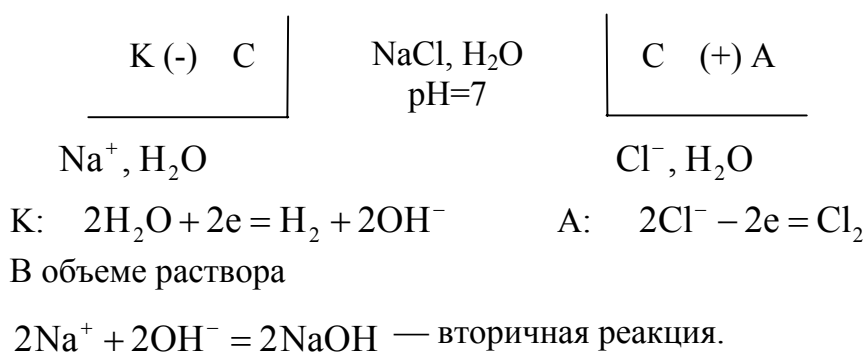
При электролизе расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность и скорость разряда частиц зависят только от активности частиц и их концентрации.

Пример 1

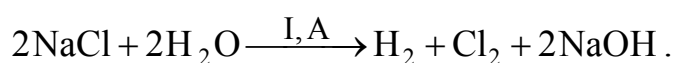
Составить схему электролиза 1 М раствора NaCl ($\text{pH} = 7$) на графитовых электродах. Записать уравнения электродных реакций, вторичных процессов и суммарное уравнение электролиза. Рассчитать количества веществ по массе и объему (н.у.), если в течение 10 ч проходил ток силой 2,68 А. Выход по току равен 70 %.

Решение

Составим схему электролиза



Суммируя электродные и вторичные реакции (в растворе) запишем суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме:



Рассчитаем количество всех веществ, полученных и разложившихся при электролизе, используя второй закон Фарадея (6.2). Рассчитаем количество прошедшего электричества, исходя из условия задачи:

$$Q = It = 2,68 \cdot 10 = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

Так как $Q = F$, а $V_T = 0,7$,

то $m_{\text{H}_2} = \mathcal{E}_{\text{H}_2} \cdot V_T = 1 \cdot 0,7 = 0,7 \text{ г}$;

$V_{\text{H}_2}^0 = V_{\mathcal{E}(\text{H}_2)}^0 \cdot V_T = 11,2 \cdot 0,7 = 7,84 \text{ л}$;

$m_{\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{Cl}_2} \cdot V_T = 35,5 \cdot 0,7 = 24,85 \text{ г}$;

$V_{\text{Cl}_2}^0 = V_{\mathcal{E}(\text{Cl}_2)}^0 \cdot V_T = 11,2 \cdot 0,7 = 7,84 \text{ л}$;

$m_{\text{NaOH}} = \mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot V_T = 40 \cdot 0,7 = 28 \text{ г}$.

Масса разложившейся воды равна $m_{\text{H}_2\text{O}} = \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_T = 9 \cdot 0,7 = 6,3 \text{ г}$.

Ответ:

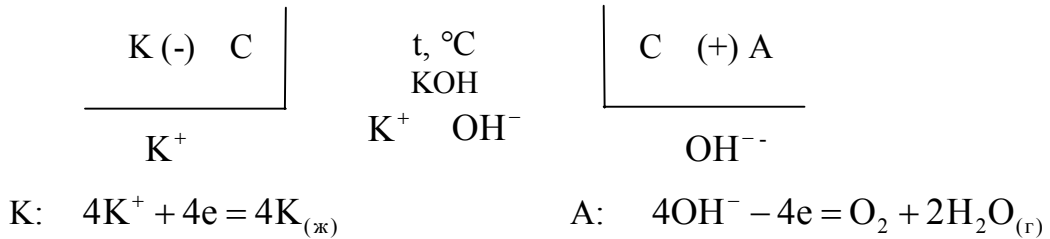
$m_{\text{H}_2} = 0,7 \text{ г}$; $V_{\text{H}_2}^0 = 7,84 \text{ л}$; $m_{\text{Cl}_2} = 24,85 \text{ г}$; $V_{\text{Cl}_2}^0 = 7,84 \text{ л}$; $m_{\text{NaOH}} = 28 \text{ г}$;
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 6,3 \text{ г}$.

Пример 2

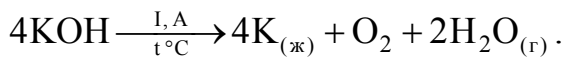
Составить схему электролиза расплава КОН на графитовых электродах и определить какое количество электричества потребуется для разложения 112 г КОН, если выход по току равен 70 %.

Решение

Схема электролиза имеет вид



Суммарное уравнение электролиза:



Масса КОН, равная 112 г, составляет 2 М КОН или 2 Э КОН, так как $\mathcal{E}_{\text{КОН}} = M_{\text{КОН}}$. Следовательно, для разложения массы КОН, равной двум эквивалентным массам, потребовалось бы, согласно (6.3), количество электричества, равное 2 F.

Так как по условию задачи $\hat{A}_0 = 70\%$, то $Q = 2 \cdot F / 0,7 = (2 \cdot 26,8) / 0,7 = 76,57 \text{ А}\cdot\text{ч}$.

Ответ:

$$Q = 76,57 \text{ А}\cdot\text{ч} = 275652 \text{ А}\cdot\text{с}.$$

Индивидуальные задания

101. Составьте схему электролиза 1 М раствора CuCl_2 на графитовых электродах, уравнения электродных реакций и суммарное уравнение электролиза. Рассчитайте, как увеличилась масса катода, если на аноде выделилось 5,6 л газа ($V_T = 100\%$). Определите количество прошедшего электричества и массу разложившейся соли.

102. Через серебряный кулонометр пропускали ток в течение 3 ч. Амперметр показывал силу тока 0,9 А. Определите процент погрешности амперметра, если масса катода увеличилась на 12,32 г. Составьте схему электролиза на электродах из Pt, учитывая, что на аноде выделится O_2 , и определите его объем (н.у.).

103. Рассчитайте, при каком напряжении можно выделить металлы Zn и Cd при электролизе 1 М растворов ZnCl_2 и CdSO_4 (их смеси), если $\eta_{\text{Cl}_2/\text{Pt}} = 0,3 \text{ В}$; $\eta_{\text{O}_2/\text{Pt}} = 0,45 \text{ В}$ ($\eta_{\text{Me}} = 0$). Составьте схему электролиза, уравнения всех процессов, протекающих на электродах из Pt и в растворах, если значение pH растворов принять равным пяти.

104. Через раствор AgNO_3 и раствор хлорида, содержащего катионы золота, пропускали одно и тоже количество электричества, в результате чего на электроде выделилось 1,643 г Ag и 1 г Au. Определите заряд катиона золота и количество прошедшего электричества. Составьте схемы электролиза, уравнения элект-

тродных реакций и суммарные уравнения электролиза.

105. Ток силой 2,68 А в течение 1 ч пропускали через 1 М раствор K_2SO_4 ($pH = 7$). Составьте схему электролиза на графитовых электродах, уравнения первичных и вторичных процессов и суммарное уравнение электролиза. Рассчитайте количество разложившегося вещества, массы и объемы полученных веществ, если $V_T = 70\%$. Как при этом изменится концентрация раствора K_2SO_4 ?

106. Составьте схему электролиза 1 М раствора $CuSO_4$ ($pH = 5$) на графитовых электродах, уравнения электродных реакций, суммарное уравнение электролиза. Определите выход по току (V_T), если при прохождении количества электричества, равного 26,8 А·ч, масса катода увеличилась на 30 г. Какой объем газа (н.у.) выделится на аноде?

107. При полном электролитическом разложении 33,3 г хлорида некоторого двухвалентного металла выделилось 6,72 л Cl_2 (н.у.). Определите, соль какого металла подвергалась электролизу. Имеет ли значение для решения задачи — раствор или расплав соли использовали для электролиза? Запишите уравнения анодно-катодных процессов на электродах из Pt.

108. Составьте схему электролиза 1 М раствора $AgNO_3$ на инертных электродах и рассчитайте выход по току (V_T), если за 25 мин при силе тока 3 А масса катода увеличилась на 4,8 г. Какое вещество и сколько его по массе и объему (н.у.) выделилось на аноде? Ответ подтвердите, записав уравнение электродных реакций и суммарное уравнение электролиза. Определите электрохимический эквивалент металла.

109. Ток силой 4 А пропускали через электролит в течение 15 мин 5 с. На катоде выделился свинец массой 4,14 г из расплава одного из его соединений. Определите валентность свинца в этом соединении. Запишите уравнения анодно-катодных процессов, если известно, что на аноде выделился хлор, рассчитайте его объем (н.у.).

110. При электролизе раствора бромида одновалентного металла, содержащего 41,2 г этой соли, выделилось 4,48 л водорода (н.у.). Определите, бромид какого металла взят для электролиза; раствор или расплав этой соли подвергался электролизу? Составьте уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза на графитовых электродах. Определите количество прошедшего при этом электричества.

111. Какие вещества и в каком количестве по массе и объему (н.у.) выделяются на электродах из Pt и разложатся в электролите при электролизе 1 М раствора KOH, если через него пропущен ток, силой 10 А в течение 2,68 ч? Выход по току (V_T) равен 70%. Составьте схему электролиза, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза.

112. Приведите схему электролиза раствора электролита для получения H_2 и O_2 . Какое количество электричества необходимо пропустить, чтобы получить 112 л H_2 (н.у.), если $V_T = 70\%$? Какой объем O_2 выделится (н.у.)? Какое веществ-

во подвергается разложению в электролите и какова его масса? Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза.

113. Составьте схему электролиза 1 М раствора NiCl_2 ($\text{pH} = 5$) на графитовых электродах. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза. Рассчитайте, на сколько увеличилась масса катода, если на аноде выделилось 112 л газа. Какой силы ток проходил через систему в течение 10 ч, если выход по току составил 100%?

114. Составьте схему электролиза 1 М раствора NiSO_4 ($\text{pH} = 5$) на стальном катоде и никелевом аноде. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте, на сколько уменьшится масса анода, если в течение 5 ч пропускать ток силой 5,36 А. Как и на сколько изменится масса катода?

115. Какое количество электричества следует пропустить через 1 М раствор ZnSO_4 ($\text{pH} = 5$), чтобы масса катода увеличилась на 65 г, если $V_T = 80\%$? Какое вещество и какой его объем (н.у.) выделится на аноде? Составьте схему электролиза на графитовых электродах и запишите уравнения анодно-катодных процессов.

116. Приведите схему электролизной системы для получения металлического кальция. Запишите уравнения электродных реакций и рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 1 моля кальция.

117. Составьте схему электролиза 1 М раствора KI на графитовых электродах. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза. Определите, какая масса вещества выделится на аноде, если на катоде выделилось 5,6 л газа (н.у.). Какое количество электричества прошло через электролит, если $V_T = 80\%$?

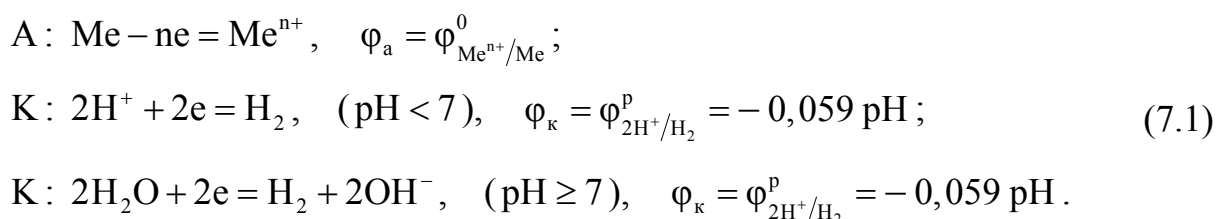
118. При электролизе на графитовых электродах 1 М раствора CuSO_4 на аноде выделилось 0,56 л газа (н.у.). На сколько увеличится масса катода, если $V_T = 100\%$? Какое количество электричества следует пропустить через электролит? Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза.

119. Составьте схему электролизной системы для получения на аноде H_2 . Запишите уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте, какое количество электричества потребуется для получения 112 л H_2 , если $V_T = 70\%$? На сколько при этом увеличится масса катода?

120. Составьте схему электролиза раствора электролита, чтобы на катоде получить H_2 , на аноде — Cl_2 объемом 112 л (н.у.). Сколько времени потребуется для этого, если сила тока равна 2,68 А, а $V_T = 70\%$? Запишите уравнения анодно-катодных процессов.

7. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии

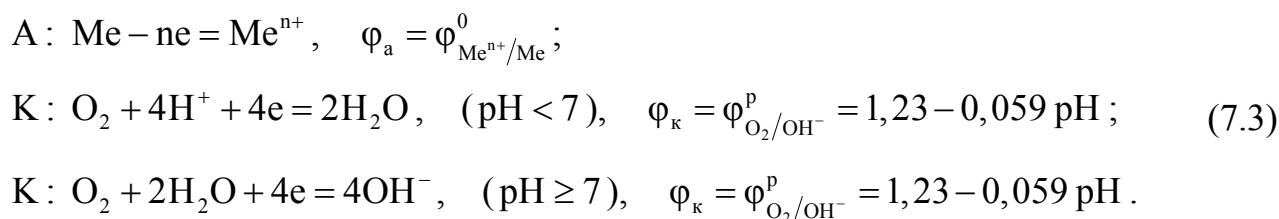
Электрохимическая коррозия — это самопроизвольный процесс окисления металлов под воздействием окружающей среды, протекающий с возникновением электрического тока. Одной из наиболее распространенных разновидностей электрохимической коррозии является **гальванокоррозия**, возникающая в результате **контакта металлов различных по природе, неоднородности технических металлов по химическому и фазовому составам, наличию нарушенных оксидных, металлических и других пленок на их поверхности**. В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- и микрогальванические элементы, в которых протекают **сопряженные анодно-катодные процессы**. При этом **анодом** является более активный металл (с меньшим значением φ), **катодом** — менее активный металл либо примесные центры с большим значением φ , выполняющие роль катодных участков. Следовательно, **гальванокоррозия — это анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды**. В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и **поляризуют их, т.е. уменьшают их потенциал**. Частицы окислителя, связывающие эти электроны, называются **деполяризаторами**. Если окислители — ионы H^+ , то коррозия протекает с **водородной деполяризацией**. В наиболее простом виде эти процессы можно выразить уравнениями:



Как правило, с **водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности**, так как условием протекания электрохимической коррозии является неравенство:

$$\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}} \quad \text{или} \quad \mathcal{E} > 0. \quad (7.2)$$

Если **окислителем является O_2** , то коррозия протекает с **кислородной деполяризацией** и выражается уравнениями:



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключе-

нием благородных или пассивирующихся.

Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины рН электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы вторичных продуктов коррозии. Скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена посредством увеличения рН среды, уменьшения температуры, очистки металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 (Co, Ni, Pt и др.). При кислородной деполяризации скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации O_2 (деаэрация), снижении его парциального давления.

Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) обусловлено их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением оксидных пассивирующих пленок. Кроме того, все металлы, за исключением Ag, Pb, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, **вторичные реакции**, приводящие к образованию трудно растворимых основных гидроксидов, например $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$, тормозят коррозионные процессы в нейтральных и щелочных средах. **Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn, Cr, Al, Sn и др.) нерастворимы только в нейтральных средах**, поэтому для них опасны как кислая, так и щелочная среда.

Выбор способов защиты металлов от коррозии зависит от природы металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т.д. Остановимся на некоторых из них: **защитные покрытия** (неметаллические и металлические), **электрохимическая защита** (протекторная и электрозащита).

Неметаллические покрытия делятся на **органические** (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.) и **неорганические** (эмали, соединения хрома, фосфора, оксидные пленки).

Оксидирование — образование на поверхности металла пассивирующих оксидных пленок. Для получения изолирующих пленок на таких металлах, как Al, Nb, Ta, Ti и др., применяемых в оксидных (электролитических) конденсаторах и других устройствах, наряду с **химическим** используется **электрохимическое оксидирование** или **анодирование**.

Металлические покрытия делятся на **анодные** — металл покрытия более активный, чем защищаемый, и **катодные** — металл покрытия менее активный. **Более надежно анодное покрытие**, так как в случае нарушения его целостности в образующемся макрогальваническом элементе металл покрытия служит анодом и разрушается. В случае **повреждения катодного покрытия** **коррозия** металлического изделия **усиливается**, так как изделие является анодом и окисляется (корродирует).

Для защиты **крупногабаритных изделий** (оборудования), находящихся в **хорошо проводящей среде**, используется **протекторная защита** — подсоединение к изделию **вспомогательного электрода**, значительно активнее металла

изделия. В образующемся **макрогальваническом элементе протектор служит анодом** и корродирует, а на защищаемом изделии — **катоде** идут процессы восстановления окислителя среды.

В условиях **плохо проводящей** среды используют **электрозащиту** (катодную защиту) — подсоединение **защищаемой конструкции к отрицательному полюсу** источника постоянного тока, а **к положительному полюсу — вспомогательного электрода**, любого по активности. При этом создается **электролизная система**, в которой **защищаемая конструкция служит катодом**, а на положительном **вспомогательном электроде — аноде** идут процессы **окисления: самого анода** (электрод растворимый) или **восстановителя окружающей среды** (электрод инертный).

Пример 1

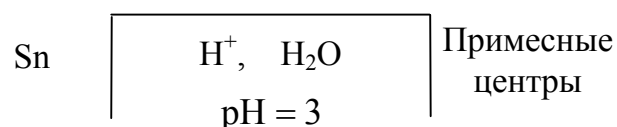
Определить, какая среда является наиболее опасной для изделий из олова: кислая ($\text{pH} = 3$) без доступа O_2 или нейтральная ($\text{pH} = 7$) с доступом O_2 . Ответ необходимо обосновать приведением соответствующих электрохимических систем, уравнений первичных (анодно-катодных) и вторичных процессов, а также расчетами.

Решение

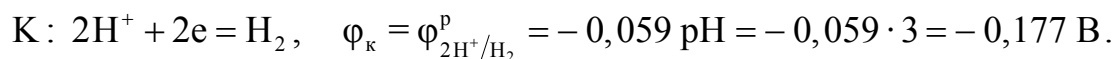
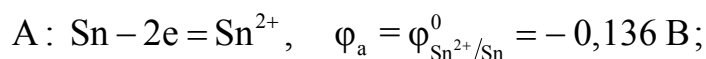
Рассмотрим предполагаемые электрохимические системы, возникающие при коррозии оловянных изделий вследствие наличия в металле примесей, менее активных, чем олово.

В результате возникают короткозамкнутые микрогальванические элементы, в которых примесные центры выполняют роль катодных участков ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 < \varphi_{\text{прим. ц.}}^0$).

В случае кислой среды ($\text{pH} = 3$) без доступа O_2 возникают элементы по схеме



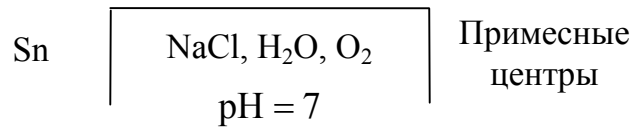
Из прил., табл. 2 находим значение $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$. Исходя из условия задачи, анодом будет служить Sn, а на примесных центрах будут разряжаться ионы H^+ (окислитель окружающей среды):



Так как $\varphi_{\text{к}} < \varphi_{\text{а}}$, $\mathcal{E} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} < 0$ и $\Delta G = -nF\mathcal{E} > 0$, то коррозия оловянных из-

делий с водородной деполяризацией невозможна.

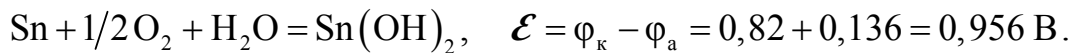
В случае нейтральной среды ($\text{pH} = 7$) с доступом O_2 возникают элементы по схеме



$$\text{A: Sn} - 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}, \quad \varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В};$$

$$\text{K: } 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^-, \quad \varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{p}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,82 \text{ В}.$$

Суммарное уравнение процессов коррозии имеет вид



Так как $\mathcal{E} > 0$, то $\Delta G = -nF\mathcal{E} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,956 = -184,5 \text{ кДж}$. Таким образом, коррозия оловянных изделий в нейтральной среде происходит с поглощением кислорода, то есть с кислородной деполяризацией. Следует заметить, что образующийся в результате коррозии гидроксид олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (вторичный продукт коррозии) мало растворим в нейтральной среде (обладает амфотерными свойствами), что впоследствии снижает скорость коррозии.

Ответ

В кислых средах при $\text{pH} = 3$ без доступа O_2 коррозия оловянных изделий невозможна. Следовательно, для них более опасна нейтральная среда ($\text{pH} = 7$) с доступом O_2 .

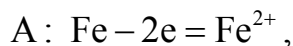
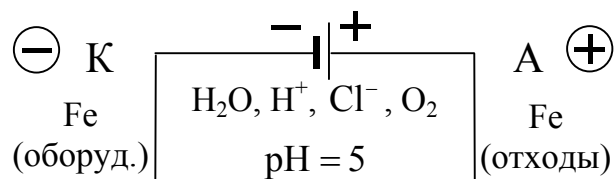
Пример 2

Привести схему катодной защиты стального оборудования в условиях солевой (избыток Cl^-), кислой ($\text{pH} = 5$) почвы и растворенном кислороде. Записать уравнения всех процессов и рассчитать, на сколько уменьшится за 3,8 ч. масса вспомогательного электрода (из отходов железа), если сила тока, возникающая при этом, равна 7,06 А. Сколько литров кислорода поглотится (условия нормальные)? Какую роль играют ионы Cl^- ?

Решение

При катодной защите оборудование подключается к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а вспомогательный электрод (отходы Fe) — к положительному. В результате возникает электролизная система, электролитом в кото-

рой, исходя из условий задачи, являются H_2O , H^+ , Cl^- , O_2 ($\text{pH} = 5$):



Суммарное уравнение электролиза



Рассчитаем, используя уравнение (6.5), изменение массы анода (вспомогательного электрода)

$$\Delta m_{\text{Fe}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{F} I \tau = \frac{56 \cdot 7,06 \cdot 3,8}{2 \cdot 26,8} = 28 \text{ г}.$$

Так как изменение массы железа равно его эквивалентной массе, то, согласно второму закону Фарадея (6.2), объем поглощенного кислорода при н.у. будет равен его эквивалентному объему (5,6 л). Ионы Cl^- , обладая высокой подвижностью, обуславливают достаточно большую проводимость почвы и образуют с ионами железа растворимый хлорид железа FeCl_2 , что благоприятствует процессам защиты оборудования.

Ответ:

$$\Delta m_{\text{Fe}} = 28 \text{ г}, \quad V_{\text{O}_2} = 5,6 \text{ л}.$$

Индивидуальные задания

121. Хром, спаянный со свинцом, находится в кислоте ($\text{pH} = 2$) без доступа кислорода. Составьте электрохимическую схему и уравнения процессов коррозии. Определите, сколько (по массе) проржавеет металла и восстановится водорода за 1 ч., если возникает ток силой 7 А.

122. Медь, покрытая оловом, находится в кислоте ($\text{pH} = 0$) без доступа кислорода. Какой это вид защиты? Составьте электрохимическую схему, уравнения процессов, возникающих при нарушении целостности покрытия, и рассчитайте, сколько (по массе) проржавеет металла за 10 ч, если возникает ток силой 260 мА.

123. Определите термодинамическую возможность коррозии стального оборудования в условиях влажной почвы (H_2O , Na^+ , Cl^- , H^+), $\text{pH} = 4$. Запишите схему электрохимической системы, уравнения анодно-катодных процессов, суммарное уравнение процессов коррозии. Какую роль играют ионы Cl^- ? Приведите схему электрозащиты и соответствующие уравнения при указанных выше условиях.

124. Цинк находится в контакте со стальными изделиями в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), $\text{pH} = 7$. За 1 мин. 20 с восстановилось 0,034 л O_2 (н.у.). На сколько уменьшилась масса корродирующего металла и чему равна сила тока, возникающего при коррозии? Составьте схему электрохимической системы и уравнения коррозионных процессов.

125. Определите термодинамическую возможность коррозии оловянных изделий в условиях: а) кислой среды ($\text{pH} = 3$) без доступа O_2 ; б) щелочной среды ($\text{pH} = 10$) с доступом O_2 . Ответ подтвердите соответствующими уравнениями и количественными расчетами.

126. Приведите электрохимическую схему протекторной и катодной защиты стальной конструкции в условиях: а) нейтральной почвы (O_2 , H_2O), $\text{pH} = 7$; б) в среде электролита ($\text{pH} = 3$) без доступа O_2 . Ответ подтвердите уравнениями соответствующих процессов и расчетами.

127. Определите термодинамическую возможность коррозии свинцового кабеля в условиях кислой почвы ($\text{pH} = 5$) и доступе O_2 . Определите, какой силы ток возник при коррозии, если за сутки поглотилось 2,8 л O_2 (н.у.). Запишите уравнения процессов коррозии.

128. Какое покрытие является наиболее надежным для стальных изделий — хромированное или никелированное? Ответ подтвердите соответствующими схемами, уравнениями коррозионных процессов и расчетами в условиях кислой среды ($\text{pH} = 2$). Определите на сколько изменится масса изделия за 2 ч, если при этом возникает ток силой 1,5 А.

129. Определите термодинамическую возможность коррозии изделий из никеля в кислой среде ($\text{pH} = 5$) с водородной и кислородной деполяризациями. Ответ подтвердите уравнениями анодно-катодных процессов и расчетами. Приведите пример анодного покрытия для изделий из никеля.

130. Медное изделие покрыто оловом. Какое это покрытие? Составьте схему электрохимической системы, уравнения анодно-катодных процессов при нарушении целостности покрытия в кислой среде ($\text{pH} = 0$). Определите сколько (по массе) прокорродирует металла и восстановится H_2 (по объему, н.у.) за 24 ч., если возникнет ток силой 1,2 А.

131. Определите термодинамическую возможность коррозии медной платы с серебряными выводами с водородной и кислородной деполяризациями в кислой

среде ($\text{pH} = 3$). Составьте схемы образующихся макрогальванических элементов и уравнения соответствующих процессов.

132. При атмосферной коррозии стального изделия за 1,5 мин. образовалось 0,125 г гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Определите объем O_2 (н.у.), поглощенного при коррозии, и количество электричества, прошедшего через систему. Запишите уравнения первичных и вторичных процессов коррозии.

133. Объясните сущность катодной защиты и катодных покрытий. В каких случаях они применяются? Приведите конкретные примеры и запишите уравнения соответствующих процессов в условиях щелочной среды ($\text{pH} = 10$) и свободном доступе кислорода.

134. Объясните сущность протекторной защиты. В каких случаях она применяется? Приведите конкретные примеры, составив схему электрохимической системы, уравнения анодно-катодных процессов. Рассчитайте, на сколько уменьшится масса протектора за сутки, если при этом возникает ток силой 1,5 А.

135. Магний находится в контакте с цинком в условиях щелочной среды ($\text{pH} = 10$) и при свободном доступе O_2 . Запишите уравнения процессов электрохимической коррозии и рассчитайте, на сколько уменьшится масса анода, если за 2 ч. поглотилось 0,306 л O_2 (н.у.). Чему равна сила тока?

136. Определите, какая среда является более опасной для стальных изделий — кислая ($\text{pH} = 2$), нейтральная или щелочная ($\text{pH} = 10$)? Как влияют на скорость коррозии вторичные продукты коррозии? Ответ обосновать соответствующими уравнениями и расчетами.

137. Масса медного изделия, находящегося в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2) уменьшилась за 3 ч на 9,6 г. Определите силу тока, возникшую при этом, и количество (по объему) поглощенного O_2 (н.у.). Запишите уравнения соответствующих процессов.

138. Цинк находится в контакте с никелем в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2). Составьте уравнения процессов гальванокоррозии и рассчитайте, на сколько уменьшится масса анода и чему будет равна сила тока, если за 1 мин. 20 с восстановилось 0,034 л O_2 (н.у.).

139. Объясните термодинамическую стабильность серебра и нестабильность меди в условиях нейтральной среды (H_2O , O_2). Ответ подтвердите уравнениями соответствующих процессов и расчетами.

140. С какой деполяризацией (водородной или кислородной) корродируют изделия из олова в кислой среде ($\text{pH} = 3$)? Ответ подтвердите уравнениями соответствующих процессов и расчетами. Приведите примеры анодного и катодного покрытий для изделий из олова.

8. Применение электрохимических процессов в технике

Вопросы применения электрохимических процессов рассмотрены в учебниках [1, 2, 3, 6, 9], методическом пособии [12] и в лекциях, входящих в состав настоящего учебно-методического комплекса по дисциплине «Химия».

Индивидуальные задания

141. Электрохимические генераторы тока (ЭХГТ). Приведите схему топливного водородно-кислородного элемента, уравнения электродных реакций и суммарное уравнение электрохимической реакции. Укажите способы повышения их КПД.

142. Первичные (необратимые) источники тока, их преимущества и недостатки, применение. Приведите схему сухого марганцево-цинкового элемента, уравнения электродных реакций и суммарное уравнение электрохимического процесса.

143. Как электролитически получить щелочные металлы? Приведите схему, уравнения соответствующих процессов для получения металлического калия, кислорода и водяных паров.

144. Свинцовые (кислотные) аккумуляторы. Приведите схемы, уравнения электродных реакций и суммарные уравнения процессов разрядки и зарядки аккумулятора, их основные характеристики, преимущества и недостатки, применение.

145. Приведите электрохимическую систему, уравнения электродных реакций и суммарное уравнение процесса для получения H_2 и O_2 . Возможно ли выделение H_2 на аноде? Ответ обосновать приведением конкретных примеров.

146. Хемотронные устройства, особенности их работы, основные характеристики и применение. Электрохимические преобразователи тока (ЭХПТ).

147. Железо-никелевые (щелочные) аккумуляторы: схема, уравнения процессов при разрядке и зарядке. Основные характеристики аккумуляторов, преимущества и недостатки, их применение.

148. Гальванотехника. Создание проводящих, антикоррозионных и декоративных покрытий. Приведите конкретные схемы и уравнения соответствующих процессов.

149. Электрохимические счетчики электричества (кулонометры), схемы их устройств и принципы их работы. Приведите конкретные примеры.

150. Резервные гальванические элементы: схема, уравнения процессов, особенности их использования.

151. Электрохимическое окисление (анодирование). Приведите схему,

уравнения электрохимических и химических реакций при анодировании алюминия.

152. Щелочные серебряно-цинковые аккумуляторы: схема, уравнения процессов разрядки и зарядки. Основные характеристики, преимущества, недостатки, применение.

153. Составьте электрохимическую систему для получения анодного защитного покрытия на стальных изделиях. Чем объясняется его более высокая надежность по сравнению с катодным?

154. Низко- и высокотемпературные водородно-кислородные топливные элементы: схема, уравнения процессов, способы увеличения скорости электрохимических реакций и КПД. Основные характеристики и применение.

155. Получение электролитически чистой меди из черновой с примесями Fe, Ni, Pb, Ag. Составьте схему электрохимической системы и уравнения процессов, протекающих при электролизе.

156. Как электролитически создать катодное покрытие на оловянном изделии? Приведите схему, уравнения соответствующих процессов. Чем объясняется ненадежность катодных покрытий?

157. Составьте схему процесса электрорафинирования (очистки) никеля, содержащего примеси цинка, железа, свинца, меди. Запишите схему электролиза и уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

158. Составьте схему электрохимической системы, позволяющей получать покрытия из цинка на изделиях из свинца. Запишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

159. Применение анодных процессов электролиза в технике (оксидирование, анодное травление, полировка). Приведите конкретные примеры, запишите схемы электролизных систем и уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

160. Применение катодных процессов электролиза в технике (катодное обезжиривание, получение покрытий). Приведите конкретные примеры, запишите схемы электролизных систем и уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

9. Химия конструкционных материалов

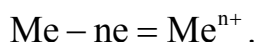
Химия металлов и сплавов

Металлы и сплавы являются основным конструкционным материалом для машиностроения и приборостроения.

Металлы обладают рядом общих свойств. Для них характерны металлическая связь, металлический блеск, непрозрачность, твердость (за исключением Hg), пластичность, высокие тепло- и электропроводность, способность кристаллизоваться с образованием кристаллических решеток высокой симметрии: объемно-центрированный куб (W, Nb, Ta, Pb, Cr и др.), гранецентрированный куб (Cu, Ni, Fe, Al, Ag, Au и др.), гексагональная плотная упаковка (Mg, Be, Cd, Zn, Ti, Zr и др.). Для некоторых металлов имеет место явление **полиморфизма** (способность существовать в различных кристаллических модификациях, например α -Fe и γ -Fe). При охлаждении смесей металлов, находящихся в расплавленном состоянии, образуются сплавы, которые в зависимости от характера взаимодействия могут представлять собой механическую смесь кристаллов отдельных металлов, твердые растворы или химические соединения (интерметаллиды).

В зависимости от положения в периодической таблице (то есть степени заполнения электронами внешнего и предвнешнего слоев) все металлы делятся на s-, p-, d- и f-металлы.

Химические свойства металлов весьма разнообразны, однако общим для них является то, что они, всегда, бывают **восстановителями** — участие их в реакциях сопровождается окислением и образованием положительных ионов.

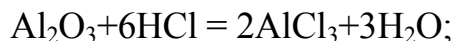


В то же время каждый из металлов, в зависимости от особенностей строения его атома, проявляет свои индивидуальные химические свойства, которые обусловлены различной величиной энергии ионизации, прочностью кристаллической решетки, характером среды и особенностями взаимодействия со средой. Для оценки химической активности в водных растворах при стандартных условиях можно использовать значения электродных потенциалов (φ^0 , В), т.е. ряд активности (см. раздел 5 и прил., табл. 2).

Металлические конструкции постоянно контактируют с воздухом, в котором активными компонентами являются O_2 , Cl_2 , H_2O и т.д.

С кислородом воздуха взаимодействуют почти все металлы, за исключением благородных, причем щелочные и щелочноземельные — очень активно. Другие металлы хотя и взаимодействуют менее активно, однако окисление их всегда термодинамически выгодно, так как сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Образующиеся при этом оксиды во многих случаях (например, как на алюминии, титане, хrome) повышают химическую устойчивость

изделий из металла. Так, эластичные и плотные пленки Al_2O_3 и TiO_2 предохраняют металлы от контакта с воздухом и обеспечивают им высокую химическую пассивность. Однако пленка Al_2O_3 не защищает металл от действия разбавленных кислот и щелочей:



Большинство металлов непосредственно **взаимодействует с хлором**, образуя растворимые хлориды. **С водородом активно** взаимодействуют только s-металлы I и II групп, образуя солеподобные гидриды с ионным характером связи.

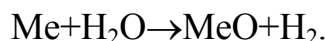
При взаимодействии d-металлов IV – VIII групп с N_2 , B, C, Si образуются нитриды, бориды, карбиды, силициды, обладающие высокой твердостью, тугоплавкостью, жаростойкостью.

В реальных условиях водная среда из-за природных физико-химических процессов отличается от нейтральной среды и становится либо щелочной, либо кислотной. Поэтому при оценке химической устойчивости металлических конструкций необходимо учитывать взаимодействие металлов с **H_2O , растворами кислот и щелочей** (сложные окислители).

С водой взаимодействуют те металлы, электродный потенциал которых ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$) меньше минус 0,41 В (в ряду активности расположены до кадмия включительно):



Менее активные металлы вступают в реакцию с водой при нагревании, образуя гидроксиды или оксиды:

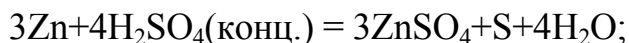


Металлы Nb, Ta, V, Mn, Ti взаимодействуют с H_2O только в присутствии сильных окислителей (H_2O_2).

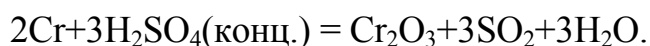
С разбавленными кислотами (типа HCl, H_2SO_4) взаимодействуют все металлы, стоящие в ряду активностей до H_2 . Окислителем выступают ионы H^+ .

Однако образование в ряде случаев на поверхности металла трудно растворимых соединений (например, PbSO_4 , PbCl_2) приводит практически к полному прекращению реакции.

H_2SO_4 концентрированная, HNO_3 концентрированная и разбавленная растворяют большинство металлов. Окислителями в них являются ионы SO_4^{2-} и NO_3^- . Продукты реакции зависят от активности металлов и концентрации кислоты:

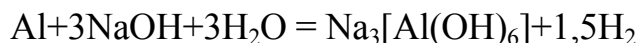


Металлы Al, Cr, Fe в $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ и $\text{HNO}_3(\text{конц.})$ пассивируются, продуктом реакции являются оксидные пленки Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , защищающие металл от воздействия кислот:



Nb, Ta, Mo, W устойчивы к действию минеральных кислот, однако растворяются в горячей смеси $\text{HF}+\text{HNO}_3$; Pt, Au, Pd растворяются только в царской водке ($\text{HNO}_3 : 3\text{HCl}$).

С растворами щелочей активно взаимодействуют лишь амфотерные металлы:



V, Nb, Ta, Ti, Mo, W взаимодействуют со щелочами только в присутствии сильных окислителей (H_2O_2).

Элементарные и сложные полупроводники

Полупроводники представляют особый класс веществ, которые по удельному сопротивлению занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками. Они обладают специфическими свойствами: при повышении температуры увеличивают электропроводимость; при температуре, близкой к абсолютному нулю, превращаются в диэлектрики; их свойства чувствительны к наличию примесей и ионизирующих излучений. Условно полупроводниковые материалы делят на элементарные и сложные.

По периодической таблице в I и II группах элементы, обладающие полупроводниковыми свойствами, отсутствуют, в III группе полупроводниковые свойства проявляет бор (B), в IV группе — C, Si, Ge, Sn (серое), в V группе — некоторые модификации P, As, Sb, в VI группе — S, Se, Te, в VII — йод (I).

Общим свойством всех указанных материалов является ковалентный или близкий к ковалентному характер связей, реализуемых в их кристаллах. Структура элементарных полупроводников подчиняется **правилу Юм-Розери** («октетное» правило), согласно которому:

$$\text{к.ч.} = 8 - n, \quad (9.1)$$

где n — номер группы по периодической таблице,
к.ч. — координационное число.

Сложные полупроводники — соединения, состоящие из двух, трех или бо-

лее атомов. К ним относятся оксиды, сульфиды, селениды, сульфоселениды и т.д.

Наиболее изучены: бинарные соединения $A^{III}B^V$, где A^{III} — Al, Ga, In; B^V — N, P, As, Sb; $A^{II}B^{VI}$, где A^{II} — Cd, Zn, Hg; B^{VI} — S, Se, Te; тройные — $A^I B^{III} C_2^{VI}$, где A^I — Cu, Ag; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te.

Область применения: квантовые генераторы, фотоэлементы, светофильтры, выпрямители и т.д.

Для сложных полупроводников наряду с ковалентной следует учитывать определенную долю ионной связи, обусловленной различием в электроотрицательности атомов. Согласно **правилу Музера-Пирсона**, сложные вещества обладают полупроводниковыми свойствами, если выполняется соотношение:

$$\frac{n_e}{n_a} + b = 8, \quad (9.2)$$

где n_e — суммарное количество валентных электронов, участвующих в образовании химических связей;

n_a — количество атомов р-элементов IV – VII групп;

b — число связей, образованных атомами р-элементов IV – VII групп между собой.

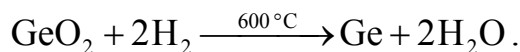
Для соединения **InSb**: $n_e = 8$, $n_a = 1$, $b = 0$; подставим эти значения в выражение (9.2), тогда $\frac{8}{1} + 0 = 8$;

для **CdSb**: $n_e = 7$, $n_a = 1$, $b = 1$, тогда $\frac{7}{1} + 1 = 8$;

для **CuInS₂**: $n_e = 16$, $n_a = 2$, $b = 0$, тогда $\frac{16}{2} + 0 = 8$.

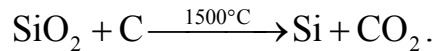
Наиболее полно изучены и применяются в полупроводниковой технике **германий** и **кремний** — кристаллические вещества с решеткой типа алмаза. Химическая связь — ковалентная, имеет место sp^3 -гибридизация. Каждый атом Si (Ge) обладает четырьмя валентными электронами и образует с соседними атомами четыре равноценные валентные связи, которые расположены в виде тетраэдра. Координационное число равно 4, что соответствует правилу Юм-Розери (9.1).

Общее содержание германия в земной коре составляет около 0,0007 %, Производство технического германия базируется на отходах переработки сульфидных полиметаллических руд, из которых путём сложной переработки получают германиевый концентрат GeO_2 . Затем из очищенного диоксида германия путем восстановления водородом при 600 °С получают германий



В отличие от германия кремний является одним из самых распространенных

элементов. Земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема SiO_2 , который и служит основным сырьем для получения технического кремния. Его получают восстановлением диоксида кремния углем при 1500°C :

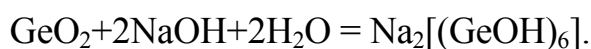
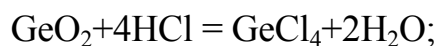
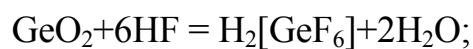


Полученные такими способами германий и кремний содержат от 2 до 5 % примесей. Для полупроводниковой техники германий и кремний подвергаются дальнейшей глубокой очистке.

Кремний и германий тверды, но хрупки, их температура плавления составляет 1412 и 960°C соответственно, обладают металлическим блеском, степень окисления $+2$, $+4$. Более устойчивы соединения со степенью окисления $+4$. При высоких температурах кремний и германий активно взаимодействуют с другими металлами, образуя силициды, германиды. Атомы германия и кремния могут замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя непрерывный ряд твердых растворов.

С **водородом** кремний и германий непосредственно не взаимодействуют, однако известны водородные соединения SiH_4 , GeH_4 , которые используются для получения чистых (для полупроводниковой техники) материалов.

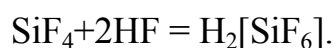
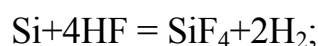
С **кислородом** активное взаимодействие происходит при температурах выше 600°C , продуктами реакций являются SiO_2 , GeO_2 , которые хорошо растворяются в HF , HCl и растворах щелочей. Эта особенность используется при составлении травителей



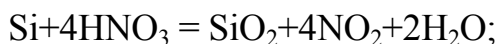
При взаимодействии с галогенами образуются галогениды, например SiCl_4 , SiHCl_3 , GeCl_4 — промежуточные соединения, которые используются для получения чистых полупроводников.

С **N_2 , В, С** кремний и германий при повышенных температурах образуют нитриды, бориды, карбиды, обладающие специфическими свойствами.

Ge и Si с водой и с растворами кислот при обычных условиях не взаимодействуют, плавиковая кислота (водный раствор HF) с трудом их растворяет



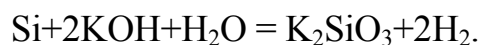
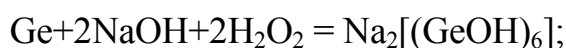
HNO_3 (разб.) медленно окисляет Ge и Si до образования оксидов



Смесь HF и HNO_3 активно действует на германий и кремний с образованием химических соединений $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$:



В отличие от кремния легко протекает травление германия в H_2O_2 . Германий устойчив к действию щелочей, однако растворение его облегчается в присутствии сильных окислителей (H_2O_2). Кремний, наоборот, легко растворяется в щелочах



В технологии изготовления полупроводниковых приборов особое внимание уделяется структуре кристаллов и состоянию их поверхности. С целью достижения требуемых электрофизических свойств кристаллы подвергаются химической обработке — **травлению**. Выбор состава травителя определяется задачами травления: очистка (удаление) поверхностного слоя (полирующий травитель) или исследование структуры (селективный травитель) и т.д.

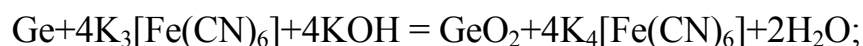
Основные компоненты травителей:

- окислитель, образующий на поверхности полупроводника оксидные пленки SiO_2 , GeO_2 (HNO_3 , FeCl_3 , H_2O , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.);
- комплексообразователь или растворитель продуктов окисления (плавиковая кислота — водный раствор HF, NaOH, KOH, органические кислоты);
- ингибиторы или активаторы процесса травления;
- растворитель для создания гомогенной среды (H_2O , безводная CH_3COOH , этиленгликоль и т.д.).

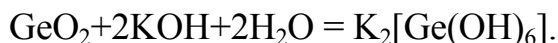
Например, полирующий травитель для германия содержит HNO_3 (конц.), HF, CH_3COOH ; для кремния: HNO_3 (конц.), HF, CH_3COOH , Br_2 или HNO_3 (конц.), HF. Селективный травитель для германия содержит $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KOH, H_2O ; для кремния — HF, CrO_3 , H_2O .

Рассмотрим реакции, протекающие при травлении германия в селективном травителе, по стадиям:

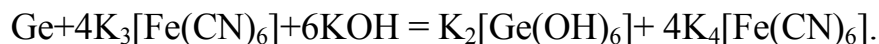
1) окисление германия



2) растворение GeO_2 с поверхности германия



Суммарное уравнение примет вид:



Индивидуальные задания

161. Охарактеризуйте электронное строение атомов p-металлов III группы. Нахождение их в природе, физические и химические свойства, применение в конструкционной технике.

162. Элементарные полупроводники и их классификация по периодической таблице. Особенности химической связи у элементарных полупроводников IV группы. Правило Юм-Розери.

163. Кремний, нахождение в природе. Физические и химические свойства, взаимодействие с элементарными окислителями O_2 , N_2 , C (приведите примеры реакций взаимодействия). Охарактеризуйте получаемые при этом соединения кремния и применение их в технике.

164. Общие физические и химические свойства металлов подгруппы ванадия. Напишите уравнения реакций взаимодействия их с элементарными и сложными окислителями (вода, кислоты, щелочи).

165. Металлические кристаллы. Основные типы кристаллических решеток (приведите их графическое изображение), координационные числа. Явление изо- и полиморфизма, поясните его на конкретных примерах.

166. Кремний, основные физические свойства, электронная формула и химическая связь. Напишите уравнения реакций взаимодействия кремния со сложными окислителями.

167. Металлы подгруппы титана. Физические и химические свойства (уравнения реакций взаимодействия). Применение этих металлов в конструкционной технике.

168. Классификация металлов по периодической таблице. s-, p-, d-металлы, их электронное строение. Химическая связь, типы кристаллических решеток. Применение в конструкционной технике.

169. Охарактеризуйте основные физические и химические свойства металлов подгруппы хрома. Приведите примеры реакций их взаимодействия с кислотами. Применение в конструкционной технике.

170. Германий, нахождение в природе. Основные физические и химические свойства. Взаимодействие с элементарными окислителями O_2 , N_2 , C (приведите уравнения реакций). Охарактеризуйте получаемые при этом соединения и применение их в технике.

171. Охарактеризуйте основные физические и химические свойства металлов подгруппы железа. Напишите уравнения реакций взаимодействия их с кислородом, водой и минеральными кислотами. Применение их в конструкционной технике.

172. Германий, основные физические свойства, электронная формула и химическая связь. Опишите характер взаимодействия германия с водой, кислотами и щелочами (приведите уравнения реакций).

173. Металлы подгруппы меди. Основные физические и химические свойства. Взаимодействие их с кислородом, водой и минеральными кислотами (приведите уравнения реакций). Применение их в конструкционной технике.

174. Углерод и его аллотропические модификации: алмаз, графит и т.д. Особенности структуры (кристаллических решеток). Физические и химические свойства. Применение графита и его модификаций в технике.

175. Элементарные полупроводники V группы периодической таблицы. Охарактеризуйте их физические и химические свойства и применение в полупроводниковой технике.

176. Сложные полупроводники и их классификация по периодической таблице. Соединения $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и применение их в полупроводниковой технике.

177. Химическая связь в сложных полупроводниках $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$. Правило Музера-Пирсона для бинарных и тройных полупроводниковых соединений.

178. Охарактеризуйте элементарные полупроводники VI группы периодической таблицы. Основные физические, химические свойства и применение их в полупроводниковой технике.

179. Химическое травление полупроводников. Полирующее и селективное травление. Основные травители для германия и кремния. Приведите уравнения химических реакций при травлении.

180. Способы получения металлов и сплавов. Легкие и тяжелые конструкционные металлы и их применение в технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 2000.
2. Курс общей химии / Под ред. Н.В. Коровина — М.: Высш. шк., 1981.
3. Фролов В.В. Химия. — М.: Высш. шк., 1986.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга — М.: Высш. шк., 1988.
5. Краткий курс физической химии. / Под ред. С.Н. Кондратьева — М.: Высш. шк., 1978.
6. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии. — М.: Высш. шк., 1983.
7. Угай Я.А. Неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1989.
8. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высш. шк., 1989.
9. Глинка Н.Л. Общая химия / Под ред. В.А. Рабиновича — Л.: Химия, 1983.
10. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. — М.: Высш. шк., 1983 – 1988.
11. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Лабораторный практикум по курсу «Химия» для студентов первого курса дневной, вечерней и заочной форм обучения. — Мн. БГУИР, 2001.
12. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методическое пособие к решению задач по курсу «Химия». Раздел «Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления». Для студентов заочного обучения. — Мн.: БГУИР, 2001.
13. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методическое пособие по курсу «Общая и физическая химия». Раздел «Физико-химический анализ. Диаграммы состояния бинарных систем». — Мн.: МРТИ, 1992.
14. Забелина А.А., Позняк А.А., Ясюкевич Л.В. Химическая термодинамика. Методические указания и индивидуальные задания по курсу «Химия» для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР. — Мн., 2003.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Термодинамические характеристики
некоторых простых и сложных веществ

| Вещество (состояние) | ΔH_{298}^0 , кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/моль·К | $C_{P,298}^0$, Дж/моль·К |
|---|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Ag (к) | 0,00 | 42,44 | 25,44 |
| Al (к) | 0,00 | 28,33 | 24,35 |
| AlF ₃ (к) | -1487,24 | 66,46 | 75,10 |
| Ag ₂ O (к) | -30,54 | 121,75 | 65,86 |
| Al ₂ O ₃ (к) | -1675,69 | 50,92 | 79,04 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ (к) | -3441,80 | 239,20 | 259,41 |
| As ₂ O ₃ (к) | -656,89 | 108,32 | 95,65 |
| As ₂ O ₅ (к) | -921,32 | 105,44 | 116,52 |
| Br ₂ (к) | 30,91 | 245,37 | 36,07 |
| BaO (к) | -553,54 | 70,29 | 46,99 |
| BaCO ₃ (к) | -1210,85 | 112,13 | 85,35 |
| C (алмаз) | 1,83 | 2,37 | 6,11 |
| C (графит) | 0,00 | 5,74 | 8,54 |
| CO (г) | -110,53 | 197,55 | 29,14 |
| CO ₂ (г) | -393,51 | 213,66 | 37,11 |
| Ca (к) | 0,00 | 41,63 | 26,36 |
| CaC ₂ (к) | -62,7 | 70,22 | 57,57 |
| CaCO ₃ (к) | -1206,83 | 91,7,00 | 83,47 |
| CaO (к) | -635,09 | 39,70 | 42,05 |
| Ca(OH) ₂ (к) | -985,12 | 83,39 | 87,49 |
| Cl ₂ (г) | 0,00 | 222,98 | 33,93 |
| Cl ₂ O (г) | 75,73 | 266,23 | 45,44 |
| Cu (к) | 0,00 | 33,14 | 24,43 |
| CuO (к) | -162,00 | 42,63 | 42,30 |
| Cu ₂ O (к) | -173,18 | 92,93 | 63,64 |
| Cr (к) | 0,00 | 23,64 | 23,35 |
| Cr ₂ O ₃ (к) | -1140,56 | 81,17 | 104,52 |
| CH ₃ OH (г) | 201,00 | 239,76 | 44,13 |
| CH ₃ OH (ж) | -238,57 | 126,69 | 81,60 |
| CH ₄ (г) | -74,85 | 186,27 | 35,71 |

Продолжение табл. 1

| Вещество (состояние) | ΔH_{298}^0 , кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/моль·К | $C_{P,298}^0$, Дж/моль·К |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| C ₂ H ₂ (г) | 226,17 | 200,97 | 43,93 |
| C ₂ H ₄ (г) | 52,30 | 219,45 | 43,56 |
| C ₂ H ₆ (г) | -84,78 | 229,65 | 52,64 |
| C ₂ H ₅ OH (ж) | -227,12 | 161,11 | 111,96 |
| C ₆ H ₆ (ж) | 49,07 | 173,38 | 135,14 |
| C ₆ H ₆ (г) | 82,98 | 269,38 | 81,67 |
| Fe (к) | 0,00 | 27,15 | 24,98 |
| FeO (к) | -264,85 | 60,75 | 49,92 |
| Fe ₂ O ₃ (к) | -822,16 | 87,45 | 103,75 |
| Fe ₃ O ₄ (к) | -1117,13 | 146,19 | 150,79 |
| FeS (к) | -95,40 | 67,36 | 50,54 |
| H ₂ (г) | 0,00 | 130,52 | 28,83 |
| HBr (г) | -36,38 | 198,58 | 29,14 |
| HCl (г) | -92,31 | 186,79 | 29,14 |
| HI (г) | 26,36 | 206,48 | 29,16 |
| H ₂ O (к) | -291,85 | 39,33 | ----- |
| H ₂ O (ж) | -285,83 | 69,95 | 75,30 |
| H ₂ O (г) | -241,81 | 188,72 | 33,61 |
| H ₂ S (г) | -20,60 | 205,70 | 33,44 |
| I ₂ (т) | 0,00 | 116,14 | 54,44 |
| I ₂ (г) | 62,43 | 206,60 | 36,90 |
| Mg (к) | 0,00 | 32,68 | 24,89 |
| MgCO ₃ (к) | -1095,85 | 65,10 | 76,11 |
| MgO (к) | -601,49 | 27,07 | 37,20 |
| N ₂ (г) | 0,00 | 191,50 | 29,12 |
| NH ₃ (г) | -45,94 | 192,66 | 35,10 |
| NO (г) | 91,26 | 210,64 | 29,85 |
| NO ₂ (г) | 34,19 | 240,06 | 36,66 |

Продолжение табл. 1

| Вещество (состояние) | ΔH_{298}^0 , кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/моль·К | $C_{P,298}^0$, Дж/моль·К |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| N ₂ O (г) | 82,01 | 219,33 | 68,62 |
| N ₂ O ₄ (г) | 11,11 | 304,35 | 79,16 |
| Na ₂ O (к) | -420,93 | 71,06 | 72,43 |
| NaOH (к) | -426,00 | 64,18 | 59,66 |
| O ₂ (г) | 0,00 | 205,04 | 29,37 |
| O ₃ (г) | 142,26 | 238,82 | 39,25 |
| P (белый) | 0,00 | 41,09 | 23,82 |
| PCl ₃ (г) | -287,02 | 311,71 | 71,84 |
| PCl ₅ (г) | -374,89 | 364,47 | 112,97 |
| P ₂ O ₅ (к) | -1546,6 | 135,85 | 204,8 |
| S (ромб.) | 0,38 | 32,55 | 23,64 |
| S (монокл.) | 0,00 | 31,92 | 22,68 |
| SO ₂ (г) | -296,90 | 248,07 | 39,87 |
| SO ₃ (г) | -395,85 | 256,69 | 50,09 |
| Si (к) | 0,00 | 18,83 | 19,99 |
| SiO ₂ (к) | -910,94 | 41,84 | 44,43 |
| Sn (к) | 0,00 | 51,55 | 26,99 |
| SnO (к) | -285,98 | 56,48 | 44,35 |
| SnO ₂ (к) | -580,74 | 52,30 | 52,59 |
| Ti | 0,00 | 30,63 | 25,02 |
| TiO ₂ (к) | -944,75 | 50,33 | 55,04 |
| TiCl ₄ (ж) | -804,16 | 252,40 | 145,20 |
| Zn (к) | 0,00 | 41,59 | 25,48 |
| ZnO (к) | -348,11 | 43,50 | 40,25 |
| ZnS (к) | -205,18 | 57,66 | 45,36 |

Стандартные электродные потенциалы металлов
в водных растворах при 298 К

| Электрод | Электродные реакции | φ_{298}^0 , В |
|------------------------------------|--|-----------------------|
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ +e \rightleftharpoons Li | -3,045 |
| K ⁺ /K | K ⁺ +e \rightleftharpoons K | -2,925 |
| Rb ⁺ /Rb | Rb ⁺ +e \rightleftharpoons Rb | -2,925 |
| Cs ⁺ /Cs | Cs ⁺ +e \rightleftharpoons Cs | -2,923 |
| Ca ²⁺ /Ca | Ca ²⁺ +2e \rightleftharpoons Ca | -2,866 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ +e \rightleftharpoons Na | -2,714 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ +2e \rightleftharpoons Mg | -2,363 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ +3e \rightleftharpoons Al | -1,662 |
| Mn ²⁺ /Mn | Mn ²⁺ +2e \rightleftharpoons Mn | -1,179 |
| Zn ²⁺ /Zn | Zn ²⁺ +2e \rightleftharpoons Zn | -0,763 |
| Cr ³⁺ /Cr | Cr ³⁺ +3e \rightleftharpoons Cr | -0,744 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ +2e \rightleftharpoons Fe | -0,440 |
| Cd ²⁺ /Cd | Cd ²⁺ +2e \rightleftharpoons Cd | -0,403 |
| Co ²⁺ /Co | Co ²⁺ +2e \rightleftharpoons Co | -0,277 |
| Ni ²⁺ /Ni | Ni ²⁺ +2e \rightleftharpoons Ni | -0,250 |
| Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ +2e \rightleftharpoons Sn | -0,136 |
| Pb ²⁺ /Pb | Pb ²⁺ +2e \rightleftharpoons Pb | -0,126 |
| H ⁺ / 1/2H ₂ | H ⁺ +e \rightleftharpoons H | 0,000 |
| Bi ³⁺ /Bi | Bi ³⁺ +3e \rightleftharpoons Bi | +0,21 |
| Cu ²⁺ /Cu | Cu ²⁺ +2e \rightleftharpoons Cu | +0,337 |
| Hg ²⁺ /Hg | Hg ²⁺ +2e \rightleftharpoons Hg | +0,788 |
| Ag ⁺ /Ag | Ag ⁺ +e \rightleftharpoons Ag | +0,799 |
| Hg ²⁺ /Hg | Hg ²⁺ +2e \rightleftharpoons Hg | +0,85 |
| Au ³⁺ /Au | Au ³⁺ +3e \rightleftharpoons Au | +1,498 |
| Au ⁺ /Au | Au ⁺ +e \rightleftharpoons Au | +1,69 |