

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

БОДНАРЬ И.В., ЗАБЕЛИНА И.А., МОЛОЧКО А.П.,
ПОЗНЯК А.А., СОЛОВЕЙ Н.П., ЯСЮКЕВИЧ Л.В.

ЛЕКЦИИ

по курсу Х И М И Я

Для студентов специальностей

- I-53 01 03 Автоматическое управление в технических системах
- I-53 01 02 Автоматизированные системы обработки информации
- I-40 03 01 Искусственный интеллект
- I-53 01 07 Информационные технологии и управление в технических системах
- I-40 02 02 Электронные вычислительные средства
- I-40 01 01 Программное обеспечение информационных технологий
- I-31 03 04 Информатика
- I-39 01 02 Радиоэлектронные системы
- I-39 01 03 Радиоинформатика
- I-45 01 01 Многоканальные системы телекоммуникаций
- I-54 01 02 Метрология, стандартизация и сертификация в информатике, радиоэлектронике и связи
- I-45 01 03 Сети телекоммуникаций
- I-39 01 01 Радиотехника
- I-40 02 01 Вычислительные машины, системы и сети

МИНСК 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Общие закономерности протекания физико-химических процессов	12
1.1. КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	12
1.1.1. Скорость физико-химических процессов.....	12
1.1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ	13
1.1.3. Зависимость скорости реакции от температуры.....	14
1.1.4. Зависимость скорости реакции от катализатора	17
1.1.5. Равновесие в физико-химических процессах. Принцип Ле Шателье	17
1.1.6. Основные понятия и определения химической термодинамики.....	19
1.1.7. Внутренняя энергия, теплота, работа. Первый закон термодинамики, энтальпия	22
1.1.8. Термохимия. Расчет энергетических эффектов химических процессов	25
1.1.9. Энтропия. Второй закон термодинамики	30
1.1.10. Направленность самопроизвольных процессов. Свободная энергия Гиббса.....	34
1.2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	39
1.2.1. Общая характеристика растворов электролитов. Способы выражения концентрации	39
1.2.2. Электролитическая диссоциация	40
1.2.3. Сильные и слабые электролиты	41
1.2.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	44
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ	46
2.1. Электродные потенциалы.....	46
2.2. Гальванические элементы	49
2.3. Процессы электролиза.....	53
2.3.1. Катодные процессы	54
2.3.2. Анодные процессы	55
2.4. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии	56
2.5. Практическое применение электрохимических систем.....	61
2.5.1. Химические источники тока.....	61
2.5.2. Применение электролиза в технике	66
2.5.3. Электрохимические преобразователи информации	67

ВВЕДЕНИЕ

Роль химии в развитии современной техники

Химия — является одной из фундаментальных естественных наук, знание которой необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любой специальности.

В практической жизни человека химия играет исключительно важную роль. Нет ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Особенно велика ее роль в развитии микроэлектроники, электро- и радиотехники, автоматики и телемеханики, вычислительной техники, космической техники, систем связи, технологии производства радиоэлектронных и электронно-вычислительных систем. Интересы этих отраслей требуют от химической науки новых конструкционных материалов, высококачественных диэлектриков, прецизионных сплавов, сверхтвердых, сверхчистых, сверхпроводящих материалов с комплексом определенных порой уникальных физико-химических и электрофизических свойств, которыми не обладают природные вещества.

Для современного развития РЭС и ВТ характерна непрерывная смена поколений РЭС и ЭВС, которая требует совершенствования существующих и создания принципиально новых технологических методов, более совершенных устройств, в основе которых лежат физико-химические процессы и закономерности, трудности выявления которых, наряду с другими, связаны с недостаточным уровнем знаний о степени их влияния на качество выпускаемых приборов. В то же время стабильность характеристик приборов и их качество зависят не только от правильного выбора материалов и их термодинамической совместимости, но от характера взаимодействия их с окружающей средой, природы физико-химических явлений и процессов протекающих на их поверхности.

Для решения указанных выше проблем современный инженер должен обладать фундаментальными знаниями в области химии, позволяющими ему самостоятельно ориентироваться и разобраться в специальных вопросах, а также, используя новейшие достижения в области смежных наук, грамотно ставить перед другими специалистами определенные технические задачи.

Интенсификация производственной деятельности выдвигает ряд проблем, связанных и с охраной окружающей среды, с соблюдением экологических требований, решение которых невозможно без понимания химических законов и процессов.

Предлагаемый курс лекций содержит сведения об основных кинетических и термодинамических закономерностях протекания физико-химических процессов; электрохимических процессах и устройствах, их практическом применении; о коррозии металлов и методах защиты от коррозии.

Основные химические понятия и определения

Химия – наука о веществах и их превращениях, сопровождающихся изменением их физических и химических свойств.

Процесс превращения одних веществ в другие называется химической реакцией. При химическом взаимодействии происходит обмен атомами между взаимодействующими веществами, перераспределение электронов между атомами, разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. При этом химическая природа атомов остаётся неизменной. В результате реакций возникают новые вещества с новыми химическими свойствами.

Теоретическую основу современной химии составляет атомно-молекулярное учение. Объектом изучения в химии являются простые и сложные вещества, состоящие из химических элементов. Химическим элементом называют вид атомов с одинаковым зарядом ядер. Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняются все его химические свойства.

В зависимости от природы частиц, из которых построено вещество, различают вещества с молекулярной и немолекулярной структурой. Практически все органические вещества состоят из молекул. Среди неорганических соединений молекулярное строение имеют примерно 5%. Молекула – наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и обладающая его основными свойствами.

При обычных условиях вещества с молекулярной структурой могут находиться в твёрдом, жидком или газообразном состоянии. Вещества с немолекулярной структурой находятся только в твёрдом состоянии в форме кристаллов. Носителями их химических свойств являются комбинации атомов или ионов, которые образуют данное вещество.

Символическая запись простейшего химического соотношения, в котором атомы элементов образуют химическое соединение, называется формулой. Формула выражает качественный и количественный состав вещества.

Массы атомов химических элементов составляют от $1,67 \cdot 10^{-27}$ до $4,27 \cdot 10^{-25}$ кг. В химии пользуются не их абсолютными, а относительными значениями. Относительной массой химического элемента (A_r) называется

отношение массы его атома к $\frac{1}{12}$ массы атома изотопа углерода ^{12}C , которая принята за атомную единицу массы (а.е.м.). Относительная молекулярная масса (M_r) вещества показывает во сколько раз масса 1

молекулы вещества больше $\frac{1}{12}$ массы атома изотопа ^{12}C . M_r – это масса молекулы вещества, выражённая в атомных единицах массы. Молекулярная масса химического соединения равна сумме атомных масс всех атомов, составляющих молекулу.

Наряду с массой в химии используется также понятие «количество вещества». Единицей измерения количества вещества является моль. Моль – это количество вещества, содержащее столько структурных еди-

ниц (атомов, молекул, ионов, электронов...), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Число атомов N_A в 12 г углерода можно определить, зная массу атома углерода ($1,993 \cdot 10^{-23}$ а):

$$N_A = \frac{12 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{1,993 \cdot 10^{-23} \text{Г}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}.$$

Эта величина называется постоянной Авогадро и равна числу структурных единиц в 1 моль любого вещества. Масса 1 моля вещества называется молярной (мольной) массой и измеряется в $\frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$.

При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым он относится: «моль молекул», «моль атомов» или моль других частиц.

Численное значение молярной (мольной) массы ($\frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$) совпадает относительной атомной или молекулярной массой данного вещества (в а.е.м.). Например, относительная атомная масса Н равна 1 а.е.м., а молекулярная масса атомов Н равна $1 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$. Относительная атомная масса

О равна 16 а.е.м., а молекулярная масса атомов О равна $16 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$.

Согласно закону Авогадро одно и то же число молекул любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объём. Так как по определению 1 моль вещества (в т.г.в газообразном состоянии) содержит одинаковое число частиц (молекул), то 1 моль различных газов занимает один и тот же объём. При нормальных условиях (101,352 кПа и 0°C) молярный объём любого газа равен 22,4 л.

Раздел химии, изучающий количественные (массовые, объёмные) соотношения между реагирующими веществами называется стехиометрией. Расчёты таких соотношений между элементами в соединениях и между веществами в уравнениях химических реакций называются стехиометрическими расчётами. Коэффициенты в уравнениях реакций, отражающие условия материального баланса между веществами при их взаимодействии, называются стехиометрическими.

Соотношения между массами элементов в образуемых ими соединениях устанавливаются с помощью основных количественных законов химии, получивших название законов стехиометрии.

Стехиометрией называется совокупность расчетов с использованием химических формул и уравнений химических реакций. Коэффициенты, стоящие в уравнениях, отражающих условия материального баланса, называются стехиометрическими коэффициентами.

Основные законы химии

Закон сохранения массы и энергии. Одним из первых и основных законов химии, сформулированных и экспериментально обоснованных

М.В. Ломоносовым (1756 – 1759 гг.), является закон сохранения массы вещества: **Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции.**

А.В. Лавуазье — французский ученый, изучая процессы горения и состав различных веществ, подтвердил открытый Ломоносовым закон сохранения массы. При этом он пришел еще к одному очень важному выводу: при химических реакциях остается постоянной не только общая масса, но и масса каждого из элементов, входящих в состав веществ. Следовательно, при химических реакциях элементы не превращаются друг в друга.

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела (m) и его энергией (E) существует связь, выражаемая соотношением $E = mc^2$, где c — скорость света в вакууме, равная 300000 км/с. По этому закону, если в теле или в системе возникает изменение энергии ΔE , то в том же теле происходит эквивалентное изменение массы $\Delta m = \Delta E / c^2$.

Закон сохранения массы полностью справедлив только для химических реакций, сопровождающихся небольшим выделением энергии. Если же процессы протекают с выделением значительной энергии (ядерные реакции), то этот закон соблюдается неточно и требует дополнения, т.е. в этом случае необходимо пользоваться законом сохранения массы и энергии вещества.

В общем виде этот закон формулируется следующим образом: **суммарные массы и энергия веществ, вступивших в реакцию, всегда равны суммарной массе и энергии продуктов реакции.**

Закон постоянства состава. Вторым по значимости законом является закон постоянства состава, сформулированный Прустом (французский ученый, 1801 – 1808 гг.). **Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав.**

Например, H_2O (вода). Каким бы способом не была она получена: при горении ли водорода, либо разложением $Ca(OH)_2$ — отношение массы водорода к массе кислорода всегда остается равным 1:8.

Этот закон утверждался в результате семилетней полемической борьбы Пруста и Бертолле. Последний утверждал, что состав соединения зависит от условий его получения. В 1912 – 1913 гг. академик Н.С. Курнаков показал, что справедливы взгляды и Пруста, и Бертолле, т.е. существуют как соединения постоянного состава (дальтонида), так и переменного состава (бертолида).

Закону постоянства состава подчиняются только соединения с молекулярной структурой (газы), легкоплавкие твердые тела (лед, тв. CO_2 , органические соединения — сахар, нафталин и др.).

Соединения, имеющие атомную или ионную структуру, имеют переменный состав и не подчиняются закону постоянства состава.

Закон кратных отношений. Опыты показали, что некоторые элементы, взаимодействуя между собой, могут образовывать несколько различных соединений

	Соединение				
	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
На 1г N_2 приходится O_2	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85

что соответствует отношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

В 1803 г. английским ученым Д. Дальтоном был сформулирован закон кратных отношений:

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой, как простые целые числа.

Из закона кратных отношений стало ясно, что наименьшая масса элемента, вступающего в химическую реакцию — это атом, а в молекулу соединения может входить только целое число атомов. Закон кратных отношений также как и закон постоянства состава справедлив только для соединений с молекулярным строением. При этом Дальтон принял, что все атомы каждого химического элемента одинаковы и обладают строго определенной массой. За единицу атомной массы принята $1/12$ массы атома самого легкого изотопа углерода ^{12}C .

Итак, атомная масса — это число, которое показывает, во сколько раз масса одного атома больше $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C , выраженная в условных единицах.

Молекулярная масса — это число, которое показывает во сколько раз масса 1 молекулы больше $1/12$ массы изотопа ^{12}C , выраженная в условных единицах.

Соответственно можно вывести определение молекулярной массы соединений. Молекулярная масса соединений равна сумме атомных масс всех атомов, составляющих молекулу.

Наряду с массами и объемом в химии пользуются также единицей количества вещества, которая называется **молем**. **Моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .** В настоящее время число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества, определено достаточно точно и составляет число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$). Масса 1 моля вещества называется **мольной (молярной) массой** и выражается в г/моль.

Следует различать 1 моль атомов H, 1 моль молекул H_2 . Молекулярная масса атомов водорода равна 1 а.е.м., а мольная масса 1 моля атомов H равна 1 г/моль.

Молекулярная масса молекулы H_2 равна 2 а.е.м., а мольная масса молекулы H_2 равна 2 г/моль.

Молекулярная масса молекулы O_2 равна 32 а.е.м., а мольная — 32 г/моль.

Закон эквивалентов. Одновременно с законом кратных отношений был окончательно сформулирован в результате работ Рихтера, Дальтона, Воластона закон эквивалентов (1804 — 1814 г.г.):

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов:

Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}. \quad (1.1)$$

где m_1 , m_2 и \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 — массы и эквивалентные массы реагирующих веществ.

Эквивалентом (Э) химического элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или $\frac{1}{2}$ молей атомов кислорода. Эквивалент выражается в молях или г/моль. Эквивалент, выраженный в г/моль называется **эквивалентной массой** (масса 1 эквивалента).

Так, водород в своих соединениях, как правило, одновалентен и его эквивалент равен 1 моль атомов Н или $\frac{1}{2}$ моля молекулы H_2 , а эквивалентная масса равна 1 г/моль.

Кислород двухвалентен, его эквивалент равен $\frac{1}{2}$ моля атомов О или $\frac{1}{4}$ моля молекулы O_2 , а эквивалентная масса равна 8 г/моль.

Химический эквивалент элемента можно вычислить исходя из мольной массы его атомов (M) и валентности (B):

$$\mathcal{E} = \frac{M}{B}. \quad (1.2)$$

$$\mathcal{E}_{Al} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль} \text{ или } 1/3 \text{ моля атомов Al.}$$

Из соотношения (1.2) следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентов. Так, например, в соединении CuO $\mathcal{E}_{Cu} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль}$ или $\frac{1}{2}$ моль атомов Cu , а в соединении Cu_2O $\mathcal{E}_{Cu} = \frac{64}{1} = 64 \text{ г/моль}$ или 1 моль атомов Cu .

Понятия «эквивалент» и «эквивалентная масса» распространяются и на сложные соединения: оксиды, кислоты, основания, соли.

Эквивалент оксида определяется из соотношения

$$\mathcal{E} = \frac{M}{V \cdot n}. \quad (1.3)$$

где M — молярная масса оксида, V — валентность элемента (или кислорода), n — число атомов этого элемента (или кислорода) в соединении.

Эквивалент оксида можно рассчитать исходя из суммы эквивалентов элемента его образующего и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{окс}} = \mathcal{E}_{\text{эл}} + 8. \quad (1.4)$$

Например: $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}}} = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ г/моль}$

или $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}} + 8 = \frac{27}{3} + 8 = 17 \text{ г/моль}$

Эквивалент кислоты (основания) равен молярной массе, деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Эквивалент соли равен частному от деления молярной массы соли на произведение валентности металла и числа его атомов в молекуле.

Выражения для расчета эквивалентов кислоты, основания, соли имеют вид

$$\mathcal{E}_{\text{к-ты}} = \frac{M_{\text{к-ты}}}{n_{\text{H}^+}}, \quad \mathcal{E}_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{\text{OH}^-}}, \quad \mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}}, \quad (1.5)$$

где $M_{\text{к-ты}}$; $M_{\text{осн}}$; $M_{\text{соли}}$ — молярные массы соответственно кислоты, основания, соли;

n_{H^+} — число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл;

n_{OH^-} — число вступающих в реакцию гидроксильных групп; V_{Me} — валентность металла;

n_{Me} — число атомов металла в молекуле соли.

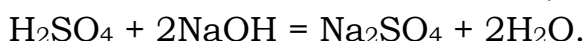
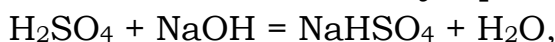
Эквивалент основания можно представить как сумму эквивалентов металла и гидроксильной группы; эквивалент кислоты (соли) — как сумму эквивалентов водорода (металла) и кислотного остатка. Эквивалент кислотного остатка рассчитывается делением молярной массы на его заряд.

Например: $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$ или

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{H}^+} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 + \frac{96}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} &= \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль} \quad \text{или} \\ \mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} &= \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} + \mathcal{E}_{\text{OH}^-} = \frac{40}{2} + \frac{17}{1} = 37 \text{ г/моль}; \\ \mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{B_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль} \quad \text{или} \\ \mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{27}{3} + \frac{96}{2} = 57 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Эквиваленты сложных веществ могут иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию обмена они вступают:



Эквивалент H_2SO_4 в первой реакции равен 98 г/моль, во второй — 49 г/моль.

Если одно из реагирующих веществ или оба находятся в газообразном состоянии, закон эквивалентов записывается в виде:

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}}{V_{\mathcal{E}_2}}, \quad (1.6)$$

где V_1, V_2 — объемы взаимодействующих газообразных веществ при н.у.;

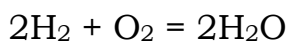
$V_{\mathcal{E}_1}, V_{\mathcal{E}_2}$ — эквивалентные объемы этих веществ при н.у., т.е. объемы, занимаемые одним эквивалентом этих веществ.

Эквивалентный объем водорода рассчитывается исходя из мольного объема, равного для любого газа при н.у. 22,4 л. Так как эквивалентная масса водорода (1 г/моль) в 2 раза меньше мольной (2 г/моль), то в 1 моле молекулы H_2 содержится 2 эквивалента, следовательно, эквивалентный объем водорода равен $22,4 : 2 = 11,2$ л. Эквивалентная масса кислорода (8 г/моль) в 4 раза меньше мольной (32 г/моль), то в 1 моле молекулы O_2 содержится 4 эквивалента, эквивалентный объем кислорода равен $22,4 : 4 = 5,6$ л.

Эквиваленты веществ обычно устанавливают по данным анализа соединений химическим (метод прямого определения, метод вытеснения водорода, аналитический метод) или электрохимическим путем.

Закон объемных отношений. Для реакций между газообразными веществами действует не только закон эквивалентов, но и закон объемных отношений Гей-Люссака (1805 г.):

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу как небольшие целые числа



Из 2 объемов H_2 и 1 объема O_2 получаются 2 объема H_2O .

Закон объемных отношений справедлив только для идеальных газов. Идеальным называется такое состояние, когда можно пренебречь меж-

молекулярным взаимодействием и собственным объемом молекулы.

Закон Авогадро. В 1811 г. итальянский физик Авогадро сформулировал закон, согласно которому **равные объемы газов при одинаковой температуре и давлении, содержат одинаковое число молекул.**

Согласно закону Авогадро, одно и то же число молекул любого газа при одинаковых условиях, занимают один и тот же объем. И, с другой стороны, моль любого газа (по определению) содержит одинаковое число частиц. Следовательно, 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.

Нетрудно рассчитать какой объем занимает 1 моль газа при нормальных условиях (760 мм. рт. ст. или 101,325 кПа и 0°C).

Экспериментально установлено: что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно объем, занимаемый 1 молем кислорода (32 г) составит $32 : 1,43 = 22,4$ л.

Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

Периодическим законом можно пользоваться для определения физико-химических свойств соединений, основанных на сопоставлении известных величин, для решения задач синтеза веществ с заданными свойствами; разработке новых материалов, в частности, полупроводниковых, и т.д.

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1.1.1. Скорость физико-химических процессов

Раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов, называется **химической кинетикой**. Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, позволяет управлять им, осуществлять математическое моделирование, решать задачи по его оптимизации и автоматизации.

В химической кинетике различают **гомогенные и гетерогенные процессы**. **Гомогенные процессы** протекают во всем объеме, и реагирующие вещества находятся в одной фазе. В этом случае молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. **Гетерогенные процессы** протекают на границе раздела фаз. Они широко применяются в приборостроении: окисление и травление металлов и полупроводников, получение защитных покрытий и т.д.

В основе физико-химических процессов лежит химическое превращение одних веществ в другие, т.е. химическая реакция. Следовательно, такие физико-химические взаимодействия можно характеризовать скоростью.

Скоростью физико-химического процесса называется изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства. Реакционным пространством в гомогенной системе служит объем сосуда, в котором происходит взаимодействие, в гетерогенной — поверхность раздела фаз.

Выражение для средней скорости гомогенного процесса имеет вид

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}, \quad (4.1)$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$;

n_1 и n_2 — количество молей изменяющегося в реакции вещества в моменты времени τ_1 и τ_2 ;

V — объем реакционного пространства, л.

Скорость физико-химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак “±”. Измеряется скорость в моль/л·с.

Количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему (n/V), есть мольная концентрация (c). Поэтому **скорость гомогенной реакции** можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Если в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрация реагирующего вещества была соответственно c_1 и c_2 , то

отношение

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (4.2)$$

выражает среднюю скорость гомогенного процесса.

Реакции в гетерогенных системах, как правило, отличаются сложностью и протекают по стадиям:

1. процесс переноса исходных веществ к поверхности раздела фаз;
2. адсорбция исходных веществ на границе раздела фаз;
3. непосредственно сама химическая реакция;
4. десорбция продуктов реакции;
5. отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Ввиду того, что эти стадии протекают последовательно, скорость процесса определяется самой медленной стадией (лимитирующей). Выражение для средней скорости гетерогенного процесса имеет вид:

$$v_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau}, \quad (4.3)$$

где S — площадь межфазной поверхности.

Измеряется скорость гетерогенной реакции моль/м²·с.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газов), присутствия в системе катализаторов, от поверхности взаимодействия реагирующих веществ (в случае гетерогенной реакции) и т.д.

1.1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Необходимым условием осуществления химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц. Столкновение их в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходит тем чаще, чем больше этих частиц. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. И эта зависимость выражается основным законом химической кинетики — **законом действующих масс: скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$v_{\text{гом}} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (4.4)$$

где $v_{\text{гом}}$ — скорость реакции;

k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции;

C_A и C_B — концентрации реагирующих веществ, моль/л;

a, b — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Физический смысл константы скорости (k): она показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л.

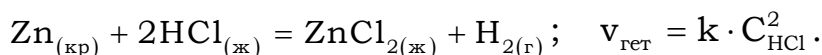
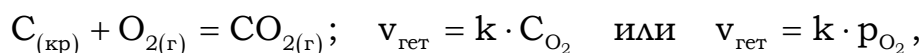
$$k = v \quad C_A = C_B = 1 \text{ моль/л.} \quad (4.5)$$

Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления.

$$v_{\text{гом}} = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b. \quad (4.6)$$

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений, если вещества находятся в газообразной фазе.

В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно постоянны и входят в константу скорости.



Так как гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, то чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкновения взаимодействующих частиц, находящихся в разных фазах, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив только для наиболее простых реакций, протекающих в газах или разбавленных растворах. Для сложных гомогенных реакций, представляющих совокупность параллельно или последовательно протекающих процессов, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. В гетерогенных процессах закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является непосредственно химическая реакция.

1.1.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые 10°C скорость химической реакции возрастает примерно в 2 – 4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad (4.7)$$

где v_{t_1} и v_{t_2} — скорости реакции соответственно при t_1 и t_2 температурах;

γ — **температурный коэффициент скорости** (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на 10°C .

Численное значение γ зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Учитывая, что при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости k выражение (4.7) можно представить в виде

$$k_{t_2} = k_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad (4.8)$$

где k_{t_2} , k_{t_1} — константы скоростей реакций при температурах t_1 и t_2 .

Из уравнений (4.7), (4.8) следует, что температурный коэффициент скорости реакции при разнице $t_2 - t_1 = 10^\circ\text{C}$ равен

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma, \quad (4.9)$$

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа молекул, обладающих избыточной энергией. Для того, чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы необходимо вначале разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это необходимо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся частицы будут обладать такой энергией, что столкновение их может привести к перестройке атомов и к образованию молекул нового вещества.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным, называется **энергией активации** (E_a), а частицы, обладающей такой энергией, называются **активными**. С повышением температуры возрастает доля активных частиц.

На рис. 1.1 представлено графически изменение энергий реагирующих веществ в ходе реакции.

Энергия E_1 характеризует исходные вещества, E_2 — продукты реакции. В ходе реакции энергия возрастает до значений E (точка К), а затем уменьшается до значения E_2 . Разница энергий $E - E_1$ — **энергетический барьер**, который должны преодолеть частицы, чтобы соударения были эффективными или по другому **энергия активации** (E_a). Для прямой реакции она равна разности $E - E_1$, для обратной $E - E_2$.

На представленной схеме средняя энергия (E_2) продуктов реакции

меньше энергии (E_1) исходных веществ, следовательно реакция протекает с выделением теплоты (экзотермическая реакция, $\Delta H < 0$). Средняя энергия продуктов реакции E_2 может быть больше средней энергии E_1 исходных веществ, тогда реакция протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$, эндотермическая реакция).

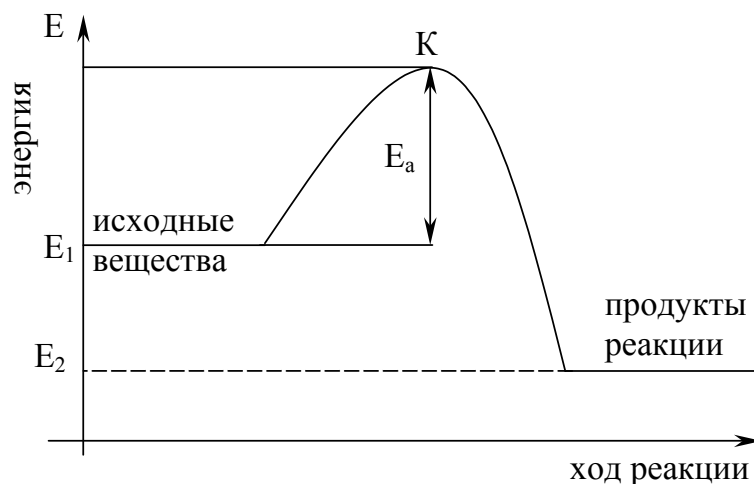


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (4.10)$$

где k — константа скорости;

E_a — энергия активации, кДж/моль;

R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль · К;

T — абсолютная температура, К;

e — основание натурального логарифма;

A — предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции).

$$A = Z \cdot P, \quad (4.11)$$

где Z — число соударений;

P — стерический множитель, учитывающий ориентацию частиц в реакционном пространстве. Численное значение P находится в пределах $10^{-9} - 1$.

Зная k_{T_1} и k_{T_2} , можно вычислить E_a из соотношения

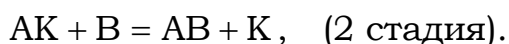
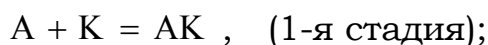
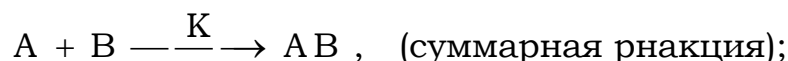
$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}. \quad (4.12)$$

Таким образом энергия активации (E_a) является одним из основных параметров, характеризующих зависимость скорости реакции от температуры. Численное значение E_a зависит от природы реагирующих веществ и от катализатора. Она необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ. **Чем больше значение E_a , тем меньше скорость химической реакции.**

1.1.4. Зависимость скорости реакции от катализатора

Одним из наиболее распространенных в практике способов изменения скорости процессов является **катализ**. Каталитическими называются реакции, протекающие с участием катализаторов — веществ, которые, участвуя в реакции и влияя на её скорость, сами к концу её остаются химически неизменными. Это специфические вещества, которые могут как ускорять реакцию (тогда они являются катализаторами), так и замедлять её (в этом случае они называются ингибиторами).

Основным положением теории каталитических реакций является представление об образовании промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами с последующим распадом этих соединений и регенерацией катализатора. Схематически этот процесс можно представить:



Химическое взаимодействие катализатора с исходными веществами сопровождается изменением энергии активации E_a . В присутствии активатора скорость реакции увеличивается, т.к. E_a уменьшается, в присутствии ингибитора (замедлителя) скорость реакции уменьшается, т.к. E_a увеличивается. Влияние катализатора на скорость реакции представлено на рис. 1.2.

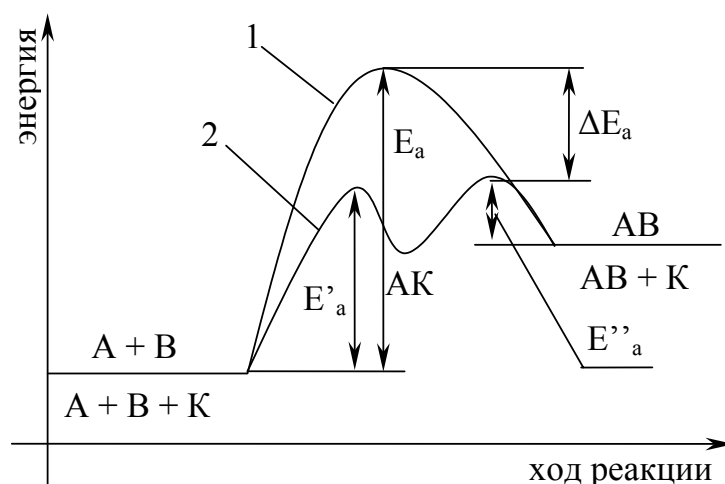


Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма влияния катализатора на скорость реакции: 1 — изменение энергии реакции в отсутствие катализатора, 2 — изменение энергии реакции в присутствии катализатора

1.1.5. Равновесие в физико-химических процессах.

Принцип Ле Шателье

По принципу обратимости все физико-химические процессы можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении.

Состояние процесса, при котором скорости прямой и обратной реак-

ции равны, называется **химическим равновесием**

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \quad (4.13)$$

Численно химическое равновесие характеризуется величиной константы равновесия. В общем случае для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ имеем:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \quad v_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d; \quad v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}};$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.15)$$

где K_C — константа равновесия;

C_C, C_D, C_A, C_B — равновесные концентрации веществ, моль/л.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (4.16)$$

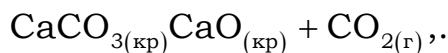
С учетом того, что в газовых системах $P = CRT$,

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (4.17)$$

где $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$ — изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.

В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы) $K_p = K_C$ ($\Delta n = 0$).

В гетерогенных системах в выражения константы равновесия (4.15, 4.16) входят только концентрации жидких и газообразных веществ или парциальные давления (для газов). Например, для равновесной системы



$$K_C = C_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Физический смысл K_C (K_p): константа равновесия определяет предел (глубину) протекания процесса в выбранном направлении, показывая, какие вещества (исходные или продукты реакции) преобладают в равновесной системе. Если $K > 1$, равновесие смещено вправо, т. е. в равновесной системе преобладают продукты реакции, и наоборот, при $K < 1$ — равновесие смещено влево, преобладают исходные вещества.

Численное значение K_C (K_P) зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентраций (парциальных давлений) и присутствия катализатора.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары (для $P, T = \text{const}$).

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \text{ — уравнение изобары,} \quad (4.18)$$

С повышением температуры константа равновесия увеличивается в эндотермических реакциях и уменьшается в экзотермических реакциях.

Зная константу равновесия при температурах T_1 и T_2 можно рассчитать величину теплового эффекта, при $P = \text{const}$.

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.20)$$

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: **концентрации, температуре, давлении**. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменении условий определяется **принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие**.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции и наоборот.

При повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления, т. е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса ($\Delta H > 0$), а понижение — в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$). Так, в экзотермической реакции $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H < 0$ повышение температуры способствует обратному процессу разложения H_2O , идущему с поглощением теплоты, т. е. равновесие сместится в сторону исходных веществ. В эндотермической реакции $2\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}$, $\Delta H > 0$ повышение температуры способствует процессу образования NO , т. е. равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

1.1.6. Основные понятия и определения химической термодинамики

Объектом изучения термодинамики является система.

Термодинамической системой называют тело или совокупность

взаимодействующих тел, реально или мысленно выделенные в пространстве и способные обмениваться с окружающей средой или между собой энергией и (или) веществом.

В зависимости от характера обмена с окружающей средой различают три типа систем (табл. 1.1).

Разновидностью изолированной системы является адиабатически изолированная система, которая не имеет только теплообмена с внешней средой.

Часть системы, однородная во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью, называется **фазой**.

В зависимости от числа фаз различают **гомогенные** системы, состоящие из одной фазы, и **гетерогенные** — из двух или нескольких фаз.

Совокупность физических и химических свойств, характеризующих данную систему, называется **состоянием системы**.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется **термодинамическими параметрами**, которые можно разделить на две группы:

- **экстенсивные**, пропорциональные количеству вещества или массе системы (объем, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др.);
- **интенсивные**, не зависящие от массы, а определяемые только природой системы (температура, давление, концентрация и удельные величины — молярная теплоемкость, молярный объем и др.).

Экстенсивное свойство становится интенсивным, если его отнести к единице количества вещества. Так, масса и объем экстенсивны, но плотность и удельный объем — интенсивные свойства вещества или системы.

Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом**. Если при протекании процесса наблюдается изменение химического состава системы, то процесс называют **химической реакцией**.

Термодинамические параметры, изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса, называются **функциями состояния**. Функции состояния являются экстенсивными свойствами, поэтому их значения обычно относят к единице количества вещества. Параметры, значения которых зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, называются **функциями процесса**.

В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое различают следующие процессы:

- **изотермические**, проте-

Таблица 1.1

Классификация термодинамических систем по характеру обмена с окружающей средой

Тип системы	Обмен энергией	Обмен веществом
Открытая	Есть	Есть
Закрытая	Есть	Нет
Изолированная	Нет	Нет

кающие при постоянной температуре ($T = \text{const}$);

- **изобарические (изобарные)** — при постоянном давлении ($P = \text{const}$);
- **изохорические (изохорные)** — при постоянном объеме ($V = \text{const}$);
- **адиабатические** — при отсутствии теплообмена с окружающей средой ($Q = \text{const}$).

Процессы, которые совершаются в системе без затраты энергии извне, называются **самопроизвольными**. Примерами таких процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, растворение соли в воде, смешение двух газов, окислительно-восстановительные реакции в химических источниках тока и др. Процессы, требующие для своего протекания затрат энергии извне, называются **несамопроизвольными**. Например, переход теплоты от холодного тела к горячему, переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации, выделение продуктов реакции при электролизе за счет затраты электрической энергии и др.

В результате самопроизвольного процесса система переходит в такое состояние, когда ее свойства больше изменяться не будут, т. е. в системе устанавливается равновесие. Из равновесного состояния система без вмешательства извне выйти не может. Таким образом, **равновесным** называется такое состояние системы, при котором термодинамические параметры во всех ее точках постоянны и не изменяются самопроизвольно, а энергия системы минимальна.

Различают **необратимые** и **обратимые** процессы. **Необратимыми** называются процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. При таких процессах систему можно вернуть к начальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения (например, изменится энергия тел окружающей среды). **Обратимыми** называются процессы, после которых можно вернуть систему в прежнее состояние. В обратимом процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке. Необратимость и обратимость процесса определяются условиями, способом его проведения. Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести, взорвав смесь искрой. Но эта реакция будет обратимой, если проводить ее в обратимо работающем гальваническом элементе.

Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Однако использование понятия обратимого процесса позволяет решать ряд важных практических задач. Работа, совершаемая при обратимом процессе, наибольшая, она называется максимальной работой. Чем ближе система к равновесию, тем большую работу можно получить. Сравнивая реальный процесс с обратимым, можно судить о его эффективности в прямом и обратном направлениях. Кроме того, выбирая границы системы так, чтобы не было больших перепадов температур, давлений и концентраций, реальный процесс (например, химическую реакцию) можно представить протекающим бесконечно медленно и обратимо. Это

позволяет рассчитать изменения термодинамических свойств системы.

1.1.7. Внутренняя энергия, теплота, работа. Первый закон термодинамики, энтальпия

В общем случае полная энергия системы есть сумма кинетической энергии движущейся системы, потенциальной энергии, обусловленной взаимодействием системы с силовыми полями, и внутренней энергии. При изучении химических процессов с точки зрения термодинамики обычно ограничиваются системами, находящимися в относительном покое, и пренебрегают действием на них силовых полей. Тогда полная энергия термодинамической системы примерно равна ее внутренней энергии ($E \approx U$).

Внутренней энергией (U) системы называется сумма кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и от параметров состояния системы. С увеличением массы системы пропорционально ей возрастает и внутренняя энергия, так как она является экстенсивным свойством системы. При термодинамических расчетах внутреннюю энергию относят к 1 моль вещества и выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Однако можно с достаточной точностью определить изменение внутренней энергии (ΔU) при переходе системы из одного состояния в другое: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_1 и U_2 — внутренняя энергия системы в начальном и конечном состояниях соответственно. Величина ΔU считается положительной, если внутренняя энергия системы при протекании в ней процесса возрастает, и отрицательной, если убывает.

Таким образом, внутренняя энергия является функцией состояния. Это положение следует из закона сохранения энергии, согласно которому энергия не исчезает и не возникает вновь из ничего при протекании процесса, а лишь может переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях. Из закона, в частности, следует, что в изолированной системе внутренняя энергия остается постоянной ($U = \text{const}$) независимо от того, протекает ли в ней какой-либо процесс или нет.

В неизолированной системе любой физико-химический процесс сопровождается энергетическим эффектом, при котором система может обмениваться с внешней средой или с другими системами энергией в форме **теплоты (Q)** и **работы (A)**.

Теплотой называется неупорядоченная форма передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул. Переноса вещества при этом не происходит. Мера переданной таким образом энергии есть **количество теплоты**.

Работа является мерой упорядоченной формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил.

В химической термодинамике поглощаемая системой теплота считается положительной, а выделяемая — отрицательной; работа считается положительной, если она совершается системой против внешних сил, и отрицательной, если она производится внешними силами над системой. Таким образом, внутренняя энергия системы будет увеличиваться при поглощении теплоты и работе внешних сил и уменьшаться при выделении теплоты и совершении системой работы.

Теплоту и работу выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния системы. В общем случае их величины зависят от способа перехода системы из одного состояния в другое, т. е. теплота и работа — функции процесса.

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается **первым законом термодинамики**: теплота, подведенная к системе (Q), расходуется на увеличение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение системой работы (A):

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) — математическое выражение первого закона термодинамики.

В общем случае работа (A) может быть суммой:

$$A = P \Delta V + A'_{\max}, \quad (1.8)$$

где P — внешнее давление;

ΔV — изменение объема системы при переходе из состояния 1 в состояние 2 ($\Delta V = V_2 - V_1$); для химических взаимодействий: V_1 — объем исходных веществ, V_2 — объем продуктов реакции;

A'_{\max} — все виды работы, кроме работы расширения (так называемая полезная работа).

Тогда с учетом (1.8) уравнение (1.7) можно записать как

$$Q = \Delta U + P \Delta V + A'_{\max}. \quad (1.9)$$

При условии, что единственной работой процесса является работа против внешнего давления ($A' = 0$), выражение первого закона термодинамики примет вид

$$Q = \Delta U + P \Delta V. \quad (1.10)$$

Применительно к этому случаю рассмотрим два вида процессов: изохорный и изобарный.

При **изохорном** процессе ($V = \text{const}$) изменение объема не происходит, работа расширения $P \Delta V = 0$, согласно уравнению (1.10), имеем

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (1.11)$$

(индекс “v” указывает на условие постоянства объема).

Уравнение (1.11) дает возможность определить изменение внутренней энергии при различных процессах. Если теплоту измерять в калориметре с постоянным объемом, то можно определить приращение (или убыль) внутренней энергии системы.

Реакции при $V = \text{const}$ могут быть осуществлены:

- в закрытом сосуде (автоклаве);
- между твердыми телами или жидкостями без выделения газа;
- между газами, если число молекул остается постоянным, например, $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г})$.

Для **изобарного** процесса ($P = \text{const}$) уравнение (1.10) можно представить в следующем виде:

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1.12)$$

(индекс “p” указывает на постоянство давления).

Так как P и V — параметры состояния, а U — функция состояния, то и сумма $U + PV$ также является функцией состояния, обозначается H , имеет размерность энергии и называется **энтальпией** или теплосодержанием системы.

Таким образом, энтальпия представляет собой сумму внутренней энергии системы и работы, которую она производит против силы внешнего давления, или энтальпия есть полная энергия расширенной системы:

$$H = U + PV. \quad (1.13)$$

Из уравнений (1.12) и (1.13) получаем

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.14)$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении. Следовательно, энергетические эффекты химических реакций определяются изменением в системе внутренней энергии или энтальпии. Для реакций, протекающих с поглощением или выделением теплоты соответственно, справедливы следующие соотношения:

- эндотермические реакции
 $V = \text{const}, \Delta U > 0;$
 $P = \text{const}, \Delta H > 0;$
- экзотермические реакции
 $V = \text{const}, \Delta U < 0;$
 $P = \text{const}, \Delta H < 0.$

1.1.8. Термохимия. Расчет энергетических эффектов химических процессов

Термохимия — раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и т. п. Для практики большой интерес представляют термохимические расчеты тепловых эффектов химических реакций. При протекании химических процессов происходит разрыв одних и образование других химических связей, поэтому они сопровождаются изменением энергии системы или энергетическим эффектом.

Тепловым эффектом (теплотой) химической реакции называется тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при необратимом взаимодействии веществ в количествах, соответствующих уравнению реакции. При этом исходные вещества и продукты реакции должны иметь одинаковую температуру, а система может совершать работу только против силы внешнего давления.

В соответствии с уравнениями (1.11) и (1.14) тепловые эффекты реакций при $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$ соответственно равны:

$$Q_V = \Delta U; \quad Q_P = \Delta H. \quad (1.15)$$

Из (1.13) для процесса, протекающего при $P = \text{const}$, следует соотношение:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V. \quad (1.16)$$

Уравнения (1.15) и (1.16) показывают, что энергетические эффекты Q_P и Q_V отличаются на величину $P \Delta V$.

При взаимодействии веществ в конденсированных (твердом или жидком) состояниях изменения объема (ΔV) обычно очень невелики и величина $P \Delta V$ мала в сравнении с ΔH , следовательно, $\Delta H = \Delta U$, а $Q_P = Q_V$.

Для реакций между идеальными газами с учетом уравнения состояния Клапейрона – Менделеева ($P \Delta V = \Delta n R T$) уравнение (1.16) можно представить в виде

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T, \quad (1.17)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

$\Delta n = \sum(n')(прод) - \sum(n'')(исх)$ – разность между количеством образовавшихся продуктов и количеством исходных газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции.

Например, для реакции $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$
 $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$ (моль).

Соотношение (1.17) справедливо и для реальных газовых смесей при

невысоких давлениях.

Если в реакции наряду с газами участвуют также твердые или жидкие вещества, при вычислении Δn в уравнении (1.17) необходимо учитывать изменение числа молей только для газообразных веществ. Так, для реакции $C(г) + CO(г) = 2CO(г)$ $\Delta n = n'CO - n''CO_2 = 2 - 1 = 1$ (моль). В случае реакций, в которых $\Delta n = 0$, например $H_2(г) + Cl_2(г) = 2HCl(г)$, справедливо $\Delta H = \Delta U$ ($Q_p = Q_v$).

Уравнение (1.17) позволяет вычислять тепловой эффект реакции ΔH , если известно значение ΔU , и наоборот.

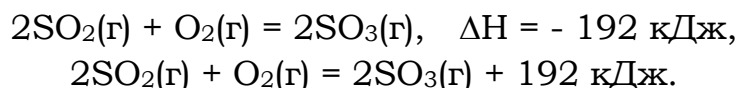
Большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому в дальнейшем рассматриваются закономерности, касающиеся именно изобарных процессов.

Уравнения химических реакций, в которых указаны соответствующие этим реакциям тепловые эффекты, называются **термохимическими**.

Существуют две формы обозначения тепловых эффектов в термохимических уравнениях:

- **термодинамическая**, когда в правой части уравнения приводится значение ΔH , показывающее энергетические изменения внутри самой системы;
- **термохимическая**, когда в уравнении указывается количество теплоты Q , соответствующее энергетическим изменениям, происходящим в результате реакции в окружающей среде.

Например, равноценными являются записи:



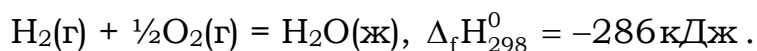
Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q > 0$), называются **экзотермическими**. Реакции, в результате которых энтальпия системы возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту извне ($Q < 0$), называются **эндотермическими**.

В термохимических уравнениях указываются также фазовые состояния и аллотропные модификации реагирующих веществ: (г) — газовое, (ж) — жидкое, (т) — твердое, (к) — кристаллическое, С(графит), С(алмаз) и т. д. Стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении показывают не просто соотношение количества молекул исходных веществ и продуктов реакции, но отражают реальные количества веществ в молях или киломолях, поэтому коэффициенты в уравнениях могут быть и дробными.

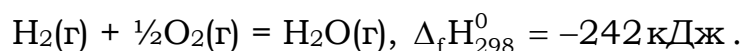
Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты относят к условиям, принятым за стандартные: давлению 101,325 кПа (1 атм) и температуре 298,15 К (25° С), а также используют понятие стандартной энтальпии (теплоты) образования.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования соединения называется изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции образования 1 моль этого соединения при $P = 101$ кПа и $T = 298$ К из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Данная величина обозначается $\Delta_f H_{298}^0$ и выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль). Верхний индекс “0” означает стандартное состояние, нижние — температуру (298 К), f — от англ. formation (образование). Иногда индекс “f” опускается. За стандартное состояние принимают агрегатные состояния и модификации чистых веществ, которые являются наиболее устойчивыми при стандартных условиях. Например, стандартная энтальпия образования газообразного CO_2 $\Delta_f H_{298}^0 = -396$ кДж/моль представляет собой изменение энтальпии реакции $\text{C(графит)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})$, протекающей при $P = 101$ кПа и $T = 298$ К. Энтальпии образования простых веществ в стандартном состоянии принимаются равными нулю, т. е. $\Delta_f H_{298}^0(\text{C(графит)}) = 0$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) = 0$.

Стандартная энтальпия образования зависит от природы вещества, его фазового состояния и является мерой его термодинамической устойчивости, прочности, количественным выражением энергетических свойств. Например, термохимическое уравнение образования 1 моль жидкой воды имеет вид



Энтальпия образования газообразной воды при тех же стандартных условиях уже иная:



Если значение $\Delta_f H_{298}^0$ отрицательно, то соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовано; если это значение положительно, то соединение менее устойчиво, чем образовавшие его простые вещества. Например, в ряду одноподобных соединений, чем меньше стандартная энтальпия образования, тем больше термическая устойчивость соединения относительно разложения на простые вещества. Так, в ряду оксидов элементов подгруппы цинка (табл. 1.2) устойчивость соединений убывает.

Значения $\Delta_f H_{298}^0$ представлены в приложении.

Для некоторых веществ (CO_2 , HCl , H_2O и др.) энтальпии образования измерены непосредственно. Для большинства соединений прямой синтез из простых веществ в калориметре неосуществим, и энтальпии образо-

Таблица 1.2

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ в ряду оксидов элементов подгруппы цинка

Соединение	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
ZnO	- 350,6
CdO	- 260,0
HgO	+ 90,9

вания вычисляются косвенным путем.

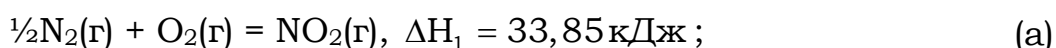
Термохимические расчеты проводятся на основе законов термохимии, которые являются следствиями первого закона термодинамики применительно к химическим процессам.

Закон Лавуазье – Лапласа: теплота, которая выделяется при образовании химического соединения, равна теплоте, поглощаемой при его разложении на исходные вещества (тепловой эффект прямой реакции равен и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции). Например, $2\text{As}(к) + 3\text{S}(г) = \text{As}_2\text{S}_3(к)$, $\Delta H_1 = -146 \text{ кДж}$.

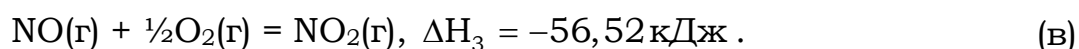
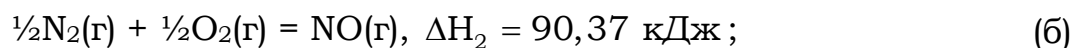
В обратном процессе изменение энтальпии $\Delta H_2 = -146 \text{ кДж}$.

Закон Гесса (основной закон термохимии): тепловой эффект (изменение энтальпии) химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Например, диоксид азота NO_2 можно получить двумя путями:

1) прямым путем — непосредственно из простых веществ



2) косвенным путем — с образованием промежуточного продукта — монооксида азота NO :



После алгебраического суммирования уравнений (б) и (в) и сокращения одинаковых слагаемых получим выражение для теплового эффекта реакции (а) $\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$.

Рассмотренные соотношения можно представить в виде термохимической схемы, изображенной на рис. 1.3.

Следовательно, согласно закону Гесса, тепловой эффект прямого синтеза вещества равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточных продуктов. Если известен общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух промежуточных стадий, то можно вычислить тепловой эффект (X) другой стадии, т. е. если $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ ($\Delta H_2 = X$), то $X = \Delta H_1 - \Delta H_3$.

Из закона Гесса следует, что энтальпия (теплота) образования соединения при

данных температуре и давлении есть величина постоянная.

Закон позволяет рассчитывать

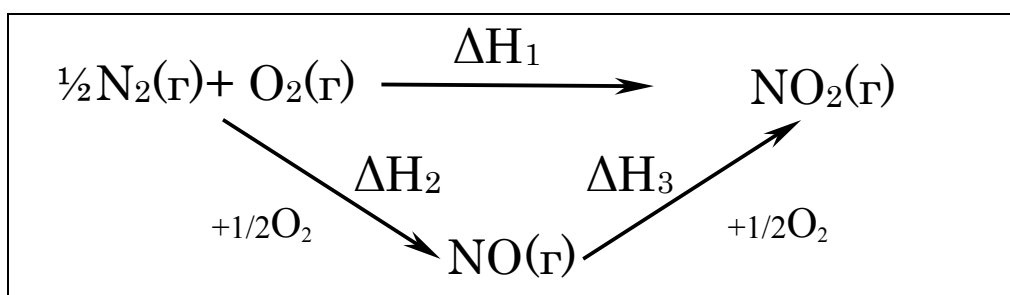


Рис. 1.3. Термохимическая схема

тепловые эффекты реакций и теплоты образования веществ, экспериментальное определение которых невозможно или затруднено. Обычно с этой целью решают систему термохимических уравнений.

Тепловой эффект любой химической реакции можно рассчитать по известным теплотам образования веществ, участвующих в реакции, используя **следствие из закона Гесса**: тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции).

Обычно определяют изменение энтальпии реакции в стандартных условиях по стандартным энтальпиям образования.

В математической форме следствие из закона Гесса имеет вид

$$\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) = \sum (n' \Delta_f H_{298}^0) (\text{прод}) - \sum (n'' \Delta_f H_{298}^0) (\text{исх}), \quad (1.18)$$

где n' и n'' – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Для реакции в общем виде $aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) = [c \Delta_f H_{298}^0 (C) + d \Delta_f H_{298}^0 (D)] - [a \Delta_f H_{298}^0 (A) + b \Delta_f H_{298}^0 (B)].$$

Тепловой эффект реакции является энергетическим эффектом процесса, протекающего при $T = \text{const}$.

Энтальпия является функцией температуры, непрерывная в области изменения последней. Зависимость изменения энтальпии химической реакции от температуры выражается уравнением Кирхгофа

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, \quad (1.19)$$

где C_p – молярная изобарная теплоемкость, Дж/моль·К (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 К при $P = \text{const}$).

Из уравнения (1.19) следует, что температурный коэффициент теплового эффекта реакции (фазового перехода и т. д.) $d\Delta H/dT$ равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса.

Если изменение теплоемкости положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры становится более положительным:

$$\text{при } \Delta C_p > 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} > 0, \quad (1.20)$$

$$\text{и, наоборот, при } \Delta C_p < 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} < 0. \quad (1.21)$$

Если теплоемкость во время процесса не меняется, то, согласно (1.19), тепловой эффект процесса не зависит от температуры:

$$\text{при } \Delta C_p = 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \text{ и } \Delta H = \text{const.}$$

Для вычисления изменения энтальпии процесса ΔH_{T_2} при температуре T_2 , если известно значение ΔH_{T_1} при температуре T_1 , уравнение Кирхгофа (1.19) нужно проинтегрировать:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.22)$$

Для расчета теплового эффекта по уравнению (1.22) нужно знать зависимость ΔC_p от температуры. Считая приближенно $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$ в интервале температур от $T_1 = 298\text{K}$ до $T_2 = T$, из (1.22) получаем

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298), \quad (1.23)$$

при этом

$$\Delta C_{p,298}^0 = \sum (n' C_{p,298}^0) (\text{прод}) - \sum (n'' C_{p,298}^0) (\text{исх}) \quad (1.24)$$

(изменение изобарной теплоемкости в ходе химической реакции).

Значения молярных изобарных теплоемкостей $C_{p,298}^0$ веществ представлены в приложении.

1.1.9. Энтропия. Второй закон термодинамики

При изучении химических взаимодействий важно решить вопрос о возможности или невозможности их самопроизвольного протекания при заданных условиях. Необходим критерий, определяющий принципиальную осуществимость, направление и пределы самопроизвольного течения реакции при тех или иных температурах и давлениях. Первый закон термодинамики такого критерия не дает.

Опыт показывает, что существуют две тенденции для процесса в любой системе, в том числе и в химической. С одной стороны, система стремится снизить теплосодержание и перейти в более устойчивое состояние с минимальной энергией. Эту тенденцию характеризует изменение энтальпии. Согласно принципу самопроизвольности реакций

(принцип Берто): химические процессы идут самопроизвольно только при выделении теплоты. Однако критерий экзотермичности процесса не является универсальным и однозначным. Самопроизвольными могут быть и эндотермические реакции. Кроме того, реакция, идущая в данных условиях (например, при данной температуре) с выделением тепла (прямая реакция), в других условиях (при другой температуре) идет с поглощением тепла (обратная реакция).

Вторая тенденция любого процесса — стремление перевести систему в наиболее вероятное состояние, когда частицы, составляющие систему, расположены наиболее беспорядочно. Например, процесс испарения воды $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ идет самопроизвольно при $T \geq T_{\text{кип}}$. Вероятность состояния оценивается особой функцией состояния — **энтропией (S)**.

Согласно уравнению Больцмана:

$$S = k \ln(W), \quad (1.25)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж / К;

W — термодинамическая вероятность состояния системы, число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние.

Микросостояние задается указанием мгновенных координат каждой частицы (x_i, y_i, z_i) и скоростей ее перемещения по трем направлениям (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) .

Макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно осуществляется. Таким образом, энтропия есть мера неупорядоченности системы. Чем больше беспорядка в расположении и движении частиц, тем больше энтропия системы. В то же время, согласно принципу Карно, теплота, получаемая рабочим телом (системой), не может полностью переходить в полезную работу. Часть теплоты расходуется без пользы, идет на нагревание, увеличение кинетической энергии частиц, составляющих систему, т. е. на увеличение беспорядка в системе. Эта энергия называется связанной. Мерой связанной энергии, отнесенной к 1 К, является энтропия:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (1.26)$$

Единицы измерения энтропии Дж/моль·К. Энтропия — величина экстенсивная и при расчетах относится к 1 моль вещества.

Уравнение (1.26) есть математическое выражение второго закона термодинамики для процессов, протекающих обратимо при $T = \text{const}$. Существует несколько различных, но эквивалентных формулировок второго закона термодинамики.

Постулат Клаузиуса: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Формулировка Кельвина-Планка: невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Согласно второму началу термодинамики, в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. В случае неизолированных систем энтропия в ходе процесса может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$:

- расширение газов;
- фазовые превращения (т) \rightarrow (ж) \rightarrow (г);
- растворение кристаллических веществ.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$:

- сжатие газов;
- конденсация и кристаллизация веществ (г) \rightarrow (ж) \rightarrow (т).

В ходе химических реакций об изменении энтропии можно судить по изменению объема системы. Например, для реакций:



Для реакций, идущих без изменения объема и в конденсированных системах ($\Delta V \approx 0$), изменение энтропии незначительно, и им можно пренебречь. Основными «носителями» энтропии являются газы.

В отличие от H и U можно определять абсолютные значения S для всех чистых веществ при любой температуре. Согласно **третьему закону термодинамики**, любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, равна нулю. В соответствии с (1.25) при температуре, стремящейся к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0 \text{ К}$), $W = 1$ (единственно возможное макросостояние — идеально правильно построенный кристалл) и $S = 0$. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты структуры, поэтому значения S для них даже при 0 К должно быть больше нуля. Фактически значения S реальных кристаллов невелики и ими иногда пренебрегают при термодинамических расчетах. Газы, жидкости, стеклообразные фазы и растворы не подчиняются третьему началу термодинамики.

Стандартные энтропии чистых веществ относят к 1 моль вещества при $P = 101 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$ и обозначают S_{298}^0 (см. приложение). Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю. **Стандартная энтропия образования соединения** $\Delta_f S_{298}^0$ равна изменению энтропии в ходе реакции образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

В ряду однотипных соединений энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав молекул, а также по мере усложнения состава молекул. Примеры этому приведены в табл. 1.3.

Поскольку энтропия есть функция состояния, то ее изменение ΔS , сопровождающее химическую реакцию, можно рассчитать аналогично изменению энтальпии 1.18. Для химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta S_{298}^0 (\text{реакции}) = \sum (n' \Delta S_{298}^0) (\text{прод}) - \sum (n'' \Delta S_{298}^0) (\text{исх}) \quad (1.27)$$

где n' , n'' – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Энтропия является возрастающей функцией температуры, причем особенно резко, скачкообразно, энтропия изменяется при температурах фазовых переходов (плавления, испарения, образования высокотемпературной модификации). Используя уравнение (1.26), можно рассчитать изменение энтропии при фазовых превращениях:

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (1.28)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – энтальпия (теплота) фазового перехода;

$T_{\text{ф.п}}$ – абсолютная температура фазового перехода.

В общем случае для обратимого процесса при P , $T = \text{const}$, когда известна величина ΔH , изменение энтропии:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.29)$$

Из уравнений (1.29) и (1.19) следует, что величина ΔS реакции определяется соотношением

$$d\Delta S = \frac{\Delta C_P dT}{T}. \quad (1.30)$$

Интегрируя (1.30) в интервале температур от 298 К до T , получим

Таблица 1.3

Зависимость энтропии соединений от их состава

Вещество	HF	HCl	HBr
S_{298}^0 (Дж/моль·К)	173,5	186,4	198,1
Вещество	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
S_{298}^0 (Дж/моль·К)	60,8	87,5	146,2

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT. \quad (1.31)$$

Если принять $C_P = \text{const} = C_{P,298}^0$, то изменение энтропии в ходе химической реакции при заданной температуре T :

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 \ln \frac{T}{298}, \quad (1.32)$$

где ΔS_{298}^0 определяют по стандартным абсолютным энтропиям реагирующих веществ (1.27);

$C_{P,298}^0$ рассчитывают по уравнению (1.24).

1.1.10. Направленность самопроизвольных процессов. Свободная энергия Гиббса

Критерием направленности самопроизвольных процессов при $P, T = \text{const}$, учитывающим энтальпийную и энтропийную составляющие движущей силы процесса, является изменение термодинамической функции состояния (ΔG), называемой **изобарно-изотермическим потенциалом** или **свободной энергией Гиббса**.

Подставляя значение Q из выражения (1.26) в уравнение (1.9), получаем следующее уравнение:

$$T \Delta S = \Delta U + P \Delta V + A'_{\max} = \Delta H + A'_{\max}, \quad (1.33)$$

которое объединяет математически первый и второй законы термодинамики.

Исходя из выражения (1.33):

$$A'_{\max} = T \Delta S - \Delta H = (TS_2 - TS_1) - (H_2 - H_1) = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2). \quad (1.34)$$

Величина $H - TS = G$ — свободная энергия есть разность между полной энергией расширенной системы и связанной энергией. Тогда уравнение (1.34) примет вид

$$A'_{\max} = G_1 - G_2 = -(G_2 - G_1) = -\Delta G, \quad (1.35)$$

где $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. (1.36)

Система совершает максимальную полезную работу при самопроизвольном протекании процесса. В то же время из (1.35) видно, что A'_{\max} совершается за счет уменьшения изобарно-изотермического потенциала.

Таким образом, при постоянных давлении и температуре химические реакции протекают самопроизвольно в направлении, которому отвечает убыль свободной энергии Гиббса системы:

$$\Delta G < 0 \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1.37)$$

Неравенства (1.37) определяют принципиальную возможность течения химической реакции при $P, T = \text{const}$. Для реального осуществления процесса необходимы выполнение не только термодинамических условий, но и учет кинетических факторов.

Процесс принципиально невозможен, если $\Delta G > 0$. Чем более отрицательно значение ΔG , тем более система реакционноспособна.

Из выражения (1.36) следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала отражает влияние на направление протекания процесса энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов. В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG может быть определяющим.

Химические реакции можно классифицировать по возможности и условиям протекания в зависимости от характера изменения ΔH и ΔS :

1. В изолированных системах $\Delta H = 0$, тогда неравенство (1.37) принимает вид: $-T\Delta S < 0$. Развитие любого самопроизвольного процесса обусловлено только энтропийным фактором $\Delta S > 0$.

2. В неизолированных системах:

а) если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, неравенства (1.37) выполняются при любых значениях T ; процесс возможен при любой температуре;

б) если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, неравенства (1.37) не выполняются; процесс неосуществим в прямом, но возможен в обратном направлении;

в) если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, неравенства (1.37) выполняются при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. для течения реакции благоприятен низкотемпературный режим;

г) если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, неравенства (1.37) выполняются при условии $|T\Delta S| > |\Delta H|$, благоприятным для протекания реакции является высокотемпературный режим.

Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta S > 0$ ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$). При высоких температурах критерием осуществимости процесса является изменение энтропии ($\Delta S > 0$). Энтропийный фактор оказывает определяющее влияние на направление процессов растворения кристаллических веществ, идущих с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). В данном случае $\Delta S \gg 0$ и $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$, следовательно, $\Delta G \approx -T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.

При низких температурах для реакций со значительным тепловым эффектом $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$ ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$). При низких температурах возможность самопроизвольного протекания реакции определяется изменением энтальпии ($\Delta H < 0$).

Для большинства реакций, идущих при обычной температуре и атмо-

сферном давлении $|\Delta H| > |T\Delta S|$, поэтому в этих условиях эндотермические реакции ($\Delta H > 0$) редко протекают самопроизвольно, в отличие от экзотермических ($\Delta H < 0$).

Изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции определяется следующим образом:

$$\Delta G_T(\text{реакции}) = \Delta H_T(\text{реакции}) - T\Delta S_T(\text{реакции}) \quad (1.38)$$

или аналогично выражению (1.18) для $\Delta H(\text{реакции})$ (так как G — функция состояния):

$$\Delta G(\text{реакции}) = \sum n' \Delta_f G(\text{прод}) - \sum n'' \Delta_f G(\text{исх}) \quad (1.39)$$

Если значение ΔG реакции определяют в стандартных условиях, уравнение (1.39) принимает вид

$$\Delta G_{298}^0(\text{реакции}) = \sum n' \Delta_f G_{298}^0(\text{прод}) - \sum n'' \Delta_f G_{298}^0(\text{исх}), \quad (1.40)$$

где $\Delta_f G_{298}^0$ — стандартный изобарный потенциал образования соединения, равный изменению изобарного потенциала реакции образования 1 моль этого соединения при стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

Эта величина выражается в кДж/моль. Для простых веществ $\Delta_f G_{298}^0 = 0$. Значение $\Delta_f G_{298}^0$ определяется, согласно (1.38), как:

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - T\Delta_f S_{298}^0, \quad (1.41)$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ — справочная величина,

а $\Delta_f S_{298}^0$ рассчитывается аналогично уравнению (1.27).

Пределом убыли свободной энергии Гиббса при самопроизвольном протекании процесса является ее минимальное значение, отвечающее состоянию равновесия. Такое состояние системы наиболее устойчиво, всякое отклонение от него требует затраты энергии.

Термодинамическим условием состояния равновесия является равенство

$$\Delta G = 0 \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S = 0. \quad (1.42)$$

Пренебрегая зависимостью ΔH и ΔS от температуры, из уравнения (1.42) можно приближенно определить температуру наступления химического равновесия:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}. \quad (1.43)$$

В равновесной реакционной смеси достигается определенное соотношение концентраций веществ в жидком или газообразном состояниях и парциальных давлений газообразных веществ. Это соотношение выражается величиной константы равновесия (K_C или K_P). В общем случае для любой обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ независимо от пути и механизма ее протекания:

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \text{ или } K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \quad (1.44)$$

Величины K_C и K_P связаны соотношением

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

где Δn (моль) – изменение количества газообразных веществ в ходе реакции;

R – универсальная газовая постоянная.

Если $\Delta n = 0$, то $K_P = K_C$.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше значение K_C (K_P), тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции.

Взаимосвязь между константой равновесия и изобарным потенциалом выражается **уравнением изотермы химической реакции**

$$\Delta G_T = -RT \ln K_P = -2,3RT \lg K_P. \quad (1.45)$$

Для процессов, идущих при $T = 298$ К, уравнение (1.45) можно представить в виде

$$\Delta G_{298}^0 = -5,71 \lg K_{P,298}. \quad (1.46)$$

Для реакций в жидкой фазе (в случае разбавленных растворов) можно использовать соотношение

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_C. \quad (1.47)$$

Практическая обратимость реакции определяется значением ΔG_T^0 .

Если $\Delta G_T^0 = 0$, то $K_p = 1$; если $\Delta G_T^0 < 0$, то $K_p > 1$ и прямая реакция практически необратима; если $\Delta G_T^0 > 0$, то $K_p < 1$ и обратная реакция практически необратима.

Значение константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Зависимость $K_p = f(T)$ при $P = \text{const}$ выражается **уравнением изобары химической реакции**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.48)$$

Уравнение (1.48) позволяет качественно и количественно оценивать зависимость константы равновесия от температуры.

Если $\Delta H > 0$ (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ и с ростом температуры значение K_p увеличивается (равновесие сдвигается вправо, т.е. в сторону прямой реакции).

Если $\Delta H < 0$ (реакция экзотермическая), то $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ и с повышением температуры значение K_p уменьшается (равновесие сдвигается влево, т. е. в сторону обратной реакции).

Если же $\Delta H = 0$, то $K_p \neq f(T)$.

Чтобы определить изменение K_p при изменении температуры на конечную величину, уравнение (1.48) нужно проинтегрировать в пределах от K_{pT_1} до K_{pT_2} и от T_1 до T_2 .

Если принять тепловой эффект постоянным и не зависящим от температуры, получаем приближенное уравнение изобары

$$\ln \frac{K_{pT_1}}{K_{pT_2}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1.49)$$

где K_{pT_1} и K_{pT_2} – константы равновесия при температурах T_1 и T_2 соответственно ($T_2 > T_1$).

Выражение (1.49) позволяет вычислить константу равновесия при одной из температур, если известно ее экспериментальное значение при другой температуре, а также тепловой эффект реакции (ΔH).

Если известны значения K_p при двух температурах, то уравнение (1.49) дает возможность рассчитать изменение энтальпии реакции.

1.2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.2.1. Общая характеристика растворов электролитов. Способы выражения концентрации

Электролитами называются вещества, которые в растворе (или в расплаве) полностью или частично состоят из ионов и способны проводить электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, поэтому их называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К ним относятся расплавы многих солей, оксидов и гидроксидов, гидридов s-металлов, а также водные растворы кислот, гидроксидов и солей. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

Важной характеристикой растворов электролитов является их концентрация — содержание растворенных веществ в определенном количестве раствора или растворителя. Известны различные способы выражения концентраций растворов, но наиболее часто используют следующие:

а) **массовая доля** (ω) — отношение массы растворенного вещества (m' , г) к массе раствора (m , г):

$$\omega = \frac{m'}{m}, \quad m = m' + m'' \quad (5.1)$$

где m'' — масса растворителя, г.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах (процентная концентрация), — масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Например: 15%-й раствор NaCl состоит из 15 г кристаллической соли NaCl и 85 г воды в 100 г раствора;

б) **молярная концентрация, или молярность** (C_M или M), — число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m'}{M \cdot V} = \frac{n}{V}, \text{ моль/л}, \quad (5.2)$$

где $n = \frac{m'}{M}$ — количество вещества, моль;

M — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V — объем раствора, л.

Например: 2 М раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 моля H_2SO_4 , или $2 \cdot 98 = 196$ г ($M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль);

в) **эквивалентная концентрация, или нормальность** (C_N или n), — число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m'}{\mathcal{E} \cdot V} = \frac{n_{\mathcal{E}}}{V}, \text{ моль-ЭКВ/л}, \quad (5.3)$$

где \mathcal{E} — эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;
 $n_{\mathcal{E}}$ — число молей эквивалентов.

Пример: 2 н раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 \mathcal{E} H_2SO_4 , или $2 \cdot \frac{98}{2} = 98$ г ($\frac{98}{2}$ — эквивалентная масса H_2SO_4).

По количеству растворенного вещества растворы условно делят на разбавленные и концентрированные.

1.2.2. Электролитическая диссоциация

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы — катионы и анионы. Необходимым условием электролитической диссоциации является наличие в растворяемом веществе ионных или полярных связей, а также полярность самого растворителя, численно характеризуемая величиной относительной диэлектрической проницаемости (ϵ).

Диэлектрическая проницаемость воды равна 81, что обуславливает ее высокую ионизирующую способность.

В зависимости от структуры растворяемого вещества в безводном состоянии различают два механизма распада электролита на ионы:

а) диссоциация солей, т.е. кристаллов с ионной структурой (NaCl , KCl и т. д.). В этом случае имеет место взаимодействие между ионами, расположенными на поверхности кристаллов, и полярными молекулами воды (ион-дипольное взаимодействие). Например, когда кристалл соли — хлорида натрия NaCl попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды: к ионам натрия молекулы воды притягиваются отрицательными концами, к ионам хлора — положительными (рис. 1.4). В тоже время вода с такой же силой притягивает к себе ионы и испытывает толчки со стороны других молекул находящихся в растворе. В результате ионы отделяются от кристалла и переходят в раствор.

б) диссоциация полярных молекул (HCl , HNO_3 и т. д.). Под действием молекул воды происходит расхождение полюсов в полярной молекуле

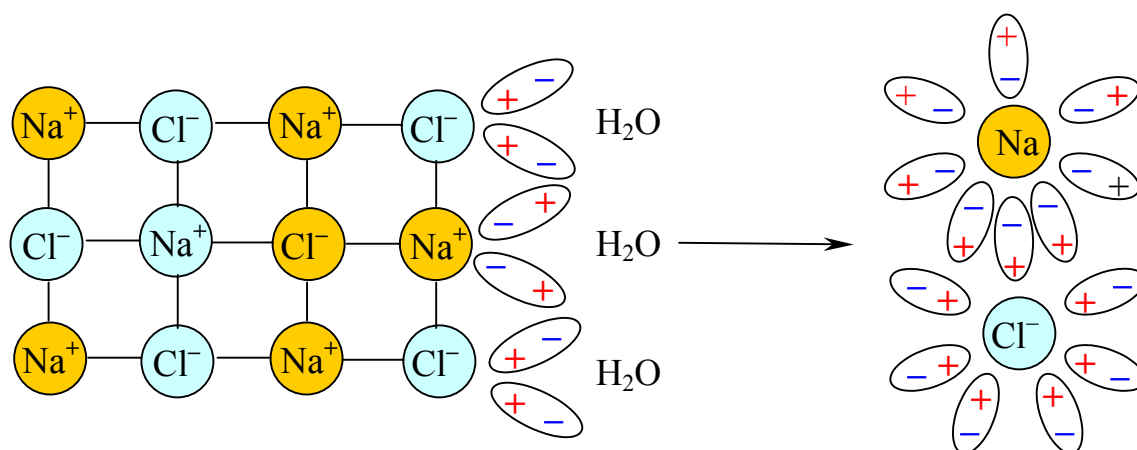


Рис. 1.4. Схема диссоциации соли в воде на примере хлорида натрия

(поляризация), что приводит к распаду ее на ионы (диполь–дипольное взаимодействие). Схема диссоциации полярных молекул показана на рис. 1.5.

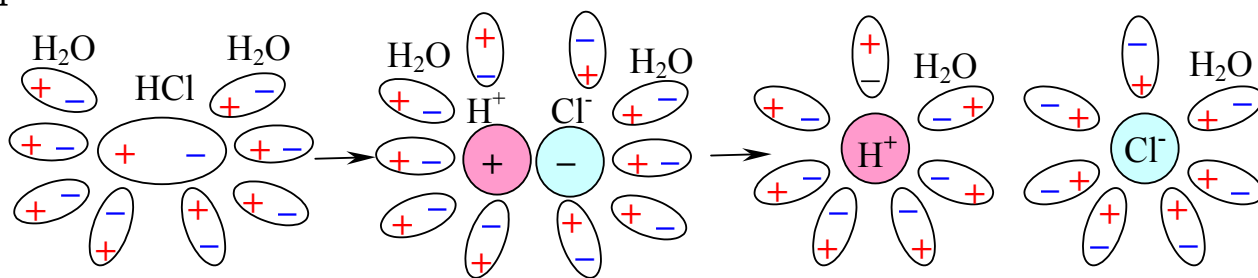


Рис. 1.5. Схема диссоциации полярных молекул в растворе на примере хлороводорода

Следует отметить, что перешедшие в раствор ионы находятся не в свободном состоянии, а остаются связанными с молекулами воды, т. е. находятся в гидратированном состоянии. В уравнениях диссоциации обычно воду опускают и пишут только ионы. Отсюда в общем виде процесс электролитической диссоциации можно выразить уравнением



С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислотой** называется вещество, диссоциирующее в водном растворе на ионы H^+ и кислотный остаток (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr ...); **основанием** — вещество диссоциирующее на ионы металла и OH^- ($NaOH$, $Ca(OH)_2$...). **Соли** — вещества, образующие при диссоциации ионы металлов и кислотных остатков ($NaCl$, $CuSO_4$, KNO_3 ...); исключение составляют соли аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 ...).

Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации введено понятие **степени диссоциации** (α). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул (N_0) называется степенью диссоциации (α)

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \quad (5.5)$$

Численное значение (α) зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное единице ($\alpha \leq 1$).

1.2.3. Сильные и слабые электролиты

В зависимости от численного значения α все электролиты условно делят на сильные ($\alpha \rightarrow 1$)¹ и слабые ($\alpha \ll 1$). К **сильным электролитам** от-

¹ Определяемая на опыте величина “ α ” для сильных электролитов является лишь “кажущейся”, так как истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100 % ($\alpha = 1$). Поэтому, если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.

носятся хорошо растворимые соли, основания щелочных или щелочно-земельных металлов (NaOH, Ba(OH)₂ и др.), большинство минеральных кислот (H₂SO₄, HCl, HNO₃, HBr, HClO₄ и др.). К **слабым электролитам** относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H₂CO₃, H₂S, HCN, HF, HClO, HNO₂, H₂SO₃ и др.), многие основания металлов (Cu(OH)₂, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂ и др.), труднорастворимые соли (BaSO₄, CaSO₄, AgCl), гидроксид аммония (NH₄OH) и вода (H₂O).

Согласно теории электролитической диссоциации сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы и процесс диссоциации протекает необратимо, например, $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в растворе в значительной степени проявляются силы межйонного взаимодействия, количественной характеристикой которых является **коэффициент активности (f)**. Поэтому **фактическая (активная) концентрация** ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов (C_{\pm}) связана с активной концентрацией (a_{\pm}) соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}. \quad (5.6)$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (5.7)$$

где Z — заряд ионов;

I — ионная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2. \quad (5.8)$$

где C_i — концентрация ионов, моль/л;

Z_i — заряд ионов.

В концентрированных растворах сильных электролитов $f \ll 1$, а в разбавленных $f \rightarrow 1$, для них выражение (2.8) можно записать в виде

$$a_{\pm} \approx C_{\pm}. \quad (5.9)$$

Так как разбавленные растворы имеют большее практическое применение, в дальнейшем вместо понятия “активность” будем использовать понятие “концентрация”.

Концентрацию ионов в **сильном** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением

$$C_{\pm} = n \alpha C_M, \quad (5.10)$$

где n — число ионов данного вида, на которые распадается одна молекула.

В растворах **слабых** электролитов одновременно имеются молекулы и

ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



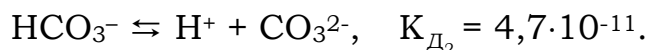
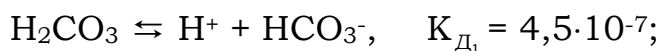
Применив к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия (K_C) или, в данном случае, константы диссоциации (K_D):

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m \cdot C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}}, \quad (5.12)$$

где C_{A^+} , C_{B^-} — концентрации ионов в растворе электролита, моль/л;
 $C_{A_m B_n}$ — концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации (K_D) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше численное значение K_D , тем в большей степени диссоциирует электролит.

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований K_D при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



Численные значения K_D при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в справочнике.

Взаимосвязь между K_D и α устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (5.13)$$

где C_M — молярная концентрация электролита, моль/л.

Для слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) это выражение упрощается:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C_M, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (5.14)$$

Из соотношения (5.14) следует, что с уменьшением концентрации раствора (разбавлением) α увеличивается.

Концентрацию катионов и анионов в **слабом** электролите можно

рассчитать, пользуясь соотношением (5.10), подставив в него значение α из (5.14):

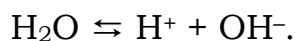
$$C_{\pm} = \alpha \cdot C_M = \sqrt{K_D \cdot C_M}, \text{ моль/л.} \quad (5.15)$$

Для слабых электролитов, диссоциируемых ступенчато, $n = 1$.

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из имеющихся в результате диссоциации электролита) равновесие нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, в результате степень диссоциации уменьшается. Например, если к раствору уксусной кислоты CH_3COOH добавить ее соль CH_3COOK , то равновесие сместится в сторону увеличения количества недиссоциированных молекул уксусной кислоты CH_3COOH .

1.2.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, диссоциирует по уравнению



Согласно уравнению (5.12)

$$K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Численное значение $K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно $1,86 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее мольной концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л ($1000/18$) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных K_D и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую **константой воды** ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) или ионным произведением воды ($C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_D \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (5.16)$$

Для воды и водных растворов при данной температуре $K_{\text{H}_2\text{O}}$ является постоянной величиной и при 298 К равна 10^{-14} . Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (5.17)$$

В **нейтральных средах** $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л. В **кислых** — $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л, достигая максимального значения 1 моль/л. В **щелочных** — $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л при минимальном значении 10^{-14} моль/л.

На практике характер водной среды растворов оценивают с помощью водородного показателя рН.

Водородный показатель (рН) — отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода (C_{H^+} , моль/л) в растворе, т. е.

$$pH = -\lg C_{H^+}. \quad (5.18)$$

Гидроксильный показатель (рОН) — отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов (C_{OH^-} , моль/л) в растворе, т.е.

$$pOH = -\lg C_{OH^-}. \quad (5.19)$$

Тогда при 298 К:

$$pOH = pH = 7 \text{ — нейтральная среда;} \quad (5.20)$$

$$0 \leq pH < 7 \text{ — кислая среда;} \quad (5.21)$$

$$7 > pH \geq 14 \text{ — щелочная среда.} \quad (5.22)$$

$$\text{При этом } pH + pOH = 14. \quad (5.23)$$

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются электрохимическими процессами. Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются гальваническими элементами; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются электролизными.

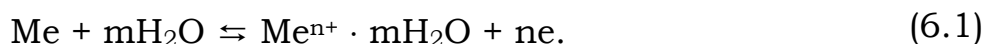
В основе электрохимических процессов лежат гетерогенные окислительно-восстановительные реакции, протекающие на границе раздела фаз: электрод — раствор (расплав) электролита.

Скорость электрохимических процессов зависит как от природы электролита, его концентрации, величины рН (для водных растворов электролитов), внешних условий (Т, Р), наличия катализатора, так и от природы электродов, которая численно характеризуется величиной электродного потенциала.

2.1. Электродные потенциалы

Электроды делятся на **инертные**, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например, графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и газовые, в частности, **водородный** и **кислородный**.

Рассмотрим систему активный металлический электрод — водный раствор. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец, скорости прямого и обратного процессов сравниваются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P = \text{const}$ равна

$$K_P = K_C = C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (6.2)$$

В случае **активных металлов** (Zn, Fe, Cr и др.) **равновесие** (6.1) **смещено вправо** ($K_P \gg 1$). При погружении электрода из указанных ме-

таллов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита — положительно.

В случае **малоактивных металлов** (Cu, Ag, Hg и др.) **равновесие (6.1) смещается влево** ($K_p \ll 1$). Если электрод из такого металла погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита — отрицательно.

Таким образом, на границе электрод — раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется **равновесным электродным потенциалом** (φ^P, E). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен.

Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



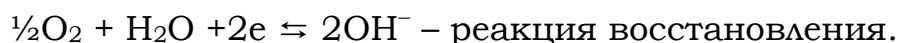
Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn, Cu, H₂, OH⁻) и окисленными (Zn²⁺, Cu²⁺, 2H⁺, O₂) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:



Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются **электродами 1-го рода**.

Численные значения равновесных электродных потенциалов (φ^p) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{эл-да}}^p = \varphi_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{ок}}^a}{C_{\text{вос}}^b}, \quad (6.3)$$

где $\varphi_{\text{эл-да}}^0$ — стандартный электродный потенциал, В;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T — температура, К;

F — постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;

n — число электронов-участников в данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла);

$C_{\text{ок}}^a$ и $C_{\text{вос}}^b$ — концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных R и F , при $T=298$ К получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^p = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (6.4)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}; \quad (6.5)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^2}. \quad (6.6)$$

Принимая P_{H_2} и P_{O_2} за нормальные и равные 1 атм (101 кПа), получим:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}. \quad (6.7)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (6.8)$$

Из уравнений (6.4), (6.7) и (6.8) следует, что при $C_{\text{Me}^{n+}}$, C_{H^+} , C_{OH^-} , равных 1 моль/л, $\varphi^p = \varphi^0$. Отсюда **стандартный потенциал электрода (φ^0)** — это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ($T = 298$ К; $P = 1$ атм; $C_{\text{ионов}} = 1$ моль/л). Для водородного электрода

он условно принят за нуль, т.е. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$. Для всех остальных электродов φ^0 определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в электрохимические ряды активностей (для металлических электродов — ряд напряжений металлов).

С учетом вышесказанного, используя табличное значение $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 0,4 \text{ В}$ и принимая во внимание, что $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$, $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$ и $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{p}} = -0,059\text{pH}; \quad (6.9)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{p}} = 1,23 - 0,059\text{pH}. \quad (6.10)$$

Значения φ^0 или φ^{p} указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и H_2 и окислительной способности их ионов и O_2 . **Чем меньше значение φ** , тем ярче выражены **восстановительные свойства** (способность окисляться). **Чем больше значение φ** , тем ярче выражены **окислительные свойства** (способность восстанавливаться). Условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

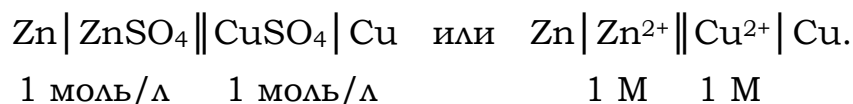
$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}. \quad (6.11)$$

2.2. Гальванические элементы

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется химическим гальваническим элементом.

Электрод с меньшим значением φ^0 или φ^{p} называется **анодом**, на нем идут **процессы окисления**. Электрод с большим значением φ^0 или φ^{p} называется **катодом**, на нем идут **процессы восстановления**.

Классическим примером химического гальванического элемента служит **элемент Даниэля-Якоби**, схему которого можно представить в виде

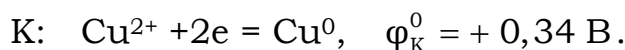
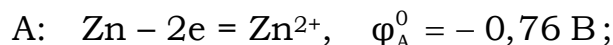


Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

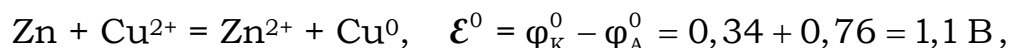
Так как $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$, то $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{p}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие пе-

перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоде), а анионов SO_4^{2-} по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает самопроизвольный анодно-катодный процесс по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где \mathcal{E}^0 — стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения φ^p рассчитываются по уравнению Нернста (6.4).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A'_{max} , равную

$$A'_{\text{max}} = nF\mathcal{E}^0, \quad (6.12)$$

где nF — количество прошедшего электричества, Кл;

n — число электронов — участников данной электрохимической реакции.

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

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K_p, \quad (6.13)$$

где $K_p = K_c$ — константа равновесия, равная в данном случае отношению $C_{\text{Zn}^{2+}} / C_{\text{Cu}^{2+}}$.

Сопоставляя уравнения (6.12) и (6.13), имеем:

$$\Delta G^\circ = -nF \cdot \mathcal{E}^0, \quad (6.14)$$

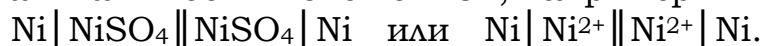
$$nF \cdot \mathcal{E}^0 = RT \cdot \ln K_p = 2,3RT \cdot \lg K_p, \quad (6.15)$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot F \cdot \mathcal{E}^0}{2,3RT} = \frac{n \cdot \mathcal{E}^0}{0,059}, \quad (6.16)$$

где $0,059 = 2,3 \cdot R \cdot T / F$ ($R=8,314 \text{ Дж/моль К}$; $T=298 \text{ К}$; $F=96500 \text{ Кл}$).

Для рассматриваемой электрохимической реакции $\mathcal{E}^0 = 1,1 \text{ В}$ и $\lg K_P = 2 \cdot 1,1 / 0,059 = 37$, а $K_P = 10^{37}$.

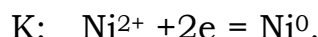
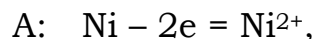
Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование **концентрационных гальванических элементов**, например



$$C_1 < C_2$$

$$C_1 < C_2$$

Электрод в растворе электролита **с меньшей концентрацией — анод** (меньшее значение φ^P), **с большей — катод** (большее значение φ^P). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



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

$$\mathcal{E} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где $C_2 > C_1$.

Таким образом, главным критерием возможности протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является положительный знак ЭДС, т.е. неравенство

$$\mathcal{E} > 0 \quad \text{или} \quad \varphi_K > \varphi_A, \quad (6.17)$$

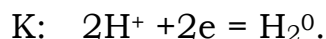
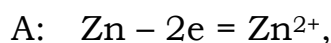
Отсюда

$$\mathcal{E} = \varphi_K - \varphi_A. \quad (6.18)$$

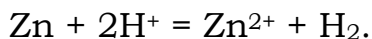
Электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта. Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



Так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, анодом будет цинковый электрод, катодом — медный электрод. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Суммируя электродные реакции, получим



Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т.е.

$$\mathcal{E} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. **Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется поляризацией электродов.** В зависимости от природы возникновения поляризация делится на **химическую** и **концентрационную**. Химическая поляризация обусловлена изменением химической природы электродов при выделении на них продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта потенциал катода (медного электрода) уменьшается за счет выделения на нем молекулярного водорода (H_2) и фактического изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т.е.

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{р}} = -0,059 \text{ рН.}$$

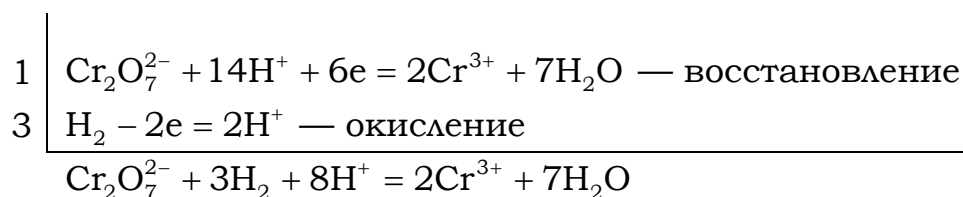
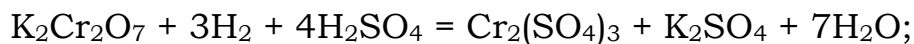
Концентрационная поляризация обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при прохождении тока. При этом потенциал анода увеличивается за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например, ионов Zn^{2+} в элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе анод поляризуется концентрационно, а катод — химически.

В химических элементах типа Даниэля-Якоби имеет место концентрационная поляризация. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

Явление уменьшения поляризации называется **деполяризацией**. Механическое удаление пузырьков газа с поверхности электрода или перемешивание электролита, снижающее концентрацию потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях — **физическая деполяризация**, введение химических соединений — сильных окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , O_2 и др.) и веществ, связывающих избыточные ионы в труднорастворимые или малодиссоциируемые соединения или комплексы — **химическая деполяризация**. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению

восстановленного на катоде водорода H_2 :



2.3. Процессы электролиза

Простейшая **электролизная система** состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется **катодом**, к положительному — **анодом**.

Зависимость между количеством электричества (Q), прошедшего через электролизер и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается двумя **законами Фарадея**, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже

1-й закон Фарадея:

$$m = kQ = kIt, \quad \text{или} \quad V = kQ = kIt, \quad (6.19)$$

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

m (V) — массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г (Δ);

I — сила тока, А;

τ — время прохождения тока, с.

2-й закон Фарадея ($Q = \text{const}$):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (6.20)$$

где \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и $V_{\mathcal{E}_1}^0$, $V_{\mathcal{E}_2}^0$ — химические эквиваленты и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевающих превращения.

Из 2-го закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96500$ Кл, $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad \text{или} \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (6.21)$$

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

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее 1-й и 2-й законы

Фарадея:

$$m = I t \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (6.22)$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току (V_t), при этом $V_t < 1$.

$$V_t = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p}, \quad \text{или} \quad V_t = \frac{Q_{\text{пр}}}{Q_p}, \quad (6.23)$$

где

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются **поляризация** и **перенапряжение** при прохождении тока. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (химическая поляризация). При этом в электролизере возникает **внутренний гальванический элемент**, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется ЭДС поляризации ($\mathcal{E}_{\text{поляр}}$). Для преодоления поляризации извне на электроды подается избыточное напряжение, называемое **перенапряжением** (η_k и η_a). Численное значение η зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока ($j = I/S$, А/см²) и других факторов. При этом $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{Me}}$, а $\eta_{\text{O}_2} > \eta_{\text{Cl}_2}$. Отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$\mathcal{E}_{\text{разл}} = \mathcal{E}_{\text{поляр}} + \eta_k + \eta_a. \quad (6.24)$$

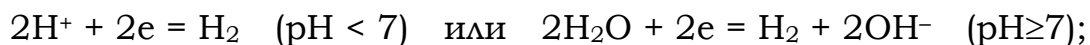
Таким образом, характер и скорость процессов электролиза (**восстановления на катоде** и **окисления на аноде**) зависят:

- от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной φ^0 или φ^p . Чем больше значение φ , тем с большей вероятностью идет процесс восстановления на катоде; чем меньше φ , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;
- от концентрации частиц в электролите;
- от величины перенапряжения η , В.

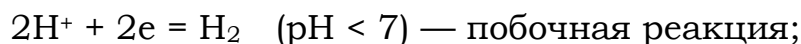
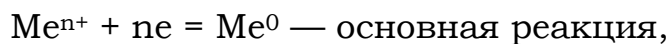
2.3.1. Катодные процессы

С учетом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц, ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов, условно разбивается на три группы:

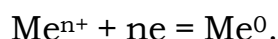
1. ионы металлов повышенной химической активности от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается водород по уравнениям



2. ионы металлов средней активности от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом, так как $\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$. Электродные реакции имеют вид



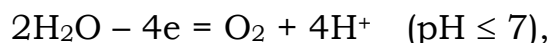
3. ионы металлов малоактивных, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению



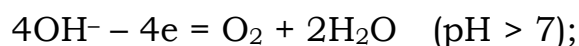
2.3.2. Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в такой последовательности:

1. сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и др.) и элементарный F⁻ из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



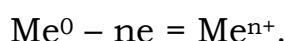
или



2. элементарные анионы (S^{2-} , I⁻, Br⁻, Cl⁻ и др.) окисляются без участия кислорода тем быстрее, чем меньше значение φ^0 (φ^P). При этом следует учесть, что окисление хлора ($\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1,23 - 0,059\text{pH}$). Анодные реакции имеют вид, например,



В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению

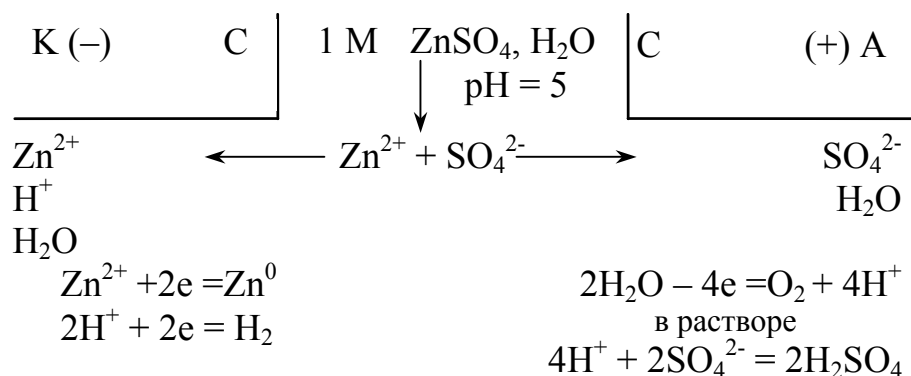


В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

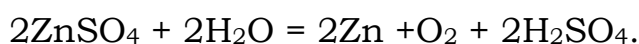
Пример схемы электролиза 1 М раствора ZnSO_4 (pH = 5): а) на графит-

товых электродах; б) на цинковых.

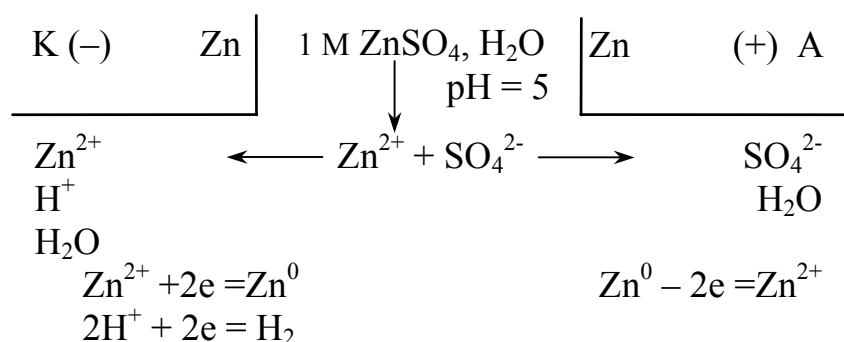
а) Составим схему электролизной системы:



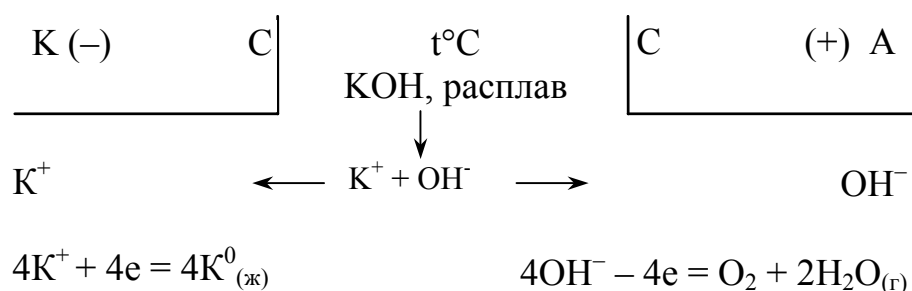
Суммарное уравнение электролиза:



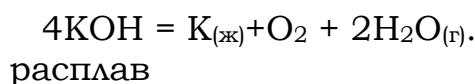
б) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Пример электролиза **расплава** KOH на графитовых электродах:



Суммарное уравнение процесса электролиза



2.4. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения

металлов под воздействием окружающей среды. Критерием самопроизвольности процессов коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) при переходе их в окисленное состояние.

Скорость коррозии зависит от активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.

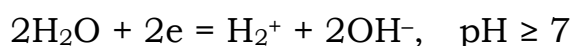
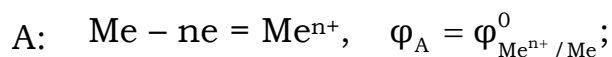
В зависимости от условий протекания коррозия делится на **атмосферную, почвенную, в среде электролита** и др.

По механизму протекания коррозионных процессов различают **химическую** и **электрохимическую коррозию**.

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: газовая — в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление O_2 , Cl_2 и т.д. при высоких температурах); жидкостная — в растворах неэлектролитов (органические жидкости).

Основные продукты химической коррозии — оксидные пленки, пассивирующие поверхность металлов.

Электрохимическая коррозия — это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока. Причиной электрохимической коррозии является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы, в которых протекают сопряженные анодно-катодные процессы. Следует заметить, что анодом всегда является металл с меньшим значением φ ; катодные участки — это металл или примесные центры с большим значением φ . Таким образом, электрохимическая коррозия — 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 потенциалы. Окислителем среды, связывающий эти электроны, называется деполяризатором. Если окислителем являются ионы H^+ , то коррозия протекает с водородной деполяризацией. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями



Как правило, с водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности, так как условием протекания электрохимической коррозии является положительный знак ЭДС ($\mathcal{E} > 0$) или $\varphi_K > \varphi_A$.

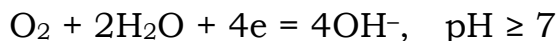
Если окислителем является O_2 , то коррозия протекает с кислородной

деполяризацией и выражается уравнениями

$$A: Me - ne = Me^{n+}, \quad \varphi_A = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0;$$



$$K: \quad \varphi_K = \varphi_{O_2/OH^-}^p = 1,23 - 0,059pH.$$



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных или пассивирующихся.

Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH, очисткой 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, введения в электролит восстановителя.

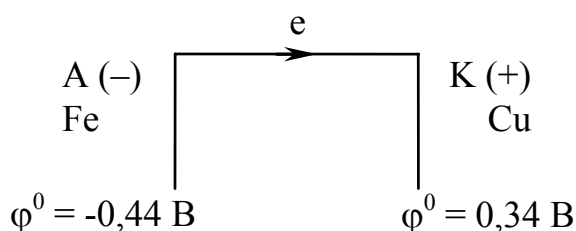
Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl^- на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и некоторых других.

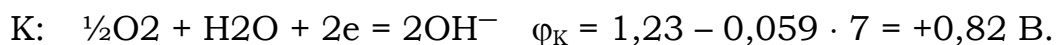
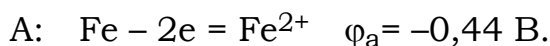
Кроме того, все металлы, за исключением Ag, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$, труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасна не только кислая, но и щелочная среда.

Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), pH=7.

В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме

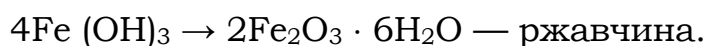
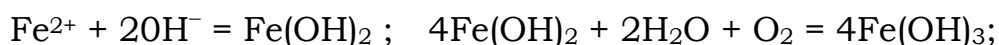




Возникающая при этом ЭДС равна

$$\mathcal{E}^0 = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В.}$$

а так как $\Delta G = -nF\mathcal{E} < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные способы защиты, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т.д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (неметаллические и металлические); в) электрохимическая защита (протекторная и электрозащита); г) изменение свойств коррозионной среды.

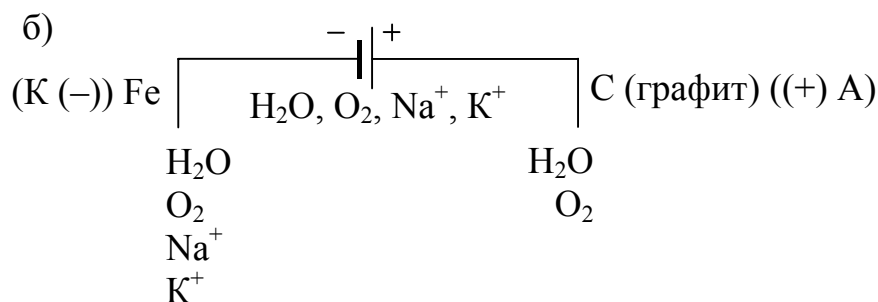
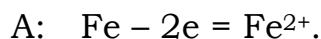
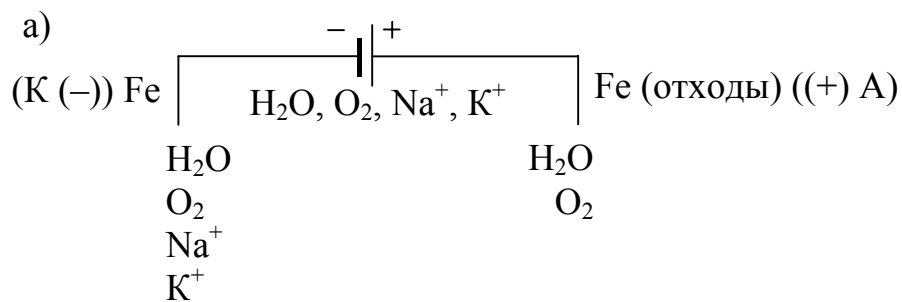
Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, нерастворимые соединения хрома, фосфора и др.).

Оксидирование, химическое и электрохимическое (анодирование) — образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

Анодное оксидирование (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Nb, Ta и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокие твердость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот, а также смеси кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом — защищаемое изделие из алюминия.



2.5. Практическое применение электрохимических систем.

2.5.1. Химические источники тока

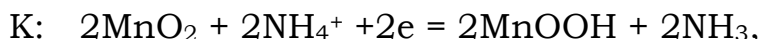
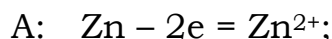
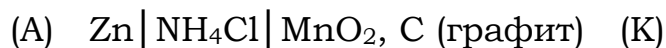
Химические источники тока (ХИТ) предназначены для преобразования химической энергии в электрическую. К ним относятся гальванические элементы (первичные или необратимые), аккумуляторы (многократного обратимого действия) и топливные элементы (непрерывного действия) или электрохимические генераторы тока (ЭХГТ). Они характеризуются величиной ЭДС, напряжением, мощностью, емкостью и энергией, величиной КПД для обратимых элементов, сроком службы, способностью поляризоваться.

В первичных (необратимых) гальванических элементах окислитель и восстановитель заложены непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Основной их недостаток — одноразовость и необратимость действия.

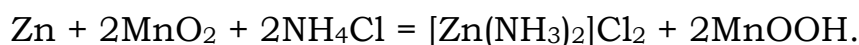
Восстановителями (анодами) в таких элементах обычно являются цинк и магний, в последние годы — литий. Окислителями (катодами) служат оксиды металлов (марганца, меди, ртути, серебра), хлориды (меди и свинца), а также кислород воздуха и др.

Для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов и

т.д. чаще всего используются сухие элементы (Ле Кланше), в которых анодом служит Zn, катодом — диоксид марганца MnO_2 с графитом, токоотводом — графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония NH_4Cl с добавкой загустителей (крахмала или муки). Схема элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции имеют вид



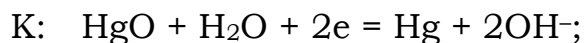
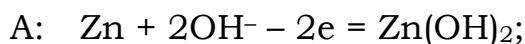
или суммарно



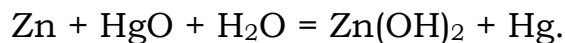
Элементы относительно недороги, однако напряжение (1,1 – 1,3 В) заметно падает во времени с увеличением нагрузки и особенно резко при низких (отрицательных) температурах. Удельная энергия элемента составляет 45 – 60 Вт·ч/кг, срок службы от 0,5 до 2 лет.

В окисдно-ртутных элементах анодом служит цинковый электрод, катодом — оксид ртути HgO , смешанный с графитом, токоотводящий электрод — графит, электролит — раствор щелочи.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно

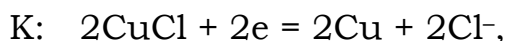
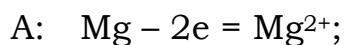
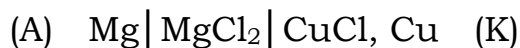


Напряжение элемента 1,0 – 1,3 В, удельная энергия 50 – 130 Вт·ч/кг, размеры небольшие, рабочая температура до $130^\circ C$, срок службы — несколько лет. Недостаток — относительно высокая стоимость и токсичность компонентов. Применяются в портативных радиоприемниках, передатчиках, кардиостимуляторах и др.

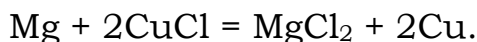
Для увеличения напряжения используются аноды из активных металлов, например магния. Ввиду их высокой активности взаимодействия с водой с выделением H_2 , что способствует их саморазряду, разработаны резервные элементы, которые приводят в рабочее состояние непосредственно перед началом их использования. Анодом служит Mg, катодом — хлорид меди (I) $CuCl$, электролит — сухой хлорид магния $MgCl_2$.

Перед использованием в элемент заливается вода.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно



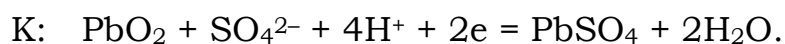
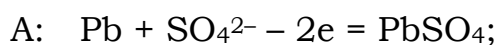
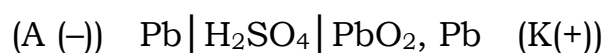
Напряжение 1,3 В, удельная энергия 30 – 60 Вт·ч/кг, емкость элемента сохраняется до 10 лет.

Аккумуляторы — химические источники тока обратимого многократного действия, в которых химическая энергия превращается в электрическую (разряд) и электрическая (под действием внешнего поля) — в химическую (заряд). При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, при заряде — как электролизер.

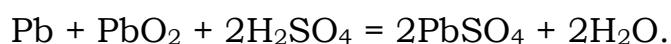
В простейшем виде аккумулятор имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. На аноде как при заряде, так и при разряде идут процессы окисления, на катоде — восстановления.

В свинцовых (кислотных) аккумуляторах анодом является система перфорированных (с множеством отверстий) свинцовых пластин, заполненных губчатым свинцом (для увеличения поверхности), катодом служит диоксид свинца PbO_2 , впрессованный в свинцовые решетки. Электролит — раствор H_2SO_4 (32 – 39%; $\rho = 1,24 - 1,3 \text{ г/см}^3$).

Схема свинцового аккумулятора и уравнения процессов разряда

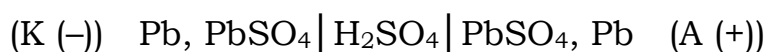


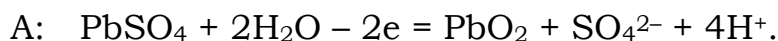
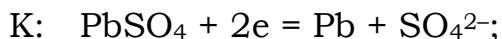
Суммарное уравнение разряда



При уменьшении ЭДС до 1,7 В аккумулятор заряжают.

Схема аккумулятора и уравнения процессов при заряде





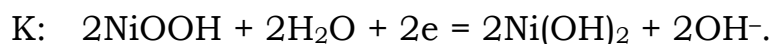
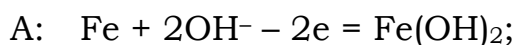
Суммарное уравнение заряда



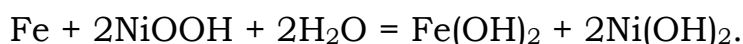
Среднее напряжение аккумулятора 1,8 – 2,0 В, удельная энергия 10 – 35 Вт·ч/кг, КПД — 80%, стоимость невысокая. Недостаток — большой вес (низкая удельная энергия), небольшой срок службы (2 – 5 лет), способность к саморазряду. Используются в автомобилях и других транспортных средствах, на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

К щелочным относят железоникелевые, никель-кадмиевые, цинк-серебряные аккумуляторы. Анодом в них служат Fe, Cd, Zn, катодом — гидроксид никеля NiOOH, оксид серебра Ag₂O. Электролит — 20 – 23%-й раствор гидроксида калия KOH.

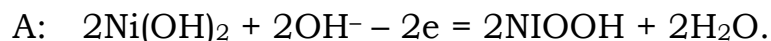
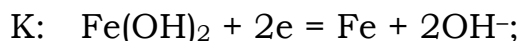
Схема железоникелевого аккумулятора и уравнения процессов разряда



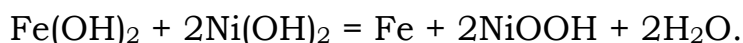
Суммарное уравнение разряда



При заряде аккумулятора



Суммарное уравнение заряда



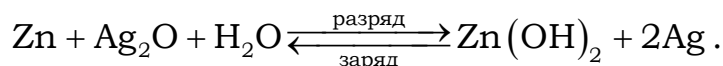
К преимуществам железо(кадмий)никелевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет), устойчивость к механическим нагрузкам, нечувствительность к сильному разряду, а также то, что они хорошо переносят высокие температуры. Недостатки — невысокие среднее напряжение (1,2 – 1,3 В) и КПД (50 – 55 %). Применяются для

питания электрокаров, аппаратуры средств связи и различной электронной аппаратуры.

Для питания различных приборов используются малогабаритные и с высоким КПД цинк-серебряные аккумуляторы



Суммарное уравнение процессов разряда и заряда



Топливные элементы — химические источники тока непрерывного действия, в которых окислитель и восстановитель не заложены заранее в рабочую зону, как в первичных элементах и аккумуляторах, а подаются непрерывно к электродам, которые во время работы топливного элемента не расходуются.

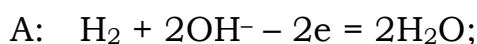
Окислитель — чистый кислород, или кислород воздуха, иногда Cl_2 , HNO_3 и др.

Восстановитель — водород, полученный химической конверсией различных водородсодержащих веществ: аммиака, метанола, гидридов металлов и др.

Электролит — чаще всего 30%-й раствор KOH.

Электроды — графитовые или пористые никелевые с добавками других металлов, катализирующих процессы.

Схема кислород-водородного топливного элемента с графитовыми электродами и уравнения электродных реакций



Суммарное уравнение электрохимической (токообразующей) реакции



В результате этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Значение стандартной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) данной реакции равно минус 237 кДж/моль. Используя соотношение (6.14), можно рассчитать значение ЭДС элемента:

$$\mathcal{E}^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{n \cdot F} = -\frac{-237 \text{ кДж / моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж / В} \cdot \text{моль}} = 1,23 \text{ В}.$$

Напряжение элемента меньше ЭДС, что обусловлено в большей степени поляризацией электродов и снижением скорости электрохимических процессов. Снижение поляризации достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов (пористые), повышением температуры (500 – 800°C) и давления (20 – 30 атм). В высокотемпературных элементах используются твердые электролиты или расплавы солей. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Установки, состоящие из батарей топливных элементов, систем хранения, переработки, очистки и подвода топлива (H_2) и окислителя (O_2), отвода продуктов реакции, называют электрохимическими генераторами тока (ЭХГТ). Удельная энергия их составляет 400 – 800 Вт·ч/кг, а КПД — 60 – 70%. Используются на космических кораблях, в электромобилях и других установках специального назначения.

2.5.2. Применение электролиза в технике

Электролиз — важнейший метод получения многочисленных окислителей (F_2 , O_2 , Cl_2), восстановителей (металлы, H_2), сложных соединений (щелочей, кислот). На электрохимических методах основано рафинирование меди, анодное окислирование (анодирование) алюминия, тантала, ниобия.

Во многих областях техники применяются процессы электролитического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий. **Гальванотехника** включает: **гальваностегию** — получение на поверхности изделий тонких металлических покрытий декоративного и специального назначения и **гальванопластику** — получение легко отделяющихся, относительно толстых точных копий с различных предметов.

Качество получаемых покрытий зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: состав электролита и значение pH, природа электродов, плотность тока, температура. Гальванические покрытия должны иметь мелкокристаллическую структуру и равномерную толщину на различных участках изделий, что очень важно для изделий сложной конфигурации с множеством отверстий. В этом случае используют электролиты с хорошей рассеивающей способностью — комплексные соединения или электролиты на основе простых солей с добавками поверхностно-активных веществ. Например, меднение, серебрение, золочение ведется, как правило, при использовании цианидных комплексов: $K[Cu(CN)_2]$, $K[Ag(CN)_2]$, $K[Au(CN)_4]$.

Существенную роль играют аноды, которые не должны содержать примесей. При этом, процессы хромирования, золочения, платинирования и др. протекают с нерастворимыми анодами из металлов, устойчивых в данном электролите. Очень важна правильно подобранная в каждом случае плотность тока. Питание ванны не постоянным, а переменным апериодичным током (реверс тока) снимает поляризационные явления.

Гальванопластика широко используется в приборостроении для получе-

ния тонкостенных изделий сложной формы (волноводы, сиффоны и др.).

В технологии получения полупроводниковых приборов важную роль играют процессы, по своей природе являющиеся электрохимическими. К ним относятся: анодное и катодное травление, осаждение тонких слоев металла на поверхность полупроводников (получение эпитаксиальных пленок), изготовление поверхностно-барьерных транзисторов (электроосаждение In на n-Ge) и др. Электрохимический способ травления имеет ряд преимуществ перед химическим: процесс становится контролируемым, скорость травления увеличивается.

2.5.3. Электрохимические преобразователи информации

В технике все шире используются электрохимические преобразователи информации — хемотронные устройства. Сравнительно простые электрохимические ячейки выполняют функции диодов, датчиков давления, температуры, интеграторов, умножителей, запоминающих устройств и т. д. Специфической особенностью хемотронных устройств является их высокая чувствительность по напряжению (10^{-3} В) и по току (10^{-6} А), малое потребление мощности (10^{-3} – 10^{-8} Вт), более низкие уровни собственных шумов и высокая надежность.