

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ

Химическая энергетика и кинетика. Электрохимия



Владимир 2012

УДК 54 (075.8)

ББК 24.я73

У 91

Авторы:

В.А. Кузурман, О.Б. Чернова, С.В. Диденко, И.В. Задорожный

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой химии, охраны труда и окружающей среды
Рыбинской государственной авиационной технологической академии
Е.Г. Степанов

Кандидат технических наук, доцент
зав. кафедрой полимерных материалов
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Е.В. Ермолаева

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Учебное пособие по химии для студентов нехимических направлений. Химическая энергетика и кинетика. Электрохимия / у91 В.А. Кузурман [и др.] ; Владим. гос. ун-т имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2012. – 92 с.
ISBN 978-5-9984-0276-0.

Настоящее учебное пособие является продолжением курса общей химии для студентов нехимических направлений. В нём излагаются современные представления о закономерностях протекания химических процессов, кинетике, равновесных состояниях, рассмотрены основы электрохимии.

Предназначено для студентов высших учебных заведений.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Табл. 3. Ил. 21. Библиогр.: 13 назв.

УДК 54 (075.8)

ББК 24.я73

ISBN 978-5-9984-0276-0

© ВлГУ, 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

В наши дни химия стала по существу центральной дисциплиной естествознания, с которой человек сталкивается в любой области своей деятельности, и ее изучение является обязательным для студентов нехимических направлений.

Химия входит в категорию естественных наук, изучающих окружающий нас мир в его непрерывном движении и многообразии. Химические явления сопровождаются изменением состава веществ и энергии. Химия изучает состав, строение, свойства и превращения веществ. Преобразование одних веществ в другие происходит по законам химической кинетики и с учетом энергетических явлений.

Данное учебное пособие является второй частью курса лекций по химии для студентов нехимических направлений высших учебных заведений. Пособие содержит шесть глав, в которых представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и законов химии. Они вводятся последовательно, в соответствии с логикой дисциплины и основными разделами курса.

Первая глава посвящена закономерностям протекания химических процессов. Особое внимание уделено законам химической термодинамики. Во второй и третьей главах даны представления о скорости химических реакций и химическом равновесии, рассмотрены факторы, влияющие на эти процессы.

В четвертой главе подробно изложены основы электрохимии, теория гальванических элементов. В пятой главе объясняются принципы написания уравнений реакций, протекающих при электролизе растворов и расплавов электролитов. В шестой главе рассмотрены вопросы коррозии металлов и эффективные способы защиты металлов от коррозии. Каждая глава заканчивается дидактическим материалом, позволяющим проверить степень понимания изложенного материала.

В приложении приведены различные электрохимические и термодинамические характеристики некоторых веществ.

Пособие составлено в соответствии с ФГОС 3-го поколения и позволяет формировать указанные в стандартах нехимических направлений профессиональные компетенции.

Глава 1. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Любой химический процесс сопровождается тем или иным энергетическим эффектом: выделением или поглощением теплоты, света, выполнением электрической или механической работы. Раздел химии, изучающий превращения энергии при химических реакциях, называется *химической термодинамикой*.

1.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Объект исследования в термодинамике называется *системой*. В термодинамике системой может быть любой объект (тело или группа тел), выделенный из окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой поверхности раздела.

Термодинамической системой называют комплекс взаимодействующих между собой физических тел, реально или мысленно обособленный от окружающей среды. Система может состоять из однородных частей, одинаковых по физическим и химическим свойствам, и неоднородных. Совокупность всех однородных частей системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела, называют *фазой*. Различают системы гомогенные (однофазовые) и гетерогенные (многофазовые).

Гомогенная система состоит из одной фазы. Это однородная система. Интенсивные свойства такой системы одинаковы во всех ее частях.

Гетерогенная система состоит из двух или более фаз, между фазами имеется поверхность (граница) раздела. К гетерогенным системам можно отнести две несмешиваемые жидкости, находящиеся в сосуде или кусочек металла, опущенный в раствор кислоты.

Термодинамическая система может через поверхность раздела обмениваться с окружающей средой энергией и веществом, либо тем или другим, или не обмениваться вовсе. По данному признаку различают изолированные системы и неизолированные.

Изолированная система – это такая система, у которой через поверхность раздела не происходит обмен с внешней средой ни энергией, ни веществом (например, сосуд с водой, закрытый пробкой, с температурой воды равной температуре окружающей среды).

Неизолированные системы могут быть закрытыми и открытыми. В *закрытых* неизолированных системах через поверхность раздела может проходить обмен с внешней средой только энергией; веществом система не обменивается. В *открытых* неизолированных системах через поверхность раздела происходит обмен с внешней средой и веществом, и энергией.

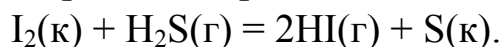
Состояние системы определяется совокупностью ее химических и физических свойств и описывается с помощью ряда независимых переменных величин – *параметров состояния* (P – давление, m – масса, T – температура, C – концентрация, E – энергия и т.д.). Если система находится при постоянной температуре ($T = \text{const}$), то она является изотермической, при постоянном давлении ($P = \text{const}$) – изобарной, при постоянном объеме ($V = \text{const}$) – система изохорная. При постоянных температуре и давлении ($T = \text{const}$ и $P = \text{const}$) – система является изобарно-изотермической.

С помощью параметров состояния можно вывести другие переменные величины, которые называют **термодинамическими функциями** (U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса, F – энергия Гельмгольца) и используют для описания реальных систем. *Термодинамические функции* – функции состояния – это величины, зависящие от термодинамических параметров состояния и не зависящие от пути перехода системы из одного состояния в другое.

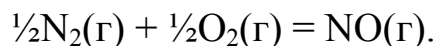
1.2. Энергетические эффекты химических процессов

В химических процессах чаще всего происходит выделение или поглощение теплоты. Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в результате химического превращения, называют **тепловым эффектом реакции**. Химические уравнения, в которых указано количество выделенной или поглощенной теплоты, называют **термохимическими уравнениями**.

В термохимических уравнениях указываются фазовые (агрегатные) состояния как исходных веществ, так и продуктов реакции: г – газообразное, т – твердое, к – кристаллическое, ж – жидкое:



В таких уравнениях допускаются дробные коэффициенты в тех случаях, когда расчет ведут на 1 моль продукта реакции:



Если реакция протекает с выделением теплоты, то такую реакцию называют *экзотермической* и в правой части уравнения записывают величину + Q, а с поглощением теплоты – *эндотермической* и записывают величину – Q.

Полная энергия системы состоит из трех видов энергии: кинетической, обусловленной движением системы как целого объекта; потенциальной, обусловленной положением системы в каком-либо поле (гравитационном, магнитном, электрическом), и внутренней. Химические процессы, как правило, протекают в относительно стандартных условиях, т.е. при отсутствии электрических, магнитных и гравитационных воздействий. В этом случае изменение кинетической и потенциальной энергии системы практически не происходит, и все энергетические эффекты обусловлены только изменением внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия системы (U) включает в себя кинетическую и потенциальную энергию составляющих систему частиц. Это энергия взаимного расположения и движения молекул вещества, атомов, входящих в состав молекулы, электронов, ядер и других частиц. Измерить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно, но можно измерять изменение внутренней энергии ΔU в конкретном процессе, в частности в ходе химической реакции. При переходе системы из начального состояния 1, от исходных веществ, в конечное состояние 2, к продуктам реакции, изменение внутренней энергии составит:

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

1.3. Первый закон термодинамики

В основе химической термодинамики лежат три основных закона, называемых иначе *началами термодинамики*. Первый закон тер-

модинамики связан с законом сохранения энергии и устанавливает эквивалентность различных ее форм. Он имеет следующую формулировку: *энергия, сообщенная системе, расходуется на увеличение (изменение) внутренней энергии и на работу, совершаемую системой против внешних сил.*

Математически первый закон термодинамики можно записать так:

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

Здесь Q – энергия (теплота), сообщенная системе; ΔU – изменение внутренней энергии системы; A – работа против внешних сил. По сути дела, первое начало термодинамики это частный случай закона сохранения энергии.

Значение внутренней энергии системы зависит от параметров состояния системы (прежде всего от температуры и давления), а ΔU – от значения этих параметров в начальном и конечном состояниях системы. Следовательно, внутренняя энергия является термодинамической функцией состояния системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_1 – внутренняя энергия системы в начальном состоянии; U_2 – внутренняя энергия системы в конечном состоянии.

В обычных условиях система находится под атмосферным давлением, которое не меняется резко и его можно считать в данный момент постоянным. В этом случае работа будет совершаться за счет изменения объема, т.е. расширения или сжатия системы в результате химической реакции:

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

Подставив значения изменения внутренней энергии ΔU и работы A при переходе изобарной системы из начального состояния в конечное в математическое выражение первого закона термодинамики, получим

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

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Выражение $(U + pV)$ обозначим через H . Тогда

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

Величину H называют *энтальпией системы*, а ΔH – изменением энтальпии системы в результате химической реакции. Таким обра-

зом, энергия (теплота), сообщенная системе, расходуется на изменение энтальпии системы. В изобарной системе (при $P = \text{const}$) тепловой эффект химической реакции Q_p равен изменению энтальпии системы ΔH .

Энтальпия H является термодинамической функцией состояния. Термодинамический смысл энтальпии заключается в следующем. Так как в выражении

$$H = U + pV$$

U – внутренняя энергия, а произведение pV – внешняя энергия, то энтальпия является суммой внутренней и внешней энергии и в изобарной системе (при $P = \text{const}$) $Q_p = \Delta H$, а в изохорной (при $V = \text{const}$) $Q_v = \Delta U$.

Таким образом, при постоянном давлении теплота процесса (тепловой эффект реакции) равна изменению энтальпии, а при постоянном объеме теплота процесса равна изменению внутренней энергии. Иначе говоря, энтальпия – термодинамическая функция, определяющая энергию, необходимую для приведения данной системы в данное состояние с учетом изменения внутренней энергии и совершаемой работы.

Первый закон термодинамики объединяет три энергетические величины: внутреннюю энергию, теплоту и работу: U , Q , A . Все величины Q , U , H и A имеют размерность энергии и выражаются в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

Теплота – это результат изменения внутренней энергии, это передача хаотического поступательного, колебательного и вращательного движения от структурных единиц системы к частицам внешней среды путем теплопроводности, излучения или конвекции.

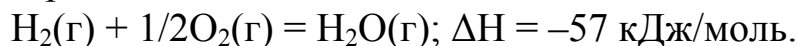
Работа – также результат изменения внутренней энергии системы: это передача упорядоченного поступательного движения от организованного потока частиц системы к частицам внешней среды с созданием в ней такого же организованного поступательного движения потока частиц, в частности работа расширения или сжатия системы за счет изменения объема в результате химического процесса.

Следовательно, работа является одной из форм передачи энергии от одной системы к другой – от системы, совершающей работу, к системе, над которой работа совершается. При этом энергия системы, которая совершает работу, будет убывать.

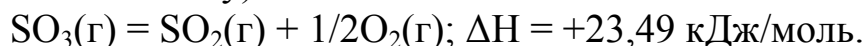
В экзотермических процессах система теряет тепловую энергию, поэтому энтальпия этого процесса будет записываться знаком минус:

$$\Delta H_{\text{экзот. реакц}} < 0.$$

Например:



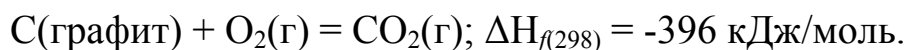
В эндотермических процессах, наоборот, система приобретает энергию, следовательно, энтальпия записывается со знаком плюс (энергия вливается в систему):



Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 моль вещества и стандартным условиям. За стандартные условия принимают давление 101325 Па и температуру 298,15 К.

Изменение энтальпии в стандартном состоянии системы отмечают верхним индексом 0 – $\Delta H^0_{298\text{К}}$.

Различают изменение энтальпии химического процесса и энтальпии образования вещества. За стандартную энтальпию образования вещества $\Delta H^0_{f(298)}$, CO_2 принимают стандартную энтальпию такой реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии:



Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю. Так, для газов кислорода и водорода, металлической меди и т.п. $\Delta H^0_{f(298)} = 0 \text{ кДж/моль}$.

Стандартные энтальпии образования веществ – величины табличные, приведенные в различных справочниках. По значениям стандартных энтальпий образования веществ можно судить об устойчивости соединений. Чем более отрицательное значение имеет энтальпия образования, тем данное соединение более термодинамически стойкое: оксид ZnO устойчивее оксида CdO , так как $\Delta H^0_{f(298), \text{ZnO}} = -350,6 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta H^0_{f(298), \text{CdO}} = -260 \text{ кДж/моль}$.

1.4. Законы термохимии. Термохимические расчеты

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций.

Первый закон термохимии (закон Ломоносова-Лавуазье-Лапласа) определяет, что *при разложении сложного вещества на простые*

происходит изменение энтальпии, равное изменению энтальпии (с противоположным знаком) при образовании этого сложного вещества из простых веществ.

Второй закон термодинамики (закон Гесса) устанавливает, что энтальпия реакции зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от промежуточных состояний и пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий. Закон Гесса – основной закон термодинамики – является частным случаем закона сохранения энергии. Из закона Гесса вытекают несколько важных следствий.

Первое следствие. Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции с противоположным знаком.

Второе следствие. Тепловой эффект реакции (энтальпия химического процесса) равен разности между суммой энтальпий образования конечных продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \Delta H^0_{f(\text{кон. прод})} - \sum \Delta H^0_{f(\text{исх. в-в})}$$

Третье следствие. Если в результате ряда последовательных химических реакций система проходит состояние, полностью совпадающее с исходным (круговой процесс), то сумма тепловых эффектов этих реакций равна нулю.

1.5. Энтропия. Энергия Гиббса. Направленность химических процессов

Большинство химических процессов представляет собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц относительно друг друга.

Частицам (атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Например, если баллон с газом соединить с сосудом большего объема, то газ из баллона будет распределяться по всему объему сосуда, т.е. система из состояния с меньшим беспорядком переходит в состояние с большим беспорядком.

Количественной мерой беспорядка является энтропия S. Другими словами, энтропия – мера неупорядоченности системы. Ее пред-

ставляют как логарифмическое выражение вероятности существования вещества или различных его форм:

$$S = k \ln W,$$

где S – энтропия, k – коэффициент пропорциональности (постоянная Больцмана), W – термодинамическая вероятность существования вещества или какой-либо его формы, т.е. число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества.

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). Чтобы оценить изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 необходимо, как обычно, из величины какого-либо свойства, характеризующего конечное состояние, вычесть величину того же свойства, характеризующего начальное состояние:

$$\Delta S = S_1 - S_2 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Единица измерения энтропии – джоуль на моль-кельвин (Дж/моль·К). Энтропия растет с повышением температуры, при плавлении твердого вещества, при кипении жидкости, при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией и т.д. В отличие от энтальпии для энтропии возможны экспериментальные определения абсолютных значений. Поэтому стандартные энтропии образования обозначают $S^0_{обр}$. Значком ΔS^0 обозначают изменение энтропии в результате химического процесса.

Стандартная энтропия образования вещества – это абсолютная энтропия, соответствующая стандартному состоянию вещества при стандартной температуре 298 К. Она обозначается S^0_{298} .

Изменение энтропии в химических реакциях вычисляют как разность между энтропиями конечного и начального состояний системы. Расчет $\Delta S_{x,p}$ производят так же, как и расчет $\Delta H_{x,p}$, т.е. по следствию из закона Гесса:

$$\Delta S_{x,p} = \sum S_{обр(к.н)} - \sum S_{обр(исх. в-в)}.$$

Второй закон термодинамики определяет направление самопроизвольных процессов, т.е. таких процессов, которые идут сами по себе (без вмешательства извне): *в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т.е. $\Delta S > 0$* . Иначе говоря, в изолированных системах возможны только такие само-

произвольные процессы, которые приводят к возрастанию энтропии. Переход же системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии, и самопроизвольное протекание подобного процесса менее вероятно. Так, в рассмотренном выше примере невероятно, чтобы газ самостоятельно собрался в баллоне. В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

Нетрудно понять, что энтропия возрастает при переходе жидкости в пар, при растворении кристаллического вещества, при расширении газов и т.д. Во всех этих случаях наблюдается уменьшение порядка в относительном расположении частиц. Наоборот, в процессах конденсации и кристаллизации веществ энтропия уменьшается.

Третий закон термодинамики определяет, что энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов при температуре 0 К , равна нулю.

Стремление системы к возрастанию энтропии называют *энтропийным фактором*. Этот фактор тем больше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением $T \cdot \Delta S$.

Стремление системы к понижению потенциальной энергии называют *энтальпийным фактором*. Количественно эта тенденция поведения системы выражается тепловым эффектом процесса, т. е. значением $\Delta H_{x.p}$.

Энтальпия и энтропия отражают два противоположно направленных процесса любой системы. Если ΔH отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление простых молекул к объединению в более крупные, т.е. стремление системы к состоянию с минимальным значением энергии, то ΔS отражает противоположную тенденцию, а именно стремление к разрушению агрегатов и к беспорядочному расположению частиц. Стремление системы к минимальной энергии заставляет частицы взаимодействовать друг с другом и образовывать устойчивые агрегаты с наименьшим объемом, а тепловое движение расталкивает частицы, увеличивая объем системы. В состоянии равновесия обе тенденции становятся равными, энтальпийный и энтропийный факторы компенсируют друг друга.

Поскольку ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS – в Дж/моль·К, то для количественного сопоставления их необходимо привести к оди-

наковым единицам. Для этого ΔS умножают на значение абсолютной температуры T . В результате получается равенство:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S.$$

Самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. Если брать по отдельности оба фактора, то химический процесс будет самопроизвольно протекать в сторону уменьшения общего запаса энергии системы и в сторону увеличения беспорядка в расположении отдельных частиц. Это две противоположно направленные тенденции любого химического процесса.

Объединенный количественный критерий принципиальной осуществимости процесса, с помощью которого можно определить, как далеко идет процесс, можно ли увеличить степень превращения исходных веществ в продукты реакции, как влияют на течение процесса температура, давление и другие факторы, можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении, ввел американский ученый Дж. Гиббс в виде новой термодинамической функции, впоследствии названной *энергией Гиббса*, которую обозначают буквой G , а для химического процесса – ΔG . Величина ΔG связана с величинами ΔH и ΔS следующим соотношением:

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

Термодинамический анализ данного соотношения показывает, что $\Delta G < 0$ есть условие возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. При $\Delta G > 0$ протекание реакции в прямом направлении невозможно. Если же $\Delta G = 0$, наступает термодинамическое равновесие.

Следовательно, свободная энергия Гиббса является критерием протекания химического процесса. Мерой химического сродства является убыль ΔG , т.е. чем более отрицательным будет значение ΔG , тем дальше система от состояния химического равновесия, тем более она реакционноспособна. Величину ΔG называют *свободной энергией Гиббса*. Это часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу в данных условиях.

О возможной направленности химического процесса можно судить по знакам изменения функций ΔH и ΔS . Влияние знака при ΔH и ΔS на направление протекания химического процесса представлено в

табл.1. Если в результате расчета энергии Гиббса получится, что данная конкретная реакция при стандартной температуре (298 К) не идет, необходимо выяснить ее обратимость, т.е. возможность протекания процесса при других температурах.

Подобно стандартной энтальпии образования вещества $\Delta H^0_{обр}$ в справочных таблицах имеются значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при стандартной температуре $\Delta G^0_{обр,298}$. Эту величину можно рассчитать по известному уравнению:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T_0 \cdot \Delta S^0_{298}.$$

При этом, ΔG^0_{298} образования простых веществ, аналогично ΔH^0_{298} образования простых веществ, равны нулю.

Зная значения стандартных энергий Гиббса образования отдельных веществ, можно по известному правилу (второе следствие из закона Гесса) рассчитывать энергию Гиббса конкретной реакции:

$$\Delta G^0_{x.p.} = \sum \Delta G^0_{обр(кон. прод)} - \sum \Delta G^0_{обр.(исх. в-в)}.$$

Таблица 1

Влияние знака функций на направление протекания реакции

Знак изменения функции			Направление самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Реакция протекает в прямом направлении при любых температурах. Она необратима
+	-	+	В прямом направлении реакция невозможна ни при какой температуре. Она необратима. Может протекать только в обратном направлении.
-	-	±	Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при низких температурах.
+	+	±	Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при высоких температурах

Значения стандартных термодинамических функций образования веществ несут определенную информацию об этих соединениях. По величине стандартной энтальпии образования вещества $\Delta H^0_{обр}$, ее знаке можно судить о прочности соединения. Так как $\Delta H^0_{обр}$ характеризует энергию, которая выделяется (поглощается) в результате образования вещества из элементов, то соответственно для разрушения вещества на составные части (атомы) требуется такое же количество энергии, но взятой с противоположным знаком (первое следствие из закона Гесса). Большинство нейтральных (молекулярных) соединений имеют знак минус у энтальпий образования.

Это значит, что они являются экзотермическими, обладающими меньшим запасом энергии, чем элементарные вещества, из которых они получены. Чем более отрицательна величина энтальпии образования, тем больше требуется энергии для разрушения молекулы на элементарные атомы. Эндотермическими являются некоторые группы соединений: гидриды, оксиды, нитриды, карбиды, металлы в газообразном состоянии, газообразные атомы неметаллов и небольшое число ионов в растворах. Для них $\Delta H^0_{обр}$ имеет положительное значение.

Это значит, что такие соединения, атомы, ионы получены с затратой энергии. Следовательно, такие состояния вещества являются неустойчивыми. Стандартная энтропия образования вещества $S^0_{обр}$ всегда положительная величина, и чем больше ее численное значение, тем менее упорядочено вещество. По величине стандартной энтропии образования можно судить об агрегатном состоянии того или иного соединения, о наиболее устойчивой модификации одного и того же вещества, о разветвлении структуры молекулы и ряде других структурных особенностей химических соединений.

Рассмотрим термодинамическую систему с точки зрения ее фазового состава. Ранее говорилось, что гомогенная система – это однородная система, состоящая из реагирующих веществ, не разделенных поверхностями раздела (т.е. находящихся в одной фазе), а гомогенная (однородная) часть гетерогенной (неоднородной) системы или совокупность однородных частей системы, обладающая одинаковым химическим составом и свойствами, отделенная от остальных частей системы поверхностью раздела, называется фазой. Свойства такой системы одинаковы во всех ее частях, а сама она составляет единое целое. Гетерогенная же система состоит из реагирующих веществ, разделенных поверхностями раздела, т.е. находящихся в разных фазах.

Жидкой фазой называют жидкую часть гетерогенной системы либо область существования вещества в жидком виде на диаграмме состояния. Жидкая фаза – это одно из возможных состояний термодинамической системы. *Твердой фазой* называется твердая часть гетерогенной системы либо область существования вещества в твердом виде на диаграмме состояния. Это также одно из возможных состояний термодинамической системы.

Минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена система, называются *компонентами*.

Правило фаз. Зависимость между числом фаз (Φ), числом независимых компонентов (K) равновесной системы и числом степеней свободы (C) выражается в виде соотношения:

$$\Phi + C = K + 2.$$

Правило фаз определяет связь между числом внешних и внутренних факторов и количеством существующих фаз. Для химических систем из внешних факторов равновесия наибольшее значение имеют два фактора: давление и температура. Под внутренними факторами равновесия понимается число независимых компонентов системы K . Следовательно, общее число факторов, определяющих фазовое равновесие, равняется сумме внешних и внутренних факторов, т. е. $K + 2$. Число степеней свободы C определяется как разность между максимально возможным числом фаз, равным $K + 2$, и действительно существующим числом фаз в системе: $C = (K + 2) - \Phi$ или $\Phi + C = K + 2$. На основе правила фаз проводят построения диаграмм состояния.

Диаграмма состояния, фазовая диаграмма – это графическое описание всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в системе основных параметров состояния – температуры, давления и состава. На рис. 1 представлена диаграмма состояния однокомпонентной системы воды.

Тройная точка – это точка на диаграмме состояния, соответствующая равновесному сосуществованию

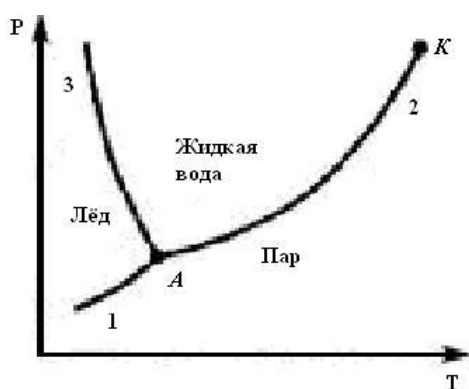


Рис. 1. Диаграмма состояния воды: 1 – кривая возгонки (сублимации); 2 – кривая кипения; 3 – кривая плавления; А – тройная точка; К – критическая точка.

равновесному сосуществованию твердой, жидкой и газообразной фазы вещества. Точка на диаграмме состояния, характеризующая критическое состояние вещества, называется *критической точкой*. Состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром, т. е. когда плотность пара становится равной плотности жидкости, называют *критическим состоянием*.

Переход вещества из одной фазы в другую называют *фазовым переходом*. Он происходит при испарении, кри-

сталлизации, плавлении и других процессах. Различают фазовый переход первого и второго рода. В первом случае плотность, энтальпия и другие термодинамические функции изменяются скачком, во втором – указанные величины непрерывны, а скачок испытывают производные этих функций по давлению и температуре. Примерами фазового перехода первого рода служат все агрегатные превращения, второго – переход ферромагнетика в парамагнетик.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое система и фаза с точки зрения термодинамики?
2. Что называют гомогенной и гетерогенной системами?
3. В чем различие изолированной и неизолированной систем?
4. Какие известны термодинамические функции?
5. Чем отличаются термодинамические функции от параметров состояния?
6. Какие уравнения называются термохимическими?
7. Что такое тепловой эффект реакции?
8. В чем различие эндо- и экзотермических реакций?
9. Чем определяется внутренняя энергия?
10. В чем сущность первого закона термодинамики?
11. Каков физический смысл энтальпии?
12. Как взаимосвязаны энтальпия, теплота, работа?
13. Какое состояние термодинамической системы принято считать стандартным?
14. В чем сущность 1-го и 2-го закона термохимии?
15. Какое определение можно дать понятию энтропия?
16. В чем сущность второго закона термодинамики?
17. Как формулируется третий закон термодинамики?
18. Что такое энергия Гиббса?
19. При помощи какого критерия и как можно судить о направленности химического процесса?
20. Как влияют знаки изменения функций ΔH^0 и ΔS^0 на направление протекания химических реакций?
21. Что определяет правило фаз?
22. Что показывает диаграмма состояния?
23. При каких процессах происходит фазовый переход?

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ

2.1. Сущность кинетики химических процессов

Учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов (концентрации реагентов, температуры, давления, катализатора и т.д.) называется *химической кинетикой*.

Химические реакции протекают с различной скоростью. Одни реакции заканчиваются в течение долей секунды (разложение взрывчатых веществ), другие – продолжают минутами, часами, сутками, третьи – длятся десятки, сотни, тысячи лет (процессы, протекающие в земной коре).

Скорость конкретной реакции тоже может изменяться в широких пределах в зависимости от условий ее протекания (смесь водорода и кислорода при обычной температуре может сохраняться без изменений неограниченное время; при введении в нее соответствующего катализатора она реагирует весьма бурно; при 630 °С она реагирует и без катализатора).

Под *химической реакцией* обычно понимают процессы превращения одних веществ в другие. В их основе лежат акты перемещения атомов от одних молекулярных структур к другим и изменение электронных состояний взаимодействующих частиц. Такие процессы возможны только при столкновении атомов или молекул взаимодействующих веществ. В этом смысле химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются связи между атомами. При химической реакции происходит деление как энергии, так и молекул при сохранении общего числа атомов (соблюдение закона сохранения).

В гл. 1 при рассмотрении законов химической термодинамики было показано, что изменение свободной энергии Гиббса определяет принципиальную возможность проведения химической реакции ($\Delta G < 0$) и ΔG является «движущей силой» химического процесса. Однако эту величину нужно считать лишь необходимым условием, но не достаточным для реального протекания процесса. В реальных условиях появляется ряд факторов, вызывающих своеобразное «сопротивление» протеканию химической реакции.

Принципиально возможные химические процессы не всегда осуществляются в действительности. Примером могут служить металлы (алюминий, цинк, хром и др.), которые должны были бы полностью окисляться кислородом воздуха, т.к. ΔG этих процессов меньше нуля, однако изготовленные из них детали и конструкции длительное время эксплуатируются в атмосфере воздуха. То же самое можно сказать об углеводородах, которые, казалось бы, самопроизвольно должны гореть на воздухе, но на деле могут без изменения длительно пребывать в воздушной среде. Это объясняется тем, что процессы их окисления протекают очень медленно, т.е. в законах термодинамики фактор времени отсутствует, а в реальных условиях химические превращения протекают во времени.

Многие химические реакции являются сложными, многостадийными процессами. Отдельные стадии реакции могут идти с большим трудом и этим обуславливать медленное протекание всего процесса. Образование отдельных промежуточных соединений может приводить к повышению энергии Гиббса, и эти стадии являются своеобразным «барьером» на пути превращения исходных реагентов в продукты реакции.

При изучении химических реакций важно знать не только почему протекает та или иная реакция, но и механизм, по которому происходит превращение, и глубину этого превращения.

Под *механизмом реакции* обычно понимают сам процесс превращения, т.е. через какую стадию или ряд стадий должны пройти исходные вещества, чтобы превратиться в конечные продукты. Причем каждая стадия для своего успешного завершения требует, чтобы произошли все предыдущие стадии.

Глубина превращения (степень превращения) характеризует полноту превращения исходных веществ в продукты реакции. При изучении химических реакций было установлено, что для протекания химической реакции необходимы столкновения молекул. Число столкновений в секунду характеризует *скорость реакции*. В газах и жидкостях столкновения происходят во всем объеме реакционной смеси, а в гетерогенных системах – на границе раздела фаз. Отсюда следует, что *скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия за единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)*.

При каждом элементарном акте взаимодействия число молекул исходных веществ уменьшается, а число молекул продуктов реакции увеличивается. Это означает, что в результате химической реакции изменяются концентрации (массы) как реагентов, так и образующихся веществ. На рис. 2 кривой *б* показано уменьшение концентрации исходного вещества, а кривой *а* – увеличение концентрации продукта реакции с течением времени τ .

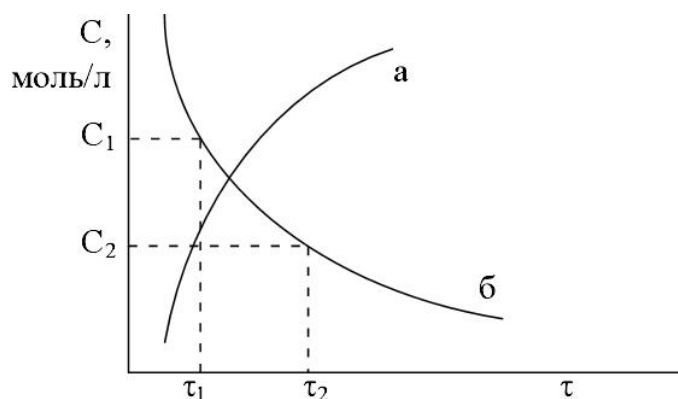


Рис. 2. Изменение концентраций с течением времени

Скорость реакции количественно можно характеризовать изменением концентрации любого участвующего в реакции вещества за единицу времени. В этом случае концентрацию, как правило, выражают в молях на литр, время – в секундах. Различают среднюю скорость реакции v_{cp} и мгновенную v_{τ} .

Средняя скорость v_{cp} показывает изменение концентрации вещества (см. рис. 2) за определенный интервал времени от τ_1 до τ_2 . Она выражается следующим отношением:

$$v_{cp} = \pm(C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta \tau.$$

Здесь знак « \pm » относится к концентрациям исходных веществ и указывает на то, что их концентрация убывает, а знак « $+$ » относится к концентрациям продуктов реакции, которые возрастают.

Мгновенная скорость v_{τ} – это скорость реакции в данный момент времени τ , ее можно назвать истинной скоростью. Для определения мгновенной скорости в данный момент времени необходимо определить изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени $\Delta \tau = > 0$. Математически мгновенная скорость определя-

ется производной от концентрации по времени. Она равна тангенсу угла наклона (α) касательной к кривой, показывающей форму изменения концентраций от времени (рис. 3) в соответствующий момент (рис. 3, точка k):

$$v_{\tau} = dc/d\tau = \operatorname{tg}\alpha.$$

Величина угла наклона касательной будет убывать, следовательно, скорость реакции будет уменьшаться.

Для реакции $A + B = D$:

$$v_A = -dCA/d\tau;$$

$$v_B = -dCB/d\tau;$$

$$v_D = +dCD/d\tau.$$

Если для определения скорости реакции брать за количество изменяющегося вещества – количество молей, за единицу времени – секунды, а за единицу реакционного пространства – литр (для гомогенных систем) и за единицу площади межфазового пространства – квадратный метр (для гетерогенных систем), то

$$v_{\text{гомоген}} = [\text{колич. вещества}]/[\text{время}] [\text{объем}] = \text{моль/с}\cdot\text{л};$$

$$v_{\text{гетероген}} = [\text{колич. вещества}]/[\text{время}] [\text{площадь}] = \text{моль/с}\cdot\text{м}.$$

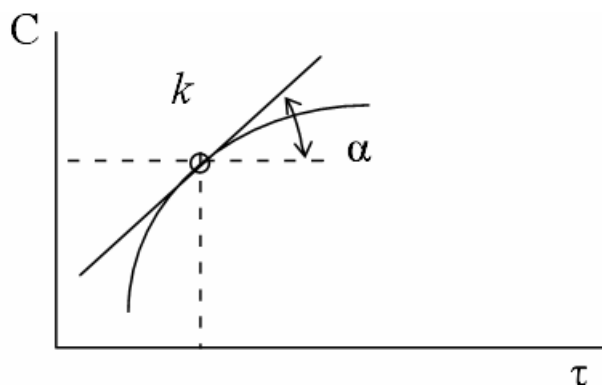


Рис. 3. Определение мгновенной скорости реакции

Однако скорость реакции можно определить по любому компоненту. Выбор вещества обуславливается легкостью, удобством и точностью определения количества вещества в реакционной системе (например: объем выделенного газа, масса образующегося осадка, изменение кислотности раствора и др.).

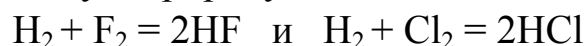
На величину скорости химической реакции влияет множество факторов, прежде всего природа реагирующих веществ, их концен-

трация, температура, давление (если в реакции участвуют газы), катализаторы (ингибиторы), дисперсность поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), степень диффузии.

2.2. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций

2.2.1. Химическая природа реагирующих веществ

Для того чтобы произошел химический процесс взаимодействия, частицам необходимо столкнуться. Столкнувшись, молекулы реагентов должны произвести рекомбинацию своих составных частей – атомов. Это значит, что в процессе столкновения должны разорваться химические связи в исходных молекулах и образоваться новые химические связи в молекулах продуктов реакции. Степень трудности разрушения химических связей в исходных реагентах зависит от энергии связи, а величина энергии связи является одним из основных качеств, характеризующих химическую природу вещества. Так, скорость реакций



будет разная, т.к. при всех одинаковых условиях энергия связи в молекуле фтора значительно меньше, чем в молекуле хлора. Следовательно, фтор будет легче распадаться на атомы и взаимодействовать с водородом. В понятие «природы реагирующих веществ» входит совокупность факторов, определяющих структуру и реакционную способность частиц. Ею определяется специфика взаимодействия. Так, реакции с участием полярных молекул протекают быстрее, чем процессы между неполярными молекулами. Известно также, что при взаимодействии молекул большое влияние на скорость оказывает расположение функциональных групп.

Превращение веществ происходит за счет перераспределения электронных плотностей между составляющими их атомами, что приводит к разрушению старых и образованию новых химических связей.

2.2.2. Концентрации реагирующих веществ

Как отмечалось выше, взаимодействие между молекулами реагентов может происходить только при их столкновениях: чем чаще

происходят столкновения молекул, тем быстрее протекает реакция. Так как число столкновений зависит от концентрации, то с увеличением концентрации увеличивается и скорость реакции.

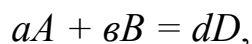
Форма зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется *законом действующих масс*, открытым норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге. Сейчас установлено, что этот закон справедлив только для элементарных реакций.

По сложности процесса взаимодействия реакции делятся на простые (элементарные) и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию по стехиометрическому уравнению. Сложными являются реакции, протекающие через ряд последовательных стадий, параллельных направлений, цепные, сопряженные, и таких реакций большинство.

Закон действующих масс, справедливый для элементарных (протекающих в одну стадию) реакций, имеет следующую формулировку:

скорость элементарной химической реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции, записанной в общем виде



скорость согласно закону действующих масс выражается следующим кинетическим уравнением:

$$v = k [A]^a [B]^b.$$

Кинетическое уравнение – это форма зависимости скорости реакций от концентраций реагентов. В этом уравнении $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ; k – константа скорости данной реакции. Физический смысл константы скорости заключается в следующем: она численно равна скорости реакции v при концентрациях реагирующих веществ равных единице: $[A] = 1$ моль/л, $[B] = 1$ моль/л. Иначе говоря, константа скорости k – это удельная скорость реакции.

Константа скорости зависит от температуры, природы реагирующих веществ и катализатора, от площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), но не зависит от концентраций реагентов.

В зависимости от числа молекул (частиц), участвующих в элементарном химическом акте, различают молекулярность реакции, т.е. моно-, би- и тримолекулярные реакции. В их элементарном акте участвуют, соответственно, одна, две и три молекулы:

$N_2O_5 = NO_2 + NO + O_2$ – мономолекулярная реакция;

$2NO_2 = N_2O_4$ – бимолекулярная реакция;

$2NO + Cl_2 = 2NOCl$ – тримолекулярная реакция.

Кинетические уравнения этих реакций соответственно имеют вид:

$$v = k[N_2O_5];$$

$$v = k[NO_2]^2;$$

$$v = k[NO]^2 [Cl_2].$$

Элементарный акт взаимодействия более трех молекул (частиц) практически не известен, поэтому четыре и более молекулярные реакции не встречаются.

Кроме молекулярности реакции в химической кинетике оперируют также понятием *порядок реакции* – сумма показателей степеней при концентрациях веществ в кинетическом уравнении закона действующих масс.

Для реакций, приведенных выше, порядок реакции равен соответственно единице, двум и трем. Для сложных реакций порядок реакции, как правило, не равен сумме показателей степени – он определяется экспериментальным путем и может быть даже дробной величиной.

Размерность константы скорости реакции k зависит от суммы показателей степеней при концентрациях веществ, т.е. от порядка реакции. Так, в реакциях 1-го порядка $v = k[A]$ размерность k будет $с^{-1}$, в реакциях 2-го порядка $v = k[A]^2$ размерность k будет $л/моль \cdot с$, в реакциях 3-го порядка $v = k[A]^3$ константа k имеет размерность $л^2/моль^2 \cdot с$. В реакциях n -го порядка константа k будет имеет размерность $л^{(n-1)}/моль^{(n-1)} \cdot с$.

Скорость сложных химических процессов, протекающих через ряд промежуточных реакций, обычно определяют по той промежуточной стадии, которая идет наиболее медленно.

2.2.3. Влияние температуры и давления

На основании изучения большого числа химических реакций, голландский ученый Я. Вант-Гофф установил следующее правило: по-

вышение температуры на каждые 10 °С увеличивает скорость гомогенных реакций в 2–4 раза. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 °С, называется *температурным коэффициентом скорости* или коэффициентом Вант-Гоффа и обозначается буквой γ . **Правило Вант-Гоффа** выражается формулой:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\Delta t/10},$$

где v_{t_2} и v_{t_1} – скорости реакции соответственно при температурах t_2 и t_1 ($t_2 > t_1$); γ – температурный коэффициент реакции. Обычно в химических реакциях γ принимает значения от 2 до 4.

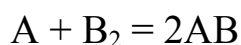
Уравнение Вант-Гоффа является упрощенным выражением зависимости скорости реакции от температуры. Более точная зависимость скорости от температуры получена шведским ученым С. Аррениусом, который показал, что константа скорости реакции k имеет следующую зависимость от температуры:

$$\ln k = -(E_a/RT + C), \text{ откуда} \\ k = A \cdot e^{-(E_a/RT)},$$

где A – постоянный множитель, не зависящий от температуры и концентрации; e – основание натурального логарифма ($e = 2,713$); T – абсолютная температура, К; E_a – энергия активации, кДж/моль, т.е. та энергия, которую нужно сообщить молекулам (частицам), находящимся в исходном состоянии, чтобы они могли вступить в реакцию; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К).

По теории Аррениуса химическая реакция может происходить только при столкновении активных частиц, имеющих такое количество энергии, которое необходимо для осуществления реакции, т.е. для преодоления сил отталкивания, возникающих между электронными оболочками частиц, и их взаимодействия. Активные частицы, прежде чем превратиться в конечный продукт, при столкновении друг с другом образуют промежуточную группировку, называемую *активированным комплексом*. Активированный комплекс является очень неустойчивым переходным состоянием системы, в котором происходит перераспределение химических связей. В дальнейшем исходные химические связи окончательно разрушаются и образуются конечные связи, образуются продукты реакции.

Для реакции



процесс взаимодействия графически можно изобразить так:



Энергия активации, входящая в уравнение Аррениуса, представляет собой разность между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. Энергия активации имеет свое значение для каждого процесса и, таким образом, является характеристической величиной конкретной реакции. Можно говорить о том, что она определяет влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции. Если сравнивать энергию активации и энергию диссоциации веществ, то энергия активации по величине меньше, чем энергия диссоциации наименее прочной связи в молекулах реагирующих веществ. На рис.4 представлена энергетическая схема для экзотермической реакции:

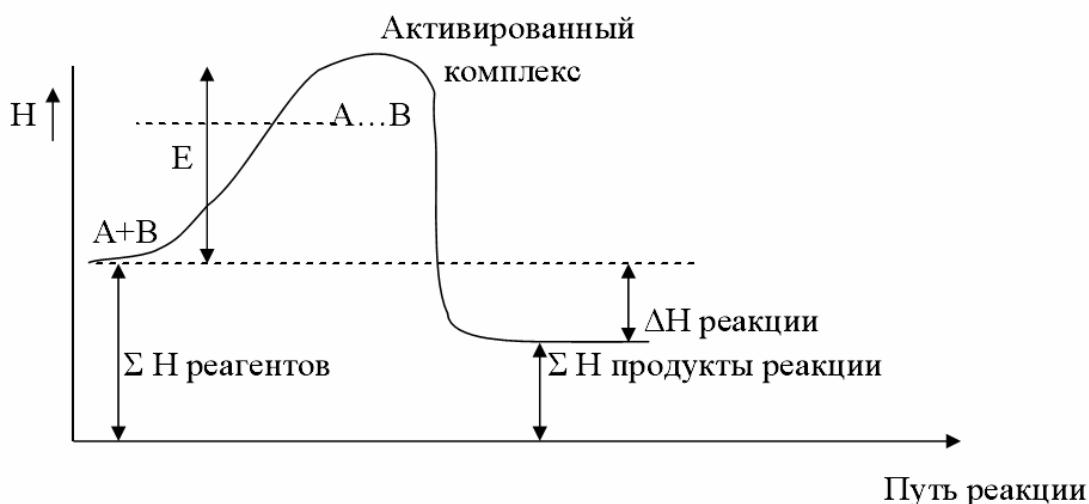


Рис. 4. Энергетическая схема хода реакции $A + B = AB$

Активация молекул может быть осуществлена при нагревании или растворении вещества, при выделении энергии в ходе самой реакции, при поглощении ими квантов светового, радиоактивного, рентгеновского или другого излучения, под действием ультразвука, электрического разряда и даже при ударе о стенку сосуда.

Для расчета энергии активации по экспериментальным данным строят зависимость логарифма скорости реакции $\lg v$ от величины $1/T$ (рис. 5). Эта зависимость в данных координатах имеет линейный характер, поэтому величину энергии активации E_a можно определить как:

$$E_a = - \operatorname{tg} \beta R / 0,434,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

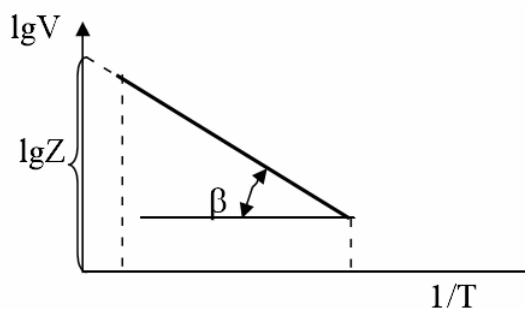


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости реакции v от величины, обратной абсолютной температуре $1/T$

В случае взаимодействия газообразных реагентов на скорость реакции влияет также давление. Повышение давления равносильно увеличению концентрации газов во всей системе. Соответственно, сжатие системы в два раза приводит к увеличению концентрации каждого из газов тоже в два раза, а понижение давления дает обратный эффект. Так как зависимость скорости простых реакций от концентраций определяется законом действующих масс, по этому закону можно оценить изменение скорости химической реакции при изменении величины давления в данной системе.

2.3. Гомогенный катализ

Скорость реакции часто зависит от присутствия в системе «постороннего» вещества, с которым реагенты способны образовывать промежуточные соединения (активированный комплекс) и этим ускорять реакцию. Такие вещества называют катализаторами.

Катализатором называют такое вещество, которое своим присутствием и участием в реакции изменяет скорость, но в конечном итоге выделяется в первоначальном (качественном и количественном)

виде. Увеличение скорости реакции при помощи катализатора называют *катализом*. Если катализатор находится в таком же агрегатном состоянии, что и реагенты, и между взаимодействующими веществами и катализатором нет поверхности раздела, то такой катализ называют *гомогенным*.

Сущность гомогенного катализа состоит в следующем. Исходные вещества (реагенты), превращаясь в продукты реакции, должны преодолеть энергетический барьер, равный энергии активации E_a (рис. 6).

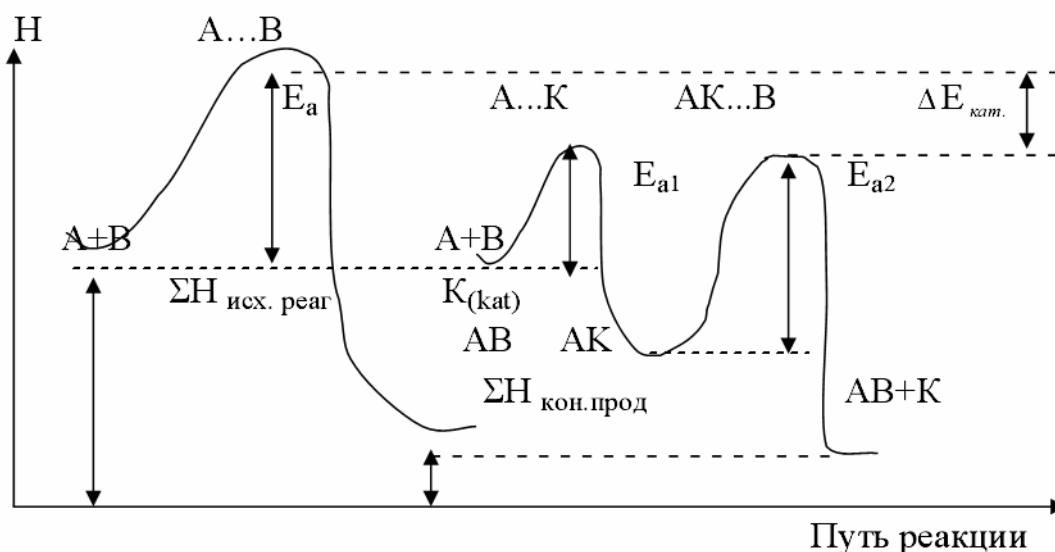


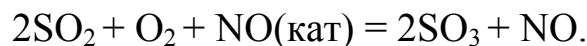
Рис. 6. Изменение энтальпии системы для реакции $A + B = AB$ без катализатора и для каталитической реакции $A + B + K = AB + K$

E_a – энергия активации реакции без катализатора;
 E_{a1} и E_{a2} – энергии активации каталитической реакции;
 АК – соединение вещества катализатора с одним из реагентов;
 A...K, АК...B – активированные комплексы каталитической реакции;
 A...B – активированный комплекс обычной (некаталитической) реакции;

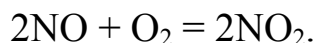
$\Delta E_{кат}$ – снижение энергии активации под действием катализатора.

При гомогенном катализе катализаторы уменьшают величину энергетического барьера вследствие взаимодействия катализатора с одним из реагентов. При этом образуется промежуточный комплекс. Затем этот промежуточный (активированный) комплекс взаимодействует со вторым реагентом, образуя конечные продукты и высвобождая катализатор в неизменном первоначальном виде.

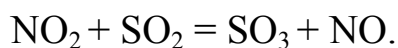
За счет образования промежуточного комплекса реагент – катализатор энергетический барьер уменьшается на величину $\Delta E_{кат}$. Примером гомогенного катализа может служить реакция окисления SO_2 в нитрозном способе получения серной кислоты:



Без катализатора реакция идет медленно и процесс неэффективен. Катализатор, оксид азота (II), первоначально взаимодействует с кислородом, образуя активированный комплекс NO_2 :



Затем это промежуточное соединение легко взаимодействует с оксидом серы (IV), окисляя его до SO_3 и выделяя в первоначальном виде катализатор:



Применение катализатора NO сопровождается уменьшением энергетического барьера на величину $\Delta E_{кат}$ и значительно ускоряет реакцию.

2.4. Особенности кинетики гетерогенных реакций

Гетерогенные реакции – это реакции между химическими реагентами, находящимися в различных агрегатных состояниях. К таким процессам относятся: горение топлив, взаимодействие металлов с кислотами, получение азотной кислоты абсорбцией оксидов азота водой, выщелачивание кислотами руд, обработка нефтепродуктов серной кислотой и др.

Особенностью гетерогенных процессов является то, что взаимодействие между реагентами происходит на границе раздела фаз. На скорость таких реакций влияют как химические, так и физические факторы, к которым относятся: величина поверхности раздела фаз и быстрота переноса вещества из объема к границе раздела и от нее в объем. Для увеличения поверхности раздела фаз измельчают твердое вещество либо распыляют один из двух несмешивающихся жидких реагентов. Следовательно, на скорость гетерогенных реакций влияет *степень дисперсности* реагента. Так как твердое вещество в результате взаимодействия изменяет только свою массу (концентрация его всегда постоянна), то в кинетическое уравнение закона действующих

масс концентрации твердых веществ не включается (либо приравняются единице).

Химические реакции в гетерогенных системах протекают на поверхности раздела фаз. Для непрерывного течения реакции необходимы постоянная доставка реагента к поверхности раздела фаз и удаление с этой поверхности образовавшегося вещества. Таким образом, процесс включает три последовательные стадии: диффузию реагента в зону взаимодействия, химическую реакцию, удаление продукта реакции.

В соответствии с теорией диффузии, диффузионный поток тем интенсивнее, чем больше разность между концентрацией реагента в данной точке объема C_o и в зоне реакции C_p , чем больше коэффициент диффузии D и чем меньше толщина слоя δ , через который происходит массопередача. В случае стационарного режима (т.е. режима, при котором за рассматриваемый промежуток времени на реакцию расходуется все вещество, доставленное к поверхности раздела фаз) скорость реакции v рассчитывается по уравнению, связывающему скорость процесса с химическим K и диффузионным $D/\delta = \beta$ факторами:

$$v = [K\beta/(K+\beta)]C_o.$$

В гетерогенной реакции лимитирующей стадией может быть либо сама химическая реакция, либо диффузионные процессы. В первом случае медленно протекает сама химическая реакция – т.е. K мало, а «химическое сопротивление» K^{-1} велико. Это означает, что процесс протекает в так называемой *кинетической области* и для увеличения скорости процесса необходимо применять такие же способы воздействия на реакцию, как в гомогенных системах.

Во втором случае медленным является сам процесс переноса вещества – велико «диффузионное сопротивление» β^{-1} . Тогда для увеличения скорости процесса используется перемешивание.

Гетерогенный катализ. Если взаимодействующие вещества и катализатор находятся в разных фазовых (агрегатных) состояниях, то такие процессы относятся к гетерогенному катализу. В гетерогенных каталитических реакциях катализатором является твердое вещество. Например, платиновый катализатор используется при окислении аммиака, катализаторы на основе меди и золота – при синтезе высоко-

молекулярных соединений (пластмасс и смол), катализаторы на основе цинка и хрома – при производстве метанола, ванадий – при получении серной кислоты и т.д.

Гетерогенный катализ включает несколько последовательных стадий:

- первая – диффузия реагентов к катализатору;
- вторая – адсорбция реагентов на поверхности катализатора (на этой стадии происходят изменения в электронном строении реагентов и снижается энергетический барьер);
- третья – реакция на поверхности катализатора;
- четвертая – десорбция продуктов реакции;
- пятая – диффузия продуктов в объем.

Ускорение процесса при гетерогенном катализе, как и в случае гомогенного катализа, объясняется образованием активированного комплекса. Для увеличения поверхности катализатора его стараются делать губчатым. На выступающих точках (вершинах) катализатора, называемых активными центрами, молекулы реагентов не только адсорбируются, но и претерпевают изменения, в результате которых облегчается образование конечных продуктов. За счет уменьшения энергии активации при использовании катализаторов скорость реакции возрастает многократно.

Иногда для усиления эффективности катализатора применяют дополнительные вещества, называемые *промоторами*. Промоторы сами не являются катализаторами, но повышают активность катализаторов. Так, применяемый в производстве серной кислоты катализатор V_2O_5 повышает свою активность в присутствии оксида бария или алюминия.

На скорость протекания гетерогенных реакций также влияют:

- растворители: влияние растворителя обусловлено многими факторами (Ван-дер-Ваальсовым и дисперсионным взаимодействиями, электростатическим взаимодействием между ионами и диполями, сольватацией и др.);
- электрический разряд: в этом случае скорость реакции пропорциональна мощности электрического разряда;
- радиационное воздействие: при прохождении ионизирующего излучения через вещество;
- фотохимическое воздействие: действие света.

Если постороннее вещество замедляет реакцию, то такой «отрицательный» катализатор называется *ингибитором*. Например, реакция разложения H_2O_2 замедляется глицерином, т.е. глицерин является ингибитором разложения пероксида водорода.

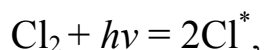
2.5. Цепные реакции

Одной из разновидностей класса сложных реакций являются *цепные реакции*. Если для других типов реакций скорость с течением времени уменьшается вследствие уменьшения концентрации реагентов, то у цепных реакций, наоборот, скорость со временем увеличивается.

Цепной реакцией называют химическое взаимодействие реагентов, в котором первоначально появившаяся активная частица (возбужденный атом или радикал) приводит не к одному, а к множеству превращений и передает свою энергию возбуждения вновь образовавшимся частицам.

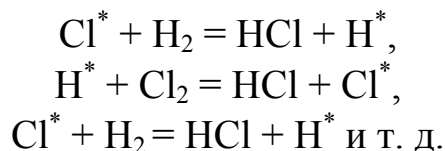
Появление первоначальной активной частицы (возбужденного атома или радикала) может произойти в результате любого энергетического импульса (кванта света, электрического разряда, электронного удара, местного повышения температуры). Каждая активная частица вызывает целую цепь последующих превращений и резко увеличивает скорость химического взаимодействия. Так, смесь водорода с хлором при комнатной температуре на рассеянном свете практически не взаимодействует. Но если на такую смесь подействовать прямым солнечным светом, то она начинает активно реагировать вплоть до взрыва.

Существуют два типа цепных реакций – реакции с *неразветвляющимися* и с *разветвляющимися цепями*. Примером первого типа цепных реакций служит процесс синтеза хлорида водорода. При освещении смеси газообразных хлора и водорода под действием кванта света молекула хлора распадается на две активные частицы. Происходит зарождение цепи:



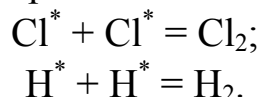
где Cl^* – активная частица.

Далее активный хлор Cl^* приводит в действие механизм развития цепи:



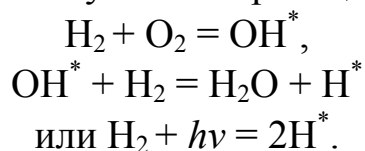
Каждая молекула активного хлора (частица Cl^*) может привести к образованию до 10^4 молекул HCl . Реакция между хлором и водородом представляет собой длинную цепь последовательно протекающих элементарных процессов.

Обрыв цепи возможен при столкновении двух одинаковых частиц:

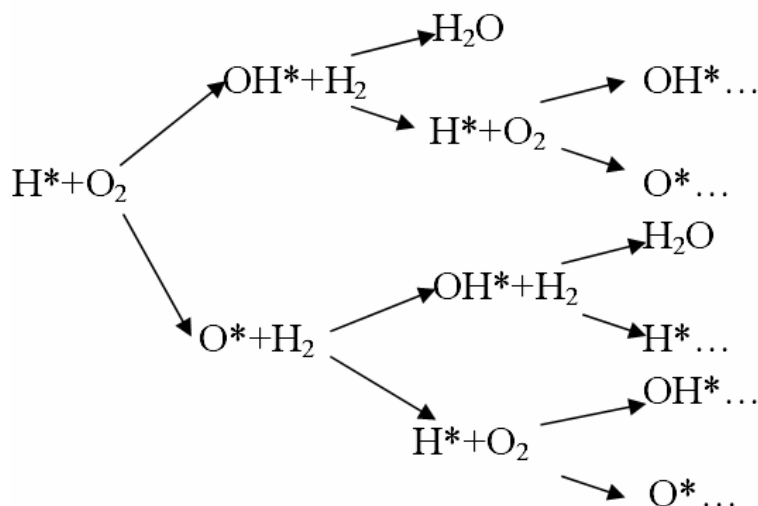


Однако вероятность такого процесса мала, так как образование молекул из атомов сопровождается выделением энергии, которая вновь приводит к разрыву образующихся связей и процесс взаимодействия между водородом и хлором идет до конца. Для обрыва цепи необходимо осуществить отвод энергии. Это возможно с помощью твердого тела: ввод частиц примеси, стенки сосуда и др.

Реакции с разветвляющимися цепями отличаются от реакций с неразветвляющимися цепями тем, что возникновение одного сводного радикала может привести к образованию сразу нескольких активных частиц и процесс начинает развиваться лавинообразно. Примером такой реакции является окисление водорода кислородом. Начало цепи дает при определенных условиях реакция:



Далее идет развитие и разветвление цепи:



Приведенный механизм типичен для реакций, идущих со взрывом. Увеличение числа активных центров определяется «коэффициентом размножения». Если этот коэффициент больше единицы (1,1 – 1,2), то скорость реакции непрерывно нарастает и процесс переходит в фазу взрыва.

Механизм цепных реакций очень сложен. На развитие реакции влияет скорость зарождения активных частиц, скорость разветвления цепи, скорость ее обрыва, а также ряд внешних факторов: давление, температура, скорость отвода тепла.

Вопросы для самоконтроля

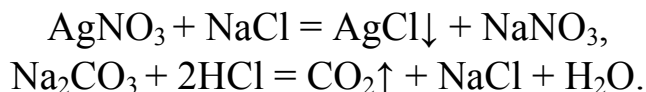
1. Чем определяется скорость реакции?
2. В чем различие средней и мгновенной скорости химической реакции?
3. Какие факторы влияют на скорость химических реакций?
4. В чем сущность закона действующих масс?
5. Что называют порядком реакции?
6. Как влияет температура на скорость реакции?
7. Каков физический смысл константы скорости и температурного коэффициента скорости?
8. Что такое энергия активации?
9. Что такое катализатор?
10. Каковы сущность и механизм гомогенного катализа?
11. Какие факторы и как влияют на скорость гетерогенных реакций?
12. Как влияет давление на скорость реакций с участием газов?
13. В чем отличие гетерогенного катализа от гомогенного?
14. В чем сущность цепных реакций?
15. В чем заключается механизм протекания цепных реакций?

Глава 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Причины обратимости химических процессов

Самопроизвольно протекающие химические реакции разделяют на необратимые и обратимые.

Необратимые реакции протекают только в одном направлении. В таких реакциях исходные вещества (реагенты) практически полностью превращаются в стехиометрическом соотношении в продукты реакции. Необратимости реакции способствуют условия, при которых хотя бы один из продуктов реакции удаляется из реакционной зоны в виде газообразного вещества, осадка либо представляет собой малодиссоциирующее в реакционной среде соединение. По такому механизму происходят следующие взаимодействия:



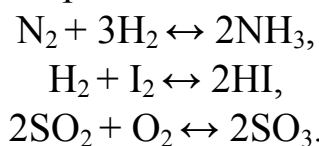
При этом, чем менее растворимым является продукт реакции, тем труднее диссоциирует малорастворимое соединение, тем полнее протекает необратимая реакция. Необратимую реакцию нельзя повернуть в обратную сторону без ввода новых реагентов и без затраты энергии.

Наряду с этим существует множество реакций, которые не идут до полного превращения реагентов в продукты и взаимодействие как бы прекращается на определенном этапе – в реакционной смеси обнаруживаются как продукты реакции, так и исходные вещества. На самом деле реакция не прекращается, а с определенного момента времени продукты реакции начинают взаимодействовать и образовывать (выделять) исходные вещества, т.е. начинает протекать обратная реакция. Такие реакции называются **обратимыми**.

Обратимыми называются реакции, которые при данных условиях одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях:



Примерами обратимых реакций являются:



В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства ставятся противоположно направленные стрелки, указывающие на обратимость процесса.

Обратимые реакции характеризуются химическим равновесием. Под **химическим равновесием** понимают не изменение во времени (при постоянных давлении, объеме и температуре) состояния системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию. Иными словами, *химическим равновесием называется состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции равна скорости их превращения в исходные реагенты*. Химическое равновесие является динамическим, т.е. его установление не означает прекращения реакции.

Различают истинное и кажущееся (метастабильное) равновесия.

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими признаками:

– состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий;

– состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию, т.е. равновесие достигается как при прямой, так и при обратной реакции;

– состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, сколь малы бы они ни были, т.е. малейшее внешнее воздействие смещает равновесие в ту или другую сторону.

Термодинамическим условием наступления истинного равновесия процесса является условие равенства изменения свободой энергии Гиббса нулю:

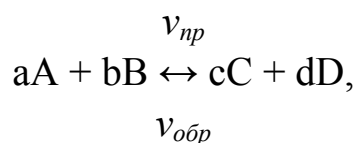
$$\Delta G_{x.p}^0 = 0.$$

Кажущимся (метастабильным) равновесием является такое состояние системы, при котором из-за некоторых тормозящих факторов химическая реакция не доходит до состояния истинного равновесия. Торможение химической реакции может происходить как в самом начале процесса, так и через некоторое время, если возникают тормозящие факторы. Метастабильное равновесие отличается от истинного тем, что при устранении «тормозящих» факторов реакция идет до достижения истинного равновесия. Для истинного равновесия $\Delta G_{x.p}^0 = 0$, а для метастабильного $\Delta G_{x.p}^0 < 0$.

Хотя при химическом равновесии $\Delta G^0 = 0$, взаимодействие веществ не прекращается и реакция продолжается. Молекулы реагентов движутся, соударяясь образуют новые вещества, которые от соударений снова распадаются на исходные реагенты. Равновесное состояние – это такое состояние, при котором число образовавшихся молекул продукта реакции равно числу распавшихся молекул.

Состояние химического равновесия любой равновесной системы сохраняется до тех пор, пока сохраняются в неизменном виде внешние факторы (температура, давление) и в систему не вводятся дополнительно никакие вещества – ни реагенты, ни продукты реакции.

Рассмотрим химическое равновесие с точки зрения закона действующих масс. Для обратимого процесса, описываемого в общем виде уравнением



скорость прямой реакции v_{np} с течением времени уменьшается, а скорость обратной $v_{обp}$ – увеличивается (рис. 7).

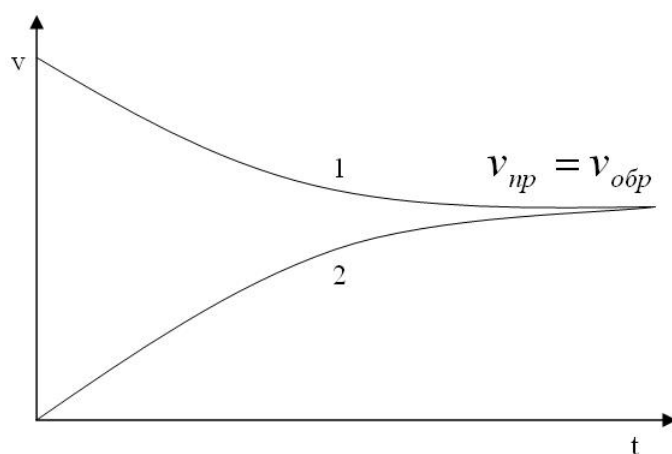


Рис. 7. Изменение скорости прямой (1) и обратной (2) реакций с течением времени

Кинетические уравнения прямой и обратной реакций для данного процесса будут иметь вид:

$$v_{np} = k_1[A]^a[B]^b,$$

$$v_{обp} = k_2[C]^c[D]^d.$$

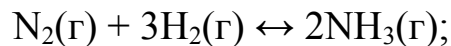
В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны $v_{np} = v_{обp}$, следовательно:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[[C]^c[D]^d].$$

Выразим из данного равенства отношение констант скоростей прямой и обратной реакций k_1 и k_2 , обозначив его $K = k_1/k_2$. Поскольку константы скорости реакций k_1 и k_2 при данных температуре и давлении не меняются, то и их отношение K также будет величиной постоянной, называемой константой химического равновесия:

$$K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b.$$

Для конкретной равновесной системы:



выражение константы равновесия будет иметь вид:

$$K = [NH_3]^2/[N_2][H_2]^3.$$

Для равновесных систем закон действующих масс может быть сформулирован так: *химическое равновесие устанавливается, когда произведение концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, деленное на произведение концентраций реагентов, возведенных в соответствующие степени, становится постоянной величиной при определенных условиях.*

Константа равновесия количественно характеризует химическое равновесие и определяется только значениями равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции. Константа равновесия не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ, от пути реакции и ее механизма, но зависит от температуры. Зная величину константы равновесия и исходные концентрации реагентов, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ.

Константа химического равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса данной реакции ΔG^0 следующим уравнением:

$$\Delta G^0_{x.p} = -RT \ln K = -2,3RT \lg K_T.$$

При стандартной температуре 25 °С (Т = 298 К):

$$\Delta G^0_{298} = -5,69 \lg K_{298} \text{ кДж/моль.}$$

3.2. Факторы, влияющие на химическое равновесие

Достижение истинного химического равновесия в химическом процессе энергетически выгодно, т.к. изменение свободной энергии Гиббса равно нулю:

$$\Delta G_{x,p} = 0.$$

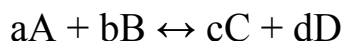
Однако при промышленном технологическом процессе установление равновесия между продуктами реакции и реагентами экономически невыгодно, так как снижает выход конечного продукта. Поэтому в реальных условиях важно сместить равновесие в сторону получения максимального количества продукта реакции. Такого эффекта можно добиться изменением условий, при которых установлено равновесие.

Экспериментально установлено, что при изменении концентраций веществ, давления в реакторе и температуры проведения процесса изменяется скорость как прямой, так и обратной реакции: равновесие в системе нарушается, и происходит его смещение в сторону той реакции, скорость которой больше. Спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но уже отвечающее новым изменившимся условиям.

Таким образом, смещение равновесия в сторону прямой или обратной реакции означает, что при изменении соответствующих условий увеличивается скорость либо прямой, либо обратной реакции. Ниже рассмотрены основные факторы, влияющие на равновесие.

3.2.1. Изменение концентраций реагентов

Для гомогенной равновесной системы



при неизменных давлении и температуре изменение концентраций веществ приводит к смещению равновесия. Для данного процесса константа равновесия имеет вид:

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

Как указывалось выше, константа равновесия при неизменной температуре есть величина постоянная. При увеличении концентрации исходных веществ – реагентов А и В – равновесие смещается вправо, т.е. в сторону увеличения концентраций продуктов реакции. Этот вывод следует из анализа выражения константы равновесия. Так как константа равновесия K – величина постоянная, то при увеличении концентрации реагентов $[A]$ и $[B]$, стоящих в знаменателе, должен увеличиваться числитель, т.е. концентрации продуктов реакции

$[C]$ и $[D]$. Происходит увеличение скорости прямой реакции с получением дополнительного количества конечных продуктов. При этом, естественно, уменьшается концентрация исходных веществ; следовательно, при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону прямой реакции, т.е. реакции, расходующей добавленное количество реагентов до установления нового равновесия.

Сместить равновесие вправо можно также путем вывода части получаемых продуктов из реакционной зоны – в этом случае при уменьшении концентрации веществ $[C]$ и $[D]$ равновесие смещается в сторону прямой реакции, идущей с уменьшением концентраций исходных веществ.

3.2.2. Изменение температуры и давления

Изменение температуры. Для выяснения влияния температуры на смещение равновесия конкретной равновесной системы необходимо знать энтальпию рассматриваемой системы. Если прямая реакция эндотермическая, т.е. идет с поглощением теплоты ($+\Delta H$), то обратная реакция будет экзотермической ($-\Delta H$) – и наоборот. При повышении температуры ускоряется как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Для обратимых реакций энергия активации эндотермического процесса больше энергии активации экзотермического процесса. Чем больше энергии активации, тем сильнее скорость реакции зависит от температуры. Следовательно, при увеличении температуры происходит смещение химического равновесия в сторону эндотермической реакции, так как в результате этой реакции поглощается теплота и система охлаждается. Понижение температуры смещает равновесие в сторону протекания экзотермической реакции.

Для системы

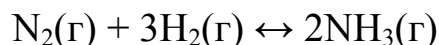


повышение температуры смещает равновесие вправо (\rightarrow), в сторону прямой реакции, а понижение температуры – влево (\leftarrow), в сторону обратной реакции.

Чем больше по абсолютной величине тепловой эффект реакции, тем сильнее влияет изменение температуры на смещение равновесия. Если же тепловой эффект реакции близок к нулю, то возможна даже

перемена его знака при изменении температуры. Тогда соответственно изменится и влияние температуры на положение состояния равновесия.

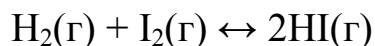
Изменение давления. Изменение давления влияет на состояние равновесия систем, содержащих газообразные вещества, – оно равноценно изменению концентрации всех газообразных веществ. Это значит, что в большей мере изменяется скорость той реакции, в которой участвует большее количество молекул газов. Если в системе



повысить давление в два раза, то в два раза увеличится концентрация каждого вещества. Однако молекул исходных веществ больше, чем молекул продукта реакции, следовательно, скорость прямой реакции будет выше скорости обратной реакции, и поэтому равновесие смещается вправо, в сторону прямой реакции. Понижение давления дает противоположный эффект.

Таким образом, можно сделать общий вывод: повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, содержащей меньшее число молей газа, а понижение давления – в сторону реакции, в которой участвует большее число молей газообразных продуктов.

Чем больше изменение объема системы в прямой реакции, тем больше влияние давления на сдвиг равновесия, но если в процессе взаимодействия объем системы не меняется, то изменение давления не влияет на равновесие. Например, в системе



изменение давления не смещает равновесие, так как и до реакции и после объем не изменяется.

Влияние катализатора. Введение в систему катализатора не приводит к смещению равновесия, т.к. он не является ни реагентом, ни продуктом реакции. Катализатор в одинаковой степени изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции. Этим он способствует быстрейшему достижению химического равновесия, т.е. обеспечивает достижение химического равновесия за меньший промежуток времени.

Проанализировав влияние изменения основных факторов, влияющих на состояние равновесия, можно сделать некоторый общий вывод: изменение внешних условий, при которых система находится в равновесии, приводит к смещению равновесия в сторону реакции,

противодействующей вызванному изменению. Это универсальное правило для обратимых химических систем сформулировано французским ученым А. Ле-Шателье, позднее было теоретически обосновано Ф. Брауном и получило название *принципа Ле-Шателье – Брауна*.

Суть принципа Ле-Шателье – Брауна заключается в следующем: *если на систему, находящуюся в истинном химическом равновесии, воздействовать извне путем изменения какого-либо параметра, влияющего на равновесие (концентрации, давления, температуры), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая способствует восстановлению первоначального состояния системы.*

3.2.3. Особенности равновесия в гетерогенных системах

Реакции между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях, протекают на поверхности раздела фаз. Если в гетерогенной равновесной системе какое-то вещество находится в твердом состоянии, то добавление в систему этого вещества не приведет к смещению равновесия, так как концентрация этого вещества постоянна, независима от величины его массы. В остальном принцип Ле-Шателье – Брауна действует в соответствии с рассмотренными ранее положениями.

Химическая реакция в любой неживой или живой системе самопроизвольно протекает только в направлении, ведущем к достижению равновесия. После достижения равновесия изменений в системе не наблюдается.

Системы лабораторных и промышленных химических процессов относятся к системам закрытого типа. В этих системах, как правило, может происходить обмен с окружающей средой только энергией, но за границы системы вещество не проникает. Что же касается живых систем, то микро- и макроэкосистемы являются открытыми системами, так как они обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом. Существующее или возникающее равновесие в этих системах зачастую носит временный характер, т.е. такие системы являются условно равновесными или квазиравновесными. Однако для них также выполняется принцип Ле-Шателье – Брауна.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называют обратимыми и необратимыми?
2. Что такое химическое равновесие?
3. Чем отличается кажущееся равновесие от истинного?
4. В чем сущность константы равновесия?
5. Какие факторы влияют на состояние химического равновесия?
6. Как формулируется закон действующих масс?
6. В чем сущность принципа Ле-Шателье?
7. Как влияет температура на состояние химического равновесия?
8. Как влияет давление на состояние химического равновесия?
9. Каковы особенности равновесия в гетерогенных системах?

Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

4.1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения

Для определения направления и полноты протекания окислительно-восстановительных реакций между окислительно-восстановительными системами в водных растворах используются значения электродных потенциалов этих систем.

Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – *электрохимией*.

К электрохимическим процессам относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду (рис. 8).

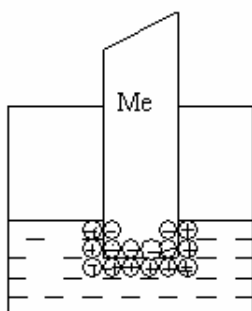
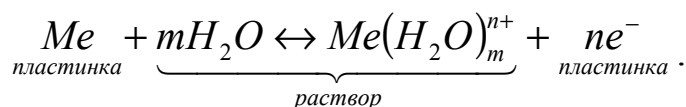


Рис. 8. Воздействие молекул воды на металл

Для всех металлов характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы металла, в результате чего пластинка (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно. Гидратированные катионы металла скапливаются возле поверхности пластинки на границе раздела двух фаз (металл-раствор). Возникает двойной электрический слой, характеризующийся некоторой разностью электродных потенциалов. Как известно, энергию, которую необходимо затратить (положительный потенциал) или которую можно получить (отрицательный потенциал) при переносе единицы электричества из бесконечности в данную точку, называют электродным потенциалом. Между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой, но в этом случае возможны два меха-

низма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл довольно активный (рис. 9), вследствие чего равновесие процесса, указанного выше, сдвинуто вправо, то металлическая пластинка заряжается отрицательно:

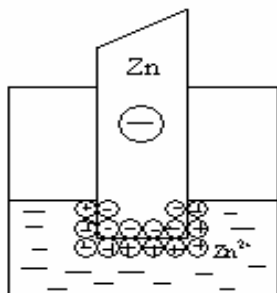


Рис. 9. Схема образования двойного электрического слоя на границе активный металл - электролит

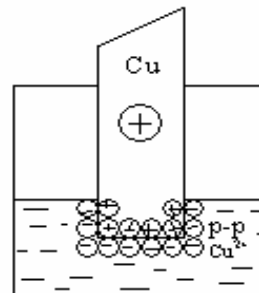


Рис. 10. Схема образования двойного электрического слоя на границе малоактивный металл - электролит

В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный (рис. 10), равновесие указанного процесса сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно.

В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется **электродным потенциалом ϕ** . Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Пластинка металла и раствор его соли (т.е. катионы этого металла) вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом.

Из-за невозможности измерения абсолютных значений электродных потенциалов металлов пользуются их относительными значениями, определенными **методом сравнения**. В качестве электрода-эталоны, с потенциалом которого сравнивают потенциалы металлов, принят водородный электрод.

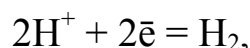
Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется раз-

ность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения.

4.2. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов. Ряд стандартных электродных потенциалов

В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Он состоит из губчатой платины, погруженной в раствор H_2SO_4 с активностью ионов водорода, равной единице (что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л). Через раствор при температуре 298 К (25 °С) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород, который поглощается губчатой платиновой пластиной.

Платиновая пластинка способна адсорбировать на своей поверхности водород. В растворе, содержащем катионы H^+ , и на поверхности насыщенной водородом пластинки устанавливается равновесие:



которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название *стандартного водородного потенциала* $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$, а его численное значение принимают *равным нулю*, обозначают $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$ В. Электрохимическая схема данного электрода: Pt, $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$, $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью.

Методом сравнения, сочетая электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал φ данной системы. Для того чтобы можно было сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных систем по их электродным потенциалам, необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются концентрация ионов, равная 1 моль/л, давление газообразных веществ 101,3 кПа и температура 298 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название *стандартных электродных потенциалов* и обозначаются φ^0 .

Знак конкретного стандартного электродного потенциала φ^0 соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

Стандартный электродный потенциал – это потенциал данного электродного процесса при концентрациях всех участвующих в нем веществ, равных единице.

На рис. 11 представлена установка для определения стандартного потенциала цинкового электрода. Для этого активная концентрация ионов цинка в растворе сульфата цинка у цинкового электрода взята равной стандартной величине, т.е. $a_{Zn^{2+}} = 1$ моль/л.

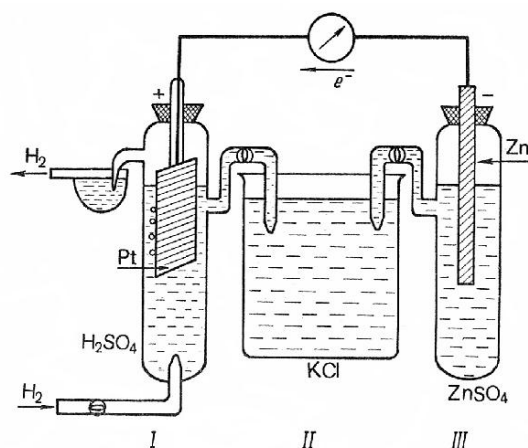


Рис. 11. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала: I – водородный электрод, II – солевой мостик, III – измеряемый электрод

Замеренная гальванометром ЭДС во внешней цепи гальванического элемента дает значение 0,76 В, она равна разности водородного электрода и цинкового электрода:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,76 \text{ В}$$

Так как потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$ В, то величину ЭДС, измеренную прибором, принимают за потенциал цинкового электрода: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В.

Аналогичным образом определены стандартные электродные потенциалы всех металлов.

Определенные методом сравнения электродные потенциалы металлов помещены в таблицу стандартных электродных потенциалов,

которая приводится в справочной литературе. Фрагмент такой таблицы приведен ниже (табл. 2).

Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	$\varphi^0_{Me^{n+}/Me}$, В	Электрод	$\varphi^0_{Me^{n+}/Me}$, В
Li ⁺ /Li	-3,045	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
K ⁺ /K	-2,924	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Na ⁺ /Na	-2,714	Fe ²⁺ /Fe	-0,037
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	2H ⁺ /H ₂	0,000
Be ²⁺ /Be	-1,847	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Al ³⁺ /Al	-1,663	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Hg/Hg	+0,788
Mn ²⁺ /Mn	-1,170	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Pt ²⁺ /Pt	+1,188
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au ³⁺ /Au	+1,498
Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Au ⁺ /Au	+1,692
Co ²⁺ /Co	-0,277	—	—

Стандартный электродный потенциал характеризует прочность связи между ионом металла и его валентными электронами. Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем слабее эта связь, тем больше способность атомов металла отдавать электроны, следовательно, больше его химическая активность.

На основании таблицы стандартных электродных потенциалов построен *электрохимический ряд напряжений металлов*: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

1. Чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот.

3. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

4.3. Уравнение Нернста и его применение для расчета равновесных потенциалов гальванических элементов

При условиях, отличающихся от стандартных, когда концентрация ионов металла в растворе соли электролита не равна 1 моль/л, численное значение равновесного электродного потенциала определяется по *уравнению Нернста*:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{Me^{n+}/Me},$$

где, $\varphi_{Me^{n+}/Me}$ – равновесный потенциал;

$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ – стандартный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;

$$\text{Величина } \frac{RT}{F} \cdot 2,3 = \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \cdot 2,3 = 0,059.$$

В этом расчете $T = 298$ К (25 °С), число 2,3 – это коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному.

Окончательный (расчетный) вид формулы Нернста следующий:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Me^{n+}}$$

где $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ – стандартный потенциал электрода, В (табл. 1);

n – количество электронов в электродной реакции (заряд иона металла); $C_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

В растворах *слабых электролитов* концентрация ионов металла может быть найдена по уравнению

$$C_{Me^{n+}} = C_M \cdot \alpha \cdot b,$$

где C_M – молярная концентрация электролита; моль/л;

α – степень диссоциации;

b – число ионов металла, образующихся при диссоциации одной молекулы вещества электролита.

Применительно к растворам **сильных электролитов** ионов металла рассчитывается активная концентрация по формуле:

$$a_{Me^{n+}} = C_M \cdot \gamma \cdot b,$$

где γ – коэффициент активности ионов в растворе.

Коэффициент активности учитывает электростатическое взаимодействие между ионами в растворе электролита. Принято считать, что диссоциация молекул на ионы в растворах сильных электролитов происходит полностью, поэтому степень диссоциации $\alpha = 1$.

Стандартные потенциалы металлических электродов определяются по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. Если давление газообразного водорода соответствует стандартным условиям, а концентрация ионов водорода в растворе отличается от стандартных условий, т.е. больше или меньше 1 моль/л, то потенциал водородного электрода может быть вычислен по формуле, полученной из **уравнения Нернста**. Для растворов слабых электролитов

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg[H^+].$$

Для сильных электролитов:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg a_{H^+}.$$

Потенциал водородного электрода можно выразить и через водородный показатель рН раствора. Так как $pH = -\lg[H^+]$, то

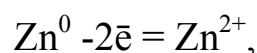
$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH.$$

4.4. Химические источники тока

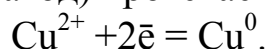
Химические источники тока – это устройства, в которых химическая энергия **окислительно-восстановительных реакций** непосредственно преобразуется в электрическую энергию. Действие химических источников тока основано на пространственном разделении окислительных и восстановительных реакций, происходящих на электродах. Примером химических источников тока являются **гальванические элементы**.

Гальванический элемент работает за счет прямого превращения химической энергии в электрическую. На электродах гальванического элемента протекают *окислительно-восстановительные реакции*, причем процесс окисления пространственно разделен от процесса восстановления. Схема гальванического элемента представлена на рис. 12, где цинковый и медный электроды находятся в растворе своих солей.

На электроде из более активного металла (Zn анод) протекает процесс окисления:



на медном электроде (Cu катод) протекает процесс восстановления:



Условно этот гальванический элемент можно записать в виде



Двойная черта обозначает электролитический контакт между электродами, который, препятствуя смешению электролитов, одновременно обеспечивает возможность протекания электрического тока во внутренней цепи гальванического элемента. При замыкании внешней электрической цепи, получаемом соединением электродов, электроны от цинкового электрода переходят к медному электроду. Это приводит к нарушению первоначальных равновесий, в результате чего протекают процессы окисления на цинковом и процессы восстановления на медном электродах, обеспечивая поддержание их потенциалов. Такое самопроизвольное протекание окислительно-восстановительного процесса и обуславливает работу гальванического элемента.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (ЭДС) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой. ЭДС (ΔE) любого гальванического элемента определяется общей формулой

$$\Delta E = \varphi_k - \varphi_a,$$

где φ_k и φ_a – электродные потенциалы на катоде и на аноде.

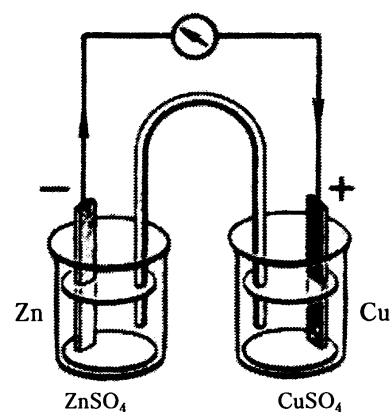


Рис. 12. Схема гальванического элемента

Так как ΔE может иметь только *положительное значение*, то $\varphi_k > \varphi_a$, т.е. катодом является электрод с более высоким электродным потенциалом.

При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия превращается в электрическую энергию, которую можно использовать, включив во внешнюю цепь устройство, потребляющее электрическую энергию.

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление – на другом. Таким образом, электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи.

В принципе электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция. Однако число реакций, практически используемых в химических источниках тока, невелико.

Все обычные химические источники тока не свободны от недостатков: стоимость веществ, необходимых для их работы (Pb, Cd и т.д.), высока; отношение количества энергии, которую может дать элемент, к его массе мало.

Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от различных условий, прежде всего от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и характера среды.

Аккумуляторами являются химические источники тока многократного применения, работа которых основана на обратимых окислительно-восстановительных реакциях.

Одна из реакций, осуществляемая за счет внешнего источника постоянного тока, обеспечивает превращение электрической энергии в химическую (энергию химической реакции) и накопление последней. Этот процесс называется «*зарядка*» аккумулятора. Обратная реакция обеспечивает протекание электрического тока во внешней цепи за счет превращения накопленной химической энергии в электриче-

скую. Данный процесс называется «разрядка» аккумулятора. После разрядки работоспособность аккумулятора восстанавливается вновь за счет процесса зарядки. На практике широкое применение получили кислотные и щелочные аккумуляторы.

В **кислотных аккумуляторах** в качестве электролита используют растворы кислоты. В широко применяемых свинцовых аккумуляторах электролитом служит серная кислота ($\omega = 30\%$) с плотностью $1,20 \div 1,30$ г/мл. Электродвижущая сила кислотных аккумуляторов зависит от концентрации кислоты. На практике концентрацию кислоты определяют по ее плотности: чем ниже плотность, тем меньше концентрация и работоспособность кислотных аккумуляторов. Состав используемой кислоты указывается в электрохимической схеме кислотных аккумуляторов. Например, схема для свинцового аккумулятора следующая:



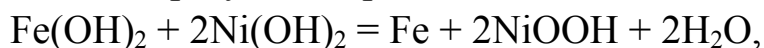
а общее уравнение, отражающее протекающие в них процессы, имеет вид:



В **щелочных аккумуляторах** электролитом является раствор щелочи. Например, щелочной железно-никелевый аккумулятор. Схема аккумулятора следующая:



Электролитом является концентрированный раствор KOH. Заряд и разряд происходят в результате реакций



что соответствует восстановлению Fe^{2+} до Fe^0 и окислению Ni^{2+} до Ni^{3+} при заряде и обратным процессам при разряде.

Преимущество щелочных аккумуляторов по сравнению со свинцовым кислотным аккумулятором в том, что они имеют больший срок службы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой процесс протекает при погружении металла в воду или раствор его соли?
2. Что называют электродным потенциалом металла?

3. Что называют стандартным электродным потенциалом металла?
4. Какие условия принято считать стандартными?
5. Каким методом были определены стандартные электродные потенциалы?
6. По какому принципу построен ряд напряжений (активностей) металлов?
7. Какой вид имеет формула Нернста для водородного электрода?
8. Какой вид имеет формула Нернста для металлического электрода?
9. Какие процессы протекают на катоде и аноде в гальванических элементах?
10. Чем отличаются аккумуляторы от гальванических элементов?
11. Какие процессы протекают при зарядке и разрядке аккумуляторов?
12. Какие существуют виды аккумуляторов?

Глава 5. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

5.1. Общие сведения

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую энергию, иначе говоря, осуществляется процесс, обратный по характеру происходящему в гальваническом элементе. Как и в случае гальванического элемента, на аноде происходит *окисление*, а на катоде – *восстановление*. Но при электролизе анодом является положительный электрод, а катодом – отрицательный.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, плотность тока и т.д.).

При выборе материалов для использования в качестве катода и анода необходимо учитывать следующее. Материал катода должен иметь достаточную коррозионную стойкость в данном электролите, а также не влиять на заданную величину перенапряжения катодной реакции. Так как анод под действием тока может растворяться, то для анода берут трудноокисляющийся материал - графит, платину или другой металл, а также сплавы, на которых при их окислении образуются электропроводные защитные пленки, например оксидные пленки на нержавеющей стали, пленки хлорида серебра на серебре и т.д. Кроме направленного движения катионов к катоду, а анионов - к аноду на электродах протекают окислительно-восстановительные процессы. На катоде осуществляется процесс восстановления, а на аноде - процесс окисления.

Для того чтобы осуществить процессы окисления анионов на аноде и восстановления катионов на катоде, необходимо извне приложить определенную величину напряжения U , называемую иногда напряжением разложения.

Напряжением разложения называют наименьшую разность потенциалов внешнего источника тока, необходимую для проведения

процесса электролиза. Процесс электролиза является в принципе обратным процессу работы соответствующего гальванического элемента.

Для того чтобы происходил процесс электролиза, необходимо к электродам приложить внешнее напряжение U , которое должно быть чуть больше чем ЭДС, создаваемая электролизером, на величину η , называемую *перенапряжением*:

$$U = \text{ЭДС} + \eta,$$

где η – дополнительное напряжение, которое необходимо приложить к электродам свыше ЭДС соответствующего элемента, чтобы начался электролиз.

Численное значение величины η (перенапряжение) зависит от ряда факторов, и прежде всего:

- от агрегатного состояния веществ, выделяемых на электродах;
- состояния поверхности электродов;
- формы и размеров электродов и электролизера;
- условий электролиза (плотности тока, температуры раствора, состава электролита и др.).

Электролиз можно проводить на инертных электродах и на электродах растворимых. В последнем случае растворимым является только анод.

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

5.1.1. Электролиз расплавов электролитов

Электролиз расплава соли с использованием инертных электродов показан на следующей схеме (рис. 13).

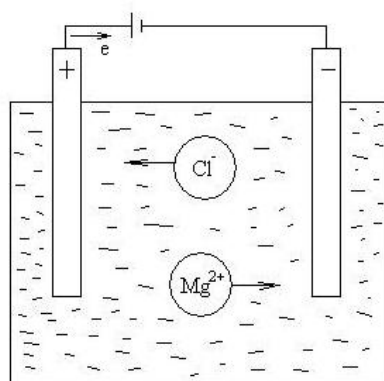


Рис. 13. Электролиз расплава MgCl_2 на инертных электродах

При высоких температурах расплав соли диссоциирует на ионы:

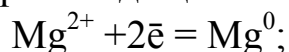


Так как в расплавах отсутствуют молекулы воды, то процессам восстановления на катоде и окисления на аноде подвергаются ионы, входящие в состав электролита.

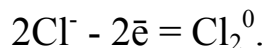
Прохождение электрического тока через расплав обусловлено тремя одновременно протекающими процессами:

1) направленное движение катионов Mg^{2+} к катоду, а анионов Cl^- к аноду;

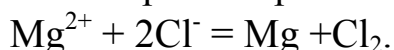
2) восстановление, происходящее на катоде:



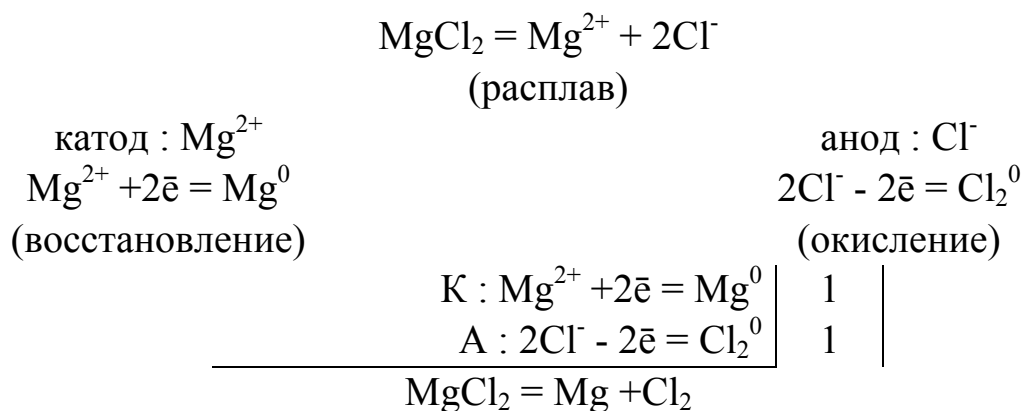
3) окисление, происходящее на аноде:



Суммарное уравнение электролиза после уравнивания числа отдаваемых и принимаемых электронов принимает вид:



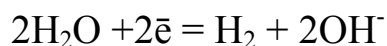
Схематически весь процесс можно представить следующим образом:



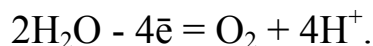
Электролизом расплавов можно получать практически все металлы независимо от их положения в ряду напряжений, в том числе и щелочные металлы.

5.1.2. Электролиз растворов электролитов

Электролиз растворов электролитов более сложен из-за возможности участия в электродных процессах молекул воды в восстановлении на катоде



и окислении на аноде



В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде восстанавливаются в первую очередь окисленные формы окислительно-восстановительных систем с наибольшим электродным потенциалом, а на аноде окисляются восстановленные формы с наименьшим электродным потенциалом.

Для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах при электролизе водных растворов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

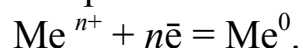
Порядок восстановления ионов на катоде

Порядок восстановления катионов определяется рядом напряжений металлов. Если проводить электролиз расплавов, то порядок восстановления строго соответствует ряду напряжений металлов, но в направлении справа налево, т.е. сначала восстанавливается ион с более положительным стандартным потенциалом.

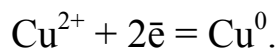
Если ведется электролиз водных растворов, то порядок восстановления определяется участком, в пределах которого находится данный металл в ряду напряжений. Запишем ряд напряжений и выделим в нем четыре участка:

Li	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Au
-3.04	-2.7	-2.3	-1.66	-1.18	-0.76	-0.44	-0.25	-0.13	0	+0.34	+0.8	+1.2	+1.5
4-й участок				3-й участок					2-й участок	1-й участок			

1. Металлы, стоящие в ряду напряжений правее водорода, восстанавливаются на катоде беспрепятственно:

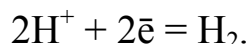


Например:

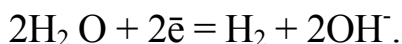


2. Второй участок содержит водород.

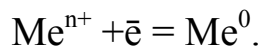
При электролизе водных растворов кислот на катоде восстанавливается водород:



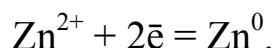
При электролизе воды на катоде восстанавливается водород из воды:



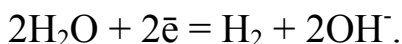
3. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, не должны бы восстанавливаться из водных растворов, так как у водорода более положительный потенциал, но из-за высокого перенапряжения водорода ($\eta_{\text{H}_2(\text{max})} = 1,2 \text{ В}$) металлы третьего участка, т.е. интервала от водорода до марганца, практически восстанавливаются из водных растворов:



Например:

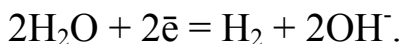


Однако из-за трудности в поддержании высокого перенапряжения водорода на катоде наряду с металлом частично восстанавливается водород из воды:



Чем левее металл находится в ряду напряжений, тем больше водорода выделяется.

4. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее марганца, никогда не восстанавливаются из водных растворов. В этом случае восстанавливается водород из воды:



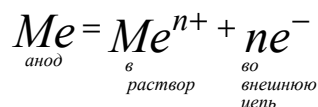
Из рассмотренного следует, что на катоде легче восстанавливаются те ионы, молекулы и атомы, потенциалы которых более положительные.

Порядок окисления ионов на аноде

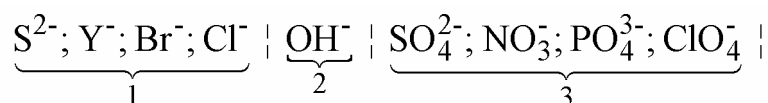
Характер окислительных процессов зависит от материала электродов и состава анионов. Различают нерастворимые (инертные) и растворимые (активные) электроды.

Инертные электроды изготавливаются обычно из графита, угля, платины; в процессе электролиза они химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.

При использовании *растворимых анодов* (из Cu, Zn, Ag, Ni и др. металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет окисления атомов металла, из которого сделан анод:

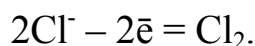


На аноде очередность окисления анионов определяется составом аниона. Анионы, не содержащие кислород, на аноде окисляются беспрепятственно. Кислородсодержащие анионы в водных растворах никогда не окисляются. В этом случае окисляются атомы кислорода из воды. Анионы можно записать в следующий ряд:



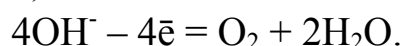
В этом ряду выделены три группы.

1. В первую группу собраны бескислородные анионы. Они на аноде окисляются:

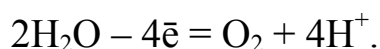


Если одновременно в растворе содержится несколько анионов, у которых более низкое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала, то окисляются гидроксильные ионы (OH⁻) или вода.

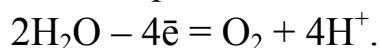
2. При электролизе щелочей на аноде окисляются атомы кислорода из гидроксильных ионов (OH⁻):



При электролизе воды окисляются атомы кислорода из воды:



3. В случае электролиза водных растворов, в которых анионы содержат кислород, они остаются в растворе без изменения. Идет процесс окисления атомов кислорода из воды:



В общем случае на аноде легче окисляются те атомы, молекулы или ионы, которые имеют в данных условиях наиболее низкие значения потенциалов. В расплавах электролитов вода отсутствует, поэтому на электродах процессу восстановления и окисления подвергаются те ионы, которые входят в состав электролита.

Электролиз раствора NaCl (инертные электроды)

Хлорид натрия диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- . Если поместить раствор хлорида натрия в электролизер, то под действием постоянного электрического тока у катода будут концентрироваться ионы Na^+ , а у анода – ионы хлора. Однако ионы натрия на катоде не будут восстанавливаться, так как натрий в ряду напряжений находится в четвертом участке. На катоде будут восстанавливаться атомы водорода из воды. Окислению ионов хлора на аноде ничего не препятствует, поэтому на аноде будет выделяться хлор.



Оставшиеся ионы натрия у катода вместе с выделившимися гидроксильными ионами OH^- образуют раствор гидроксида натрия в катодном пространстве. Отсюда следует, что путем электролиза бескислородных солей можно получать гидроксиды, в частности щелочи.

Электролиз раствора Na₂SO₄ (инертные электроды)

Сульфат натрия диссоциирует в водных растворах на ионы SO_4^{2-} и Na^+ :

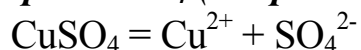


Аналогично предыдущему примеру у катода концентрируются ионы натрия, у анода концентрируются кислородосодержащие анионы SO_4^{2-} . Но в данном случае не только катион не разряжается, но и анион SO_4^{2-} не претерпевает изменений. На аноде окисляются атомы кислорода из воды:



В результате электролиза водного раствора образуются четыре продукта H_2 , O_2 , NaOH и H_2SO_4 . Щелочь образуется в катодном пространстве, а серная кислота в анодном пространстве электролизера.

Электролиз раствора CuSO₄ (инертные электроды)



Процессы на электродах:

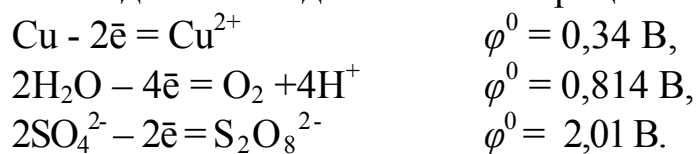


Восстановленная медь осаждается на катоде. На аноде окисляются атомы кислорода из воды, т.е. разлагается вода и в анодном пространстве образуется раствор серной кислоты.

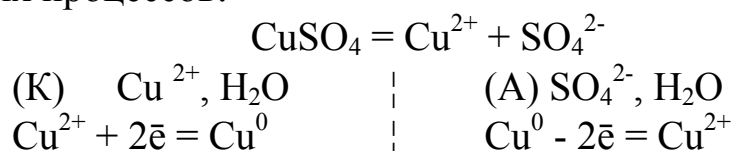
Электролиз водного раствора CuSO_4 (активный медный анод)

Растворимыми являются аноды, которые в процессе электролиза разрушаются, т.е. окисляются и переходят в раствор в виде ионов. Такая возможность возникает в том случае, когда атомы металла (анода) легче отдают электроны, чем анионы, входящие в состав электролита. Это, в частности, происходит, если анодом является металл, ионы которого составляют положительно заряженную часть электролита (являются катионами). Можно сказать, что аноды изготавливаются из того же металла, который восстанавливается на катоде.

Как известно, на аноде легче окисляется тот атом или ион, который имеет более низкий потенциал. При электролизе раствора CuSO_4 с медным анодом на аноде возможны процессы:



Отсюда следует, что на аноде протекает процесс окисления меди, так как потенциал этого процесса по величине меньше, чем потенциал других процессов:



На катоде восстанавливается медь. На аноде ионы SO_4^{2-} из электролита не будут окисляться, так как атомы меди электрода способны легче отдавать электроны, чем ионы SO_4^{2-} , и переходить в раствор в виде ионов Cu^{2+} . В данном случае электролиз раствора соли меди с использованием медного анода сводится к переносу меди с анода на катод.

Электролиз с растворимым анодом имеет широкое применение в промышленности и технике. Например, его используют для получения металлов высокой степени чистоты, т.е. для очистки металлов от примесей (процесс электрорафинирования металлов), а также для покрытия одного металла слоем другого или для получения рельефных металлических изображений по заданной матрице (гальванопластика).

5.2. Законы электролиза

Количественные характеристики электролитических процессов устанавливаются двумя **законами Фарадея**.

5.2.1. Первый закон Фарадея

Массы или объемы веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

$$m = k \cdot Q \text{ или } V = k \cdot Q,$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

V – объем вещества, если на электроде выделяется газ, л;

Q – количество электричества, А·с.

$$Q = I \cdot \tau.$$

где I – сила тока, А;

τ – время, с.

Коэффициент k называют **электрохимическим коэффициентом вещества**. Физический смысл k заключается в том, что электрохимический коэффициент определяет массу вещества (или объем газообразного вещества), выделяющуюся на электроде при затрате одного кулона электричества:

$$m = k \cdot I \cdot \tau \text{ или } V = k \cdot I \cdot \tau.$$

5.2.2. Второй закон Фарадея

Одинаковые количества электричества выделяют на электродах эквивалентные массы (или объемы) веществ.

Следовательно, при пропускании через раствор или расплав электролитов равных количеств электричества масса каждого из веществ пропорциональна молярным массам их эквивалентов.

Экспериментально установлено, что для выделения на электроде одной молярной массы эквивалента вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное ~96500 Кл. Оно получило название **постоянной Фарадея F** .

$$F = 96500 \text{ А·с /моль} \quad \text{или} \quad F = 26,8 \text{ А·ч /моль}.$$

На основании второго закона Фарадея можно записать:

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}.$$

Оба закона Фарадея объединяются в одно расчетное уравнение:

$$m = \frac{M_{\text{э}}}{F} \cdot I \cdot \tau \quad \text{или} \quad V = \frac{V_{\text{э}}}{F} \cdot I \cdot \tau$$

где $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем газообразного вещества, которое выделяется на электроде при нормальных условиях, л/моль экв;

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль экв.

Используя эти условия, мы можем определять не только количества веществ, выделяющихся при электролизе, но и время электролиза, силу тока и химический эквивалент вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют электролизом?
2. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе?
3. Что такое перенапряжение?
4. От каких факторов зависит величина перенапряжения?
5. Что называют напряжением разложения?
6. Каков порядок восстановления ионов на катоде из водных растворов электролитов?
7. Каков порядок окисления ионов на аноде из водных растворов электролитов?
8. Какие существуют виды электродов?
9. Чем отличается электролиз расплавов от электролиза водных растворов электролитов?
10. Как изменяется концентрация водных растворов кислот и щелочей при электролизе?
11. Какой процесс называют электрорафинированием металлов?
12. В чем сущность законов Фарадея?
13. Что такое электрохимический коэффициент?

Глава 6. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

6.1. Общие сведения

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях. В соответствии со вторым началом термодинамики металлы самопроизвольно переходят в более окисленное (ионное) состояние. Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный гетерогенный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз в газах, на воздухе, в почве, воде, растворах электролитов и т. д.

Коррозионные процессы классифицируются по следующим признакам:

- механизму взаимодействия с окружающей средой;
- виду коррозионной среды;
- виду коррозионных разрушений;
- объекту разрушенного металла;
- характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

1. По механизму взаимодействия металла с окружающей средой различают следующие виды коррозии: химическую, электрохимическую, электрокоррозию, биологическую, радиационную.

Химическая коррозия – это разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения в системе электрического тока.

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла окислением его в окружающей среде под действием внутренних микро- или макрогальванических пар или внешней разности потенциалов.

Электрокоррозия – частный случай электрохимической коррозии, причиной которой служат блуждающие в почве токи.

Биологическая коррозия – это коррозия металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов.

Радиационная коррозия – коррозия металлов под действием радиоактивного излучения.

2. По виду коррозионной среды, участвующей в разрушении металла, различают следующие виды коррозии:

- в жидкостях – неэлектролитах;
- растворах и расплавах электролитов;
- газовую;
- атмосферную;
- почвенную и др.

3. По характеру изменения поверхности металла или по степени изменения физико-химических свойств металлов различают следующие виды коррозии (рис. 14, 15):

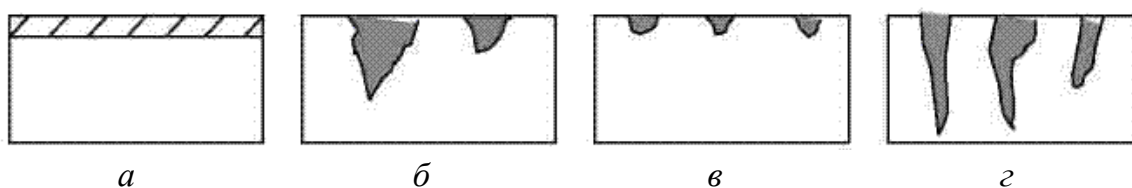


Рис. 14. Макроскопическая коррозия: а – сплошная; б – локальная; в – точечная; г – питтинговая

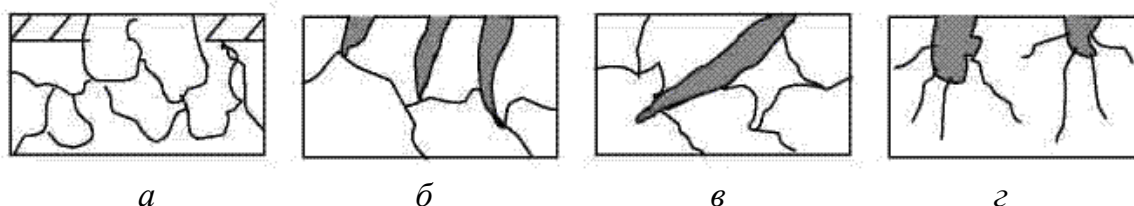


Рис. 15. Микроскопическая коррозия: а – селективная; б – межкристаллическая; в – транскристаллическая; г – растрескивающаяся

- сплошная (равномерная), когда вся поверхность металла подвержена коррозии;

- структурно-избирательная, когда металлы, а особенно сплавы, разрушаются избирательно, отдельные компоненты сплава корродируют;

- локальную (пятнистую) – отдельные места поверхности поражаются коррозией;

- точечную (питтинговую), когда в отдельных точках разрушается металл;

- межкристаллическую – разрушение металла по границам отдельных зерен с потерей его механической прочности.

4. По характеру дополнительных воздействий на металл различают следующие виды коррозии:

- под напряжением, когда одновременно с коррозионной средой металл испытывает действие постоянных или временных напряжений (растяжение, сжатие и т.д.);

- при трении – одновременное воздействие на металл коррозионной среды и трения;

- кавитационную – разрушение поверхности металла при одновременном коррозионном и механическом воздействии агрессивной среды.

6.2. Характеристика химической коррозии

Химическая коррозия – это разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения электрического тока. Протекает она в средах, не проводящих электрический ток (сухие газы, керосин, нефть и т. д.). Примеры чисто химической коррозии редки. Она имеет место при термической обработке металлов, при работе двигателей внутреннего сгорания, в соплах ракетных двигателей и т.д.

При химической коррозии разрушение металлов происходит при прямом непосредственном контакте с окислителем.

Одним из видов химической коррозии является *газовая коррозия*, когда разрушение металлов происходит под действием газов (O_2 , Cl_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2).

Химическая коррозия, протекающая при температурах, исключающих возможность образования насыщенного пара воды, называется высокотемпературной или газовой коррозией.

Коррозия в растворах неэлектролитов также вызывает существенное разрушение металлических конструкций. Этот процесс усиливается при нагревании.

Многие органические жидкости обладают слабой окислительной способностью, однако в случае присутствия в них примесей окислительные свойства среды возрастают. Нефть и продукты ее переработки, содержащие соединения серы, активно корродируют некоторые металлы.

Расплавленная сера окисляет большинство металлов. Особенно активно с серой реагируют олово, свинец, медь; в меньшей степени окисляются титан, алюминий, углеродистые стали.

Железо и сталь могут корродировать в среде бензина. Углеводороды бензина, окисляясь кислородом воздуха, образуют органические кислоты, а те, в свою очередь, окисляют металлы.

Сильными окислителями для металлов являются жидкие галогены. Так, жидкий бром активно окисляет алюминий, титан, железо, сталь и никель.

Механизм химической коррозии. Окислительный компонент внешней среды отнимает у металла валентные электроны и одновременно вступает с ним в химическое соединение. На поверхности металла образуется пленка из продукта коррозии (рис. 16). Толщина образующейся пленки зависит от свойств металла, среды и некоторых других факторов. От толщины и свойств оксидной пленки зависит процесс дальнейшего окисления металлов. Скорость утолщения этой плёнки определяется скоростью диффузии ионов металла или окислителя через толщину плёнки.

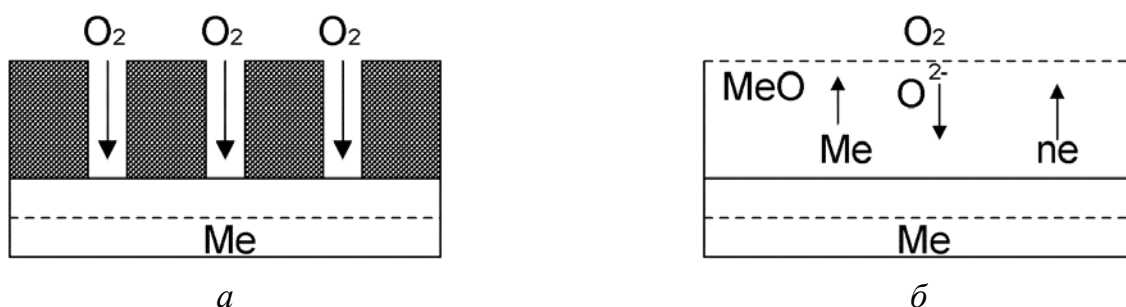


Рис. 16. Образование оксидных пленок на поверхности металла: а – пористой; б – защитной (сплошной)

Защищать и тормозить коррозионный процесс металлов могут только пленки, обладающие хорошими защитными свойствами. Такими свойствами обладают пленки, которые являются сплошными, беспористыми, твердыми, износостойкими, инертными к агрессивным средам, имеющие высокую адгезию к металлу и коэффициент термического расширения оксида, который близок к коэффициенту термического расширения металла.

Сплошность пленки α , образующейся на поверхности металла, оценивается по отношению объема образовавшегося оксида или другого соединения к объёму разрушенного металла:

$$\alpha = \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{Me}}}$$

Значения коэффициента α для некоторых металлов приведены в табл. 3.

Металлы, у которых значение коэффициента α меньше 1 ($\alpha < 1$), не имеют сплошных оксидных пленок. К поверхности таких металлов через трещины в пленке свободно проникает кислород, и процесс химической коррозии металла продолжается. При значениях коэффициента $\alpha = 1,2 - 1,6$ оксидные пленки, покрывающие металл, достаточно сплошные и устойчивые, чем и защищают металл от дальнейшей коррозии. Если $\alpha > 1,7$, пленки получаются с дефектами и легко отслаиваются от поверхности металла в результате возникающих внутренних напряжений. Такое явление возникает, например, у железа, когда от поверхности металла отслаивается железная окалина.

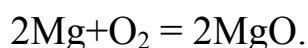
Таблица 3

Значения коэффициента α для некоторых металлов

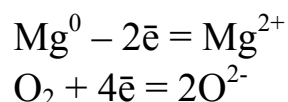
Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
Магний	MgO	0,79	Никель	NiO	1,52	Бериллий	BeO	1,67
Свинец	PbO	1,15	Ниобий	NbO	1,52	Медь	Cu ₂ O	1,67
Кадмий	CdO	1,27	Ниобий	Nb ₂ O ₃	2,81	Медь	CuO	1,74
Алюминий	Al ₂ O ₃	1,31	Цинк	ZnO	1,58	Титан	TiO ₂	1,76
Олово	SnO ₂	1,33	Цирконий	ZrO ₂	1,60	Хром	Cr ₂ O ₃	2,02

Наиболее распространенным случаем газовой коррозии является взаимодействие металла с кислородом воздуха и образование слоя оксида различного состава и различной толщины.

Например:



Окислителем в приведённой реакции является кислород, следовательно он отнимает валентные электроны у магния. Магний при этом окисляется:



Продуктами газовой коррозии являются оксиды (Fe₂O₃, Al₂O₃), сернистые соединения (Ag₂S), основные соли угольной кислоты (Cu(OH)₂CO₃) и т.д.

На образование продуктов газовой коррозии большое влияние оказывают условия. Так при окислении железа в зависимости от условий образуются три оксидных слоя: FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃.

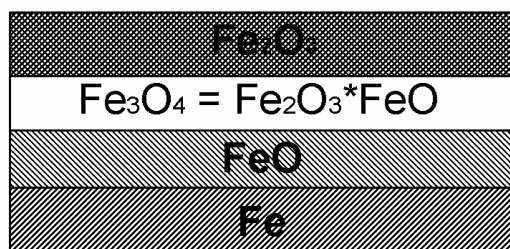


Рис. 17. Образование железной окалины

Как видно из рис. 17, трехслойная система оксидов располагается по отношению к поверхности железа так, что у внешнего оксидного слоя максимальная степень окисления железа +3, а у самого нижнего степень окисления железа +2. Средний слой содержит оксид двух разных степеней +2 и +3. Наибольшими дефектами обладает оксид FeO, и поэтому он не имеет защитных свойств. Следовательно, применять углеродистые стали можно в конструкциях, работающих при температуре не выше 575 °С. Выше этой температуры они быстро подвергаются химической коррозии.

Иногда слой оксида по мере утолщения затрудняет доступ кислорода к поверхности металла, снижая этим скорость дальнейшей коррозии. Диффузия окислителя через оксидную плёнку зависит от наличия в ней дефектов и температуры, увеличиваясь с повышением температуры и относительной влажности. Например, процесс разрушения железа идёт наиболее интенсивно при относительной влажности более 65 %, которую называют *критической относительной влажностью*. При критической и более высокой влажности ржавчина, являясь гигроскопичной, энергично притягивает и удерживает влагу.

Оранжево-жёлтая ржавчина $\text{Fe}(\text{OH})_3$ первоначально имеет структуру геля, но, теряя воду, постепенно кристаллизуется в оксигидроксид $\text{FeO}(\text{OH})$. Нередко образующиеся продукты коррозии защищают металл от дальнейшего окисления.

Так, алюминий на воздухе покрывается очень тонкой (около 30 Å), но прочной оксидной плёнкой, после чего окисление практически прекращается. Аналогично ведут себя титан, цинк и другие металлы.

Химически чистые металлы вообще в меньшей степени подвергаются коррозии, что в ряде случаев объясняется возникновением на границе металл - раствор двойного электрического слоя. Некоторые кислоты-окислители (HNO_3) пассивируют многие металлы, создавая

на их поверхности защитную оксидную плёнку. Однако на практике чистые металлы используются редко. Чаще применяются сплавы - смесь двух или более металлов, а также различные легирующие добавки, примеси и т.д. В сплавах всегда имеется контакт двух разных металлов, т.е. *сплав* - это система микрोगальванопар. Разрушение металлов в такой системе относится к электрохимической коррозии.

6.3. Характеристика электрохимической коррозии

Электрохимическая коррозия - это разрушение металла окислением его в окружающей среде под действием микро- или макрогальванических пар. Она всегда сопровождается возникновением в системе электрического тока и протекает в средах, проводящих электрический ток (растворах или расплавах электролитов).

Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в коррозионной среде. Мерой этой неустойчивости служит изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -nF\varphi^P,$$

где n – число электронов, принимающих участие в процессе коррозии;

F – число Фарадея (96500 А · с/экв.);

$\varphi^P = \varphi_K^P - \varphi_A^P$ – разность равновесных потенциалов катодной φ_K^P и анодной φ_A^P реакции.

Коррозия, как и любой химический процесс, протекает при значении $\Delta G < 0$. Для этого необходимо, чтобы разность потенциалов φ была больше нуля. Это возможно только при условии, что $\varphi_K^P > \varphi_A^P$.

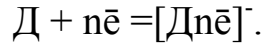
Механизм электрохимической коррозии, определяемый разностью потенциалов пассивных (катодных – с большим значением электродного потенциала) и активных (анодных – с меньшим значением электродных потенциалов) участков, сводится к работе гальванического элемента.

Отсюда следует, что электрохимическая коррозия будет происходить при условии, что в растворе присутствует окислитель, равновесный потенциал которого более положительный, чем равновесный потенциал металла, который выступает анодным участком.

Анодный процесс – образование гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках:



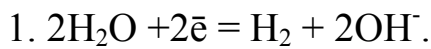
Катодный процесс – ассимиляция электронов деполаризаторами (ионами или молекулами раствора электролита), способными к восстановлению на катодных участках.



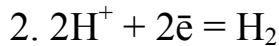
В зависимости от pH среды процесс взаимодействия металлов с электролитной средой происходит в соответствии со следующими уравнениями:

при $\text{pH} < 7$ с водородной деполаризацией, когда ионы водорода являются окислителем:

А. Среда нейтральная и щелочная:

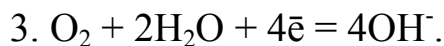


Б. Среда кислая:

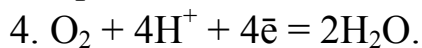


при $\text{pH} > 7$ с кислородной деполаризацией, когда растворенный кислород является окислителем:

А. Среда нейтральная и щелочная:



Б. Среда кислая:



Протекание той или иной катодной реакции зависит не только от среды, но и от соотношения равновесных потенциалов металла анодного участка и водорода и кислорода в данной среде.

Так, если φ_{Me}^0 (анода) $< \varphi_{\text{H}_2}^0$, то на катоде восстанавливается водород по реакции 1 или 2 в зависимости от среды. Но если φ_{Me}^0 (анода) $> \varphi_{\text{H}_2}^0$, то сравнивают с потенциалом кислорода, и если $\varphi_{\text{O}_2}^0 > \varphi_{\text{Me}}^0$ (анода) $> \varphi_{\text{H}_2}^0$, то на катоде восстанавливается кислород по реакции 3 или 4. Отсюда следует, что для выбора катодной реакции необходимо иметь наряду с равновесными коррозионными потенциалами металлов также и равновесные коррозионные потенциалы водорода и кислорода в данной среде, которые содержатся в соответствующих таблицах (см. приложение).

Таким образом, при электрохимической коррозии материал анода разрушается (окисляется), а на катоде происходят процессы восстановления.

Следовательно, в водных растворах могут окисляться, т. е. корродировать все металлы до кадмия, у которых φ^0 меньше $-0,416$ В, а в случае растворённого в воде кислорода - все металлы до серебра включительно. Например, коррозия железа с включением меди.

Электрохимическая система гальванопары в электролите изображается схемой $Fe | \text{среда} | Cu$ (рис. 18).

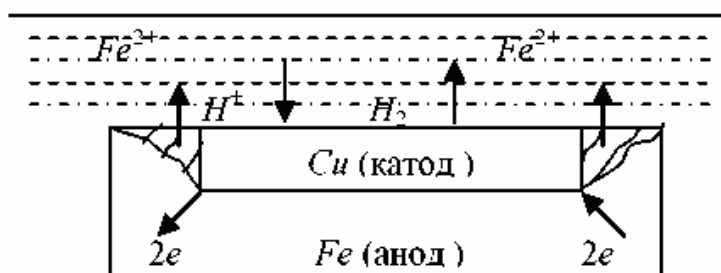


Рис. 18. Схема возникновения коррозионной микрогальванопары

Так как медь имеет большее значение стандартного коррозионного электродного потенциала ($\varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} = +0,34$ В) по сравнению со стандартным коррозионным электродным потенциалом железа ($\varphi^0_{Fe/Fe^{2+}} = -0,44$ в), то железо – анод, медь – катод:

а) в кислой среде ($pH < 7$):

Анодный процесс: $Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}$.

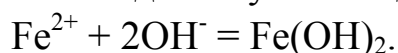
Катодный процесс: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

б) в нейтральной или щелочной среде:

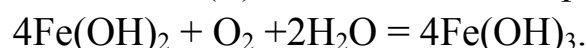
Анодный процесс: $Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}$.

Катодный процесс: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$.

Образовавшиеся в результате работы микрогальванических элементов ионы Fe^{2+} и OH^- взаимодействуют между собой:



Далее гидроксид железа (II) окисляется до гидроксида железа (III):



С течением времени $Fe(OH)_3$ частично обезвоживается с получением оксидогидроксида железа (III)



Получается ржавчина (результат электрохимической коррозии), которая имеет состав $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeO(OH)$.

6.4. Факторы, влияющие на интенсивность коррозии

Интенсивность коррозии металлов определяется многими факторами, касающимися структуры металлов, состояния их поверхности, состава и свойств коррозионной среды.

1. *Химические свойства металла.* Чем активнее металл, тем в большей степени он подвергается коррозии. Однако, например, для железа существуют сплавы (нержавеющая сталь, медистая сталь и др.), которые противостоят коррозии лучше, чем чистое железо.

2. *Структура металла.* Сплавы с однородной структурой более устойчивы к коррозии, чем с неоднородной. Так, сплавы, состоящие из нескольких фаз (интерметаллические соединения), менее устойчивы против коррозии, чем сплавы, представляющие однородные твёрдые растворы (нержавеющая сталь).

3. *Механические деформации.* Металл в состоянии механического напряжения корродирует интенсивнее, чем в нормальном напряжении. Например, в месте изгиба металла вследствие разрушения защитной плёнки коррозия ускоряется.

4. *Состояние поверхности металла.* Вследствие неоднородности структуры кристаллической решётки металла и дефектов в ней поверхность металла всегда покрыта многочисленными микроскопическими выступами и впадинами, что способствует накоплению пыли, адсорбции, кислорода из воздуха и окислению металла.

5. *Химический состав и свойства среды.* Наличие в среде ионов хлора, водорода, растворённого в воде кислорода, повышение температуры способствуют коррозии.

6. *Температура.* Электрохимическая коррозия весьма существенно зависит от температурных условий. В одних случаях повышение температуры замедляет коррозию, а в других – ускоряет ее. Замедление процесса коррозии при повышении температуры наблюдается в том случае, когда окислитель – кислород воздуха – растворяется в воде. А как известно, повышение температуры уменьшает растворимость газа, следовательно, идет замедление коррозионного процесса. Если процесс коррозии идет в среде, окислительные свойства которой не зависят от кислорода, то скорость такого процесса возрастает при повышении температуры.

7. *Дифференциальная аэрация.* При различном доступе кислорода воздуха к различным участкам поверхности металла участок, хуже снабжаемый кислородом, будет являться анодом и будет корродировать. Так, после высыхания участка воды на железной пластине ржавчину обнаружим в центре этого участка (анод), а по краям участка, где доступ кислорода лучше (катод), будет восстанавливаться кислород из воды (рис. 19).

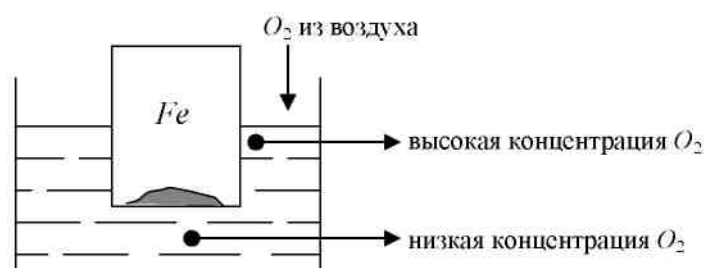
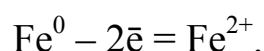
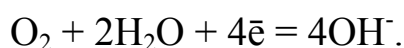


Рис. 19. Электрохимическая коррозия вследствие неравномерной аэрации (насыщения воздухом)

Участки металла, соприкасающиеся с раствором, содержащим больше кислорода, становятся катодными, а с меньшим – анодными. Анодный процесс:



Катодный процесс:



6.5. Способы защиты металлов от коррозии

В соответствии с рассмотренными механизмами коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивацией металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. При разработке методов защиты от коррозии используют указанные способы снижения скорости коррозии, которые меняются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов;
- б) защитные покрытия (металлические, неметаллические);
- в) электрохимическая защита;

- г) изменение свойств коррозионной среды;
- д) рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов – это эффективный метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.

Широкое применение нашло легирование для защиты от газовой коррозии. Введение некоторых добавок к сталям (титана, меди, хрома и никеля) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии. При этом используют сплавы, обладающие жаростойкостью и жаропрочностью. Легирование также используется с целью снижения скорости электрохимической коррозии, особенно коррозии с выделением водорода. К коррозионностойким сплавам относятся нержавеющие стали, в которых легирующими компонентами служат хром, никель и другие металлы.

Защитными покрытиями называют слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Металлические покрытия. Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на *катодные* и *анодные*. К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Си, Ni, Ag.

При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород (рис. 20, а). Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла.

Примером анодного покрытия может служить оцинкованное железо. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует (рис. 20, б). Потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе H_2SO_4 – катодное, а в растворе органических кислот – анодное.

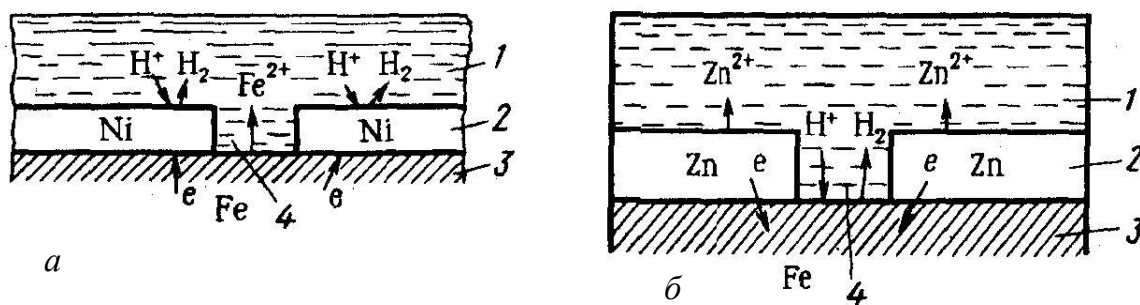


Рис. 20. Схема коррозии железа в кислотном растворе в порах катодного (а) и анодного (б) покрытий: 1 – раствор; 2 – покрытие; 3 – основной металл; 4 – пора

Для получения металлических защитных покрытий применяют различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).

Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Эмалирование применяется для защиты от газовой коррозии. Неорганические эмали по своему составу являются силикатами, т.е. соединениями кремния. К основным недостаткам таких покрытий относятся хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

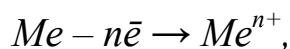
Некоторые защитные покрытия образуются непосредственно на поверхности металла. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок называют оксидированием.

Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску, что повышает сцепление лакокрасочного покрытия со сталью и уменьшает коррозию в местах царапин.

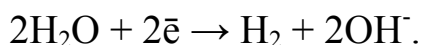
Лакокрасочные покрытия делятся на две большие группы: лаки и краски (эмали). Краски (эмали) представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. Лаки обычно состоят из смеси смолы или высыхающего масла с летучим растворителем. Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и незаменимы. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью. К некоторым покрытиям предъявляются специальные требования: повышенная стойкость при высоких температурах, стойкость против кислот, щелочей, бензина и т. п.

Электрохимическая защита. Этот метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала - протектора, а также катодной (катодная защита) или анодной (анодная защита) поляризацией за счет извне приложенного тока.

Катодная поляризация (защита) используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей (рис. 21). Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется (окисляется):



а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород:



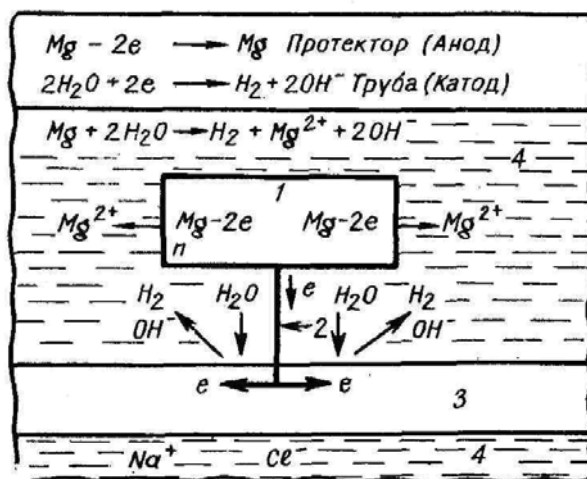
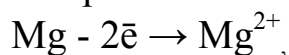
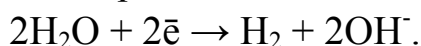


Рис. 21. Схема протекторной защиты стального трубопровода магнием в морской воде: 1 – протектор; 2 – соединительный провод; 3 – трубопровод; 4 – морская вода

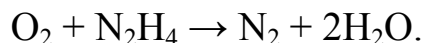
При протекторной защите к изделию подсоединяют металл или сплав, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия (рис. 21). Такие металлы или сплавы называются протекторами. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. В коррозионной среде, например в морской воде, металл протектора растворяется:



а на изделии выделяется водород:



Изменение свойств коррозионной среды. Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.) Например,



Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов H^+ , т. е. повышении pH (подщелачивании). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы.

Ингибитором называется вещество, при добавлении которого в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость кор-

розии металла. По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы целесообразно разделить на анодные, катодные и экранирующие, т. е. изолирующие активную поверхность металла.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов. К анодным замедлителям нужно отнести замедлители окисляющего действия, например нитрит натрия NaNO_2 , дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пероксид водорода H_2O_2 .

Катодные замедлители уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности катодного процесса или сокращения площади катодных участков. К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу и кислород, например, диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$, формальдегид CH_2O , пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его производные.

Защита от коррозии блуждающими токами. Токи, ответвляющиеся от своего основного пути, называются блуждающими. Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например железнодорожные пути электропоездов, заземления постоянного тока, системы катодной защита и т.д.

Коррозия металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника называется электрокоррозией. Борьба с коррозией блуждающими токами заключается, прежде всего, в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводниками, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой. Коррозия блуждающими токами прекращается при соединении металлическим проводником с низким сопротивлением эксплуатируемой трубы с рельсами. Это называется дренажом. В случае невозможности защиты с помощью дренажа закапывают параллельно рельсам специальный анод из чугуна и присоединяют с помощью медного проводника. Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений. Когда применение специ-

ального анода не подавляет полностью коррозию, вызываемую блуждающими токами, пользуются катодной защитой.

Итак, к настоящему времени вследствие изучения механизма коррозии разработаны разнообразные методы защиты от коррозии, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается сущность коррозии?
2. Какие существуют классификации коррозионных процессов?
3. В чем сущность химической коррозии металлов?
4. Что такое газовая высокотемпературная коррозия?
5. В чем сущность электрохимической коррозии металлов?
6. Какие процессы протекают на анодных и катодных участках при электрохимической коррозии?
7. Какие существуют факторы, влияющие на интенсивность коррозии?
8. Какие существуют способы защиты металлов от коррозии?
9. Что является катодным покрытием?
10. В чем сущность защиты металла с помощью катодного покрытия?
11. Что является анодным покрытием?
12. Каким образом анодное покрытие защищает металл?
13. Какие коррозионные процессы протекают при нарушении целостности катодных и анодных покрытий железных изделий?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Современная периодическая сист

Период	Группа 1	Группа 2								
1	1a	2								
1	1.00794 1 H 1s ¹ -259.14 -252.87 2.02/- Hydrogen Водород Hydrogenium									
2	6.941 3 Li [He]2s ¹ 180.54 1347 0.98/0.97 Lithium Литий	9.012182 4 Be 2s ² 1278 2970 1.57/1.47 Beryllium Бериллий							Атомная масса, относительная 186.207 Atomic mass, relative Атомный номер. Обозначение 75Re Atomic No. Symbol Распределение электронов [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² Electron configuration Температура плавления (°C) 3180 Melting point (°C) Температура кипения (°C) 5627 Boiling point (°C) Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову) 1.9/1.46 Electronegativity (Pauling/Allred & Rocho) Название Rhenium Рений Латинское название Rhenium Name Latin name	
3	22.989770 11 Na [Ne]3s ¹ 97.86 883.15 0.93/1.01 Sodium Натрий (Natrium)	24.3050 12 Mg 3s ² 648.8 1107 1.31/1.23 Magnesium Магний								
4	39.0983 19 K [Ar]4s ¹ 63.65 774 0.82/0.91 Potassium Калий (Kalium)	40.078 20 Ca 4s ² 839 1487 1.00/1.04 Calcium Кальций	44.955910 21 Sc 3d ¹ 4s ² 1541 2831 1.36/1.20 Scandium Скандий	47.867 22 Ti 3d ² 4s ² 1670 3267 1.54/1.32 Titanium Титан	50.9415 23 V 3d ³ 4s ² 1690 3380 1.63/14.5 Vanadium Ванадий	51.9961 24 Cr 3d ⁵ 4s ¹ 1857 2672 1.65/1.56 Chromium Хром	54.938046 25 Mn 3d ⁵ 4s ² 1244 1962 1.55/1.60 Manganese Марганец Manganum	55.845 26 Fe 3d ⁶ 4s ² 1535 2750 1.83/1.64 Iron Железо Ferrum	58.933200 27 Co 3d ⁷ 4s ² 1495 2870 1.88/1.70 Cobalt Кобальт Cobaltum	
5	85.4678 37 Rb [Kr]5s ¹ 38.89 687.2 0.82/0.89 Rubidium Рубидий	87.62 38 Sr 5s ² 769 1384 0.95/0.99 Strontium Стронций	88.90585 39 Y 4d ¹ 5s ² 1522 3337 1.22/1.11 Yttrium Иттрий	91.224 40 Zr 4d ² 5s ² 1852 4377 1.33/1.22 Zirconium Цирконий	92.90638 41 Nb 4d ⁴ 5s ¹ 2468 4742 1.6/1.23 Niobium Ниобий	95.94 42 Mo 4d ⁵ 5s ¹ 2617 4612 2.16/1.30 Molybdenum Молибден Molybdenum	97.907 43 Tc 4d ⁵ 5s ² 2172 4877 1.9/1.36 Technetium Технеций	101.07 44 Ru 4d ⁷ 5s ¹ 2310 (-3900) 2.2/1.42 Ruthenium Рутений	102.90550 45 Rh 4d ⁸ 5s ¹ 1966 3727 2.2/1.5 Rhodium Родий	
6	132.90545 55 Cs [Xe]6s ¹ 28.5 678.4 0.79/0.86 Caesium Цезий (Caesium)	137.327 56 Ba 6s ² 725 1640 0.89/0.97 Barium Барий	138.9055 57 La 5d ¹ 6s ² 920 3454 1.10/1.08 Lanthanum Лантан	178.46 72 Hf 4f ¹⁴ 5d ² 6s ² 2227 4602 1.3/1.23 Hafnium Гафний	180.9479 73 Ta 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 2996 5425 1.5/1.33 Tantalum Тантал	183.84 74 W 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² 3410 5860 1.7/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам Wolframium	186.207 75 Re 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² 3180 5627 1.9/1.46 Rhenium Рений	190.23 76 Os 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² 3045 5027 2.2/1.52 Osmium Осмий	192.217 77 Ir 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² 2410 4130 2.2/1.6 Iridium Иридий	
7	(223) 87 Fr [Rn]7s ¹ 27 677 0.7/0.86 Francium Франций	(226) 88 Ra 7s ² 970 1140 0.89/0.97 Radium Радий	(227) 89 Ac 6d ¹ 7s ² 1050 (-3250) 1.1/1.0 Actinium Актиний	(261) 104 Rf 5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Rutherfordium Резерфордий	(262) 105 Db 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² Dubnium Дубний	(263) 106 Sg 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² Seaborgium Сиборгий	(264) 107 Bh 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ² Bohrium Борий	(265) 108 Hs 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ² Hassium Хассий	(268) 109 Mt 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² Meitnerium Мейтнерий	
* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of nucleons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995) * Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995). () Alternative english name [] American spelling of the element's name () Альтернативное английское название [] Американское написание названия элемента			140.116 58 Ce 4f ⁶ 6s ² 798 3426 -1.2/1.1 Cerium Церий	140.90765 59 Pr 4f ⁶ 6s ² 931 3512 -1.2/1.1 Praseodymium Празеодим	144.24 60 Nd 4f ⁶ 6s ² 1021 3068 -1.2/1.1 Neodymium Неодим	(145) 61 Pm 4f ⁶ 6s ² 1168 2460 1.2/1.1 Promethium Прометий	150.36 62 Sm 4f ⁶ 6s ² 1077 1791 -1.2/1.1 Samarium Самарий	151.964 63 Eu 4f ⁶ 6s ² 822 1597 -1.2/1.0 Europium Европий		
			(232) 90 Th 6s ² 7s ² 1750 (-3800) 1.11/1.1 Thorium Торий	(231) 91 Pa 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² 1572 4230-4500 1.14/1.1 Protactinium Протактиний	(238) 92 U 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² 1132 3818 -1.2/1.2 Uranium Уран	(239) 93 Np 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² 639 3902 1.22/1.2 Neptunium Нептуний	(239) 94 Pu 5f ⁷ 7s ² 641 3340 1.2/1.2 Plutonium Плутоний	(243) 95 Am 5f ⁷ 7s ² 998 2607 -1.1/1.2 Americium Америций		

Таблица элементов Д.И. Менделеева

Groups 1...18 IUPAC 1989										18
Groups IA...VIII...0 IUPAC 1970										0
Группы 1...18 ИЮПАК, 1989										
Группы IA...VIII...0 ИЮПАК, 1970										
13	14	15	16	17						
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA						
10.811	12.011	14.00674	15.9994	18.9984032						20.1797
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F						10 Ne
2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵						2s ² 2p ⁶
2210 -2800 2.04/2.01	-3550 4827 2.55/2.50	-209.86 -195.8 3.04/3.07	-218.4 -182.96 3.44/3.50	-219.62 -188.11 3.98/4.10						-248.7 -248.05 10.8 eV
Boron Бор Borium	Carbon Углерод Carbolum	Nitrogen Азот Nitrogenium	Oxygen Кислород Oxygenium	Fluorine Фтор Fluorum						Neon Неон Neon
26.981538	28.0855	30.973761	32.066	35.4527						39.948
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl						18 Ar
3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵						3s ² 3p ⁶
860.37 2487 1.61/1.47	1412 2355 1.90/1.74	44.14 280 2.19/2.06	112.8 444.674 2.58/2.44	-100.98 -34.6 3.16/2.83						-189.2 -185.7 7.7 eV
Aluminium [Aluminium] Алюминий	Silicon Кремний Silicium	Phosphorus Фосфор	Sulphur Сера [Sulfur]	Chlorine Хлор Chlorum						Argon Аргон Argon
58.6934	63.546	65.39	69.723	72.61	74.92160	78.96	79.904	83.80		
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		
1453 2732 1.91/1.75	1083.4 2567 1.901/1.75	419.88 907 1.65/1.66	29.78 2403 1.81/1.82	937.4 2830 2.01/2.02	817 (3,7MPa) субл. 0.15 2.18/2.20	217 684.9 2.55/2.48	-7.25 58.78 2.96/2.74	-156.6 -152.3 6.8 eV		
Nickel Никель Niccolum	Copper Серебро Cuprum	Zinc Цинк Zincum	Gallium Галлий	Germanium Германий	Arsenic Мышьяк Arsenicum	Selenium Селен	Bromine Бром Bromum	Krypton Криптон		
106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.760	127.60	126.90447	131.29		
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
4d ¹⁰	4d ¹⁰ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		
1552 3140 2.2/1.4	981.93 2212 1.9/1.4	320.9 765 1.7/1.5	156.78 2270 1.78/1.5	231.88 1740 1.96/1.7	630.5 1750 2.05/1.8	449.5 989.8 2.1/2.0	113.5 184.35 2.66/2.2	-111.9 -107.1 5.85 eV		
Palladium Палладий	Silver Серебро Argentum	Cadmium Кадмий	Indium Индий	Tin Олово Stannum	Antimony Сурьмя Stibium	Tellurium Теллур	Iodine Иод Iodum	Xenon Ксенон		
195.078	196.96655	200.59	204.3833	207.2	208.98038	(210)	(210)	(222)		
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		
1773.5 3830 2.2/1.4	1064.43 2807 2.54/1.42	-38.86 356.6 1.9/1.5	303.5 2080 1.62/1.44	327.5 1740 2.33/1.55	271.3 1564 2.02/1.67	254 989.8 2.0/1.76	302 337 2.2/1.86	-71.0 -61.8 5.1 eV		
Platinum Платина	Gold Золото Aurum	Mercury Ртуть Hydrargyrum	Thallium Таллий	Lead Свинец Plumbum	Bismuth Висмут Bismuthum	Polonium Полоний	Astatine Астат Astatum	Radon Радон		
(269)	()	(277)	()	(289)	© Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин, 2004 © R.S. Saifullin, A.R. Saifullin, 2004					
Ununnilium Унуннилий	Ununnilium Унуннилий	Ununbium Унунбий	Ununtrium Унунтрий	Ununquadium Унунквадий	Mar. 2004					
157.25	168.92534	162.50	164.93032	167.26	168.93421	173.04	174.967			
64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²			
1312 3250 -1.2/1.1	1356 3123 -1.2/1.1	1409 2562 -1.2/1.1	1474 2695 -1.2/1.1	1529 2863 -1.2/1.1	1545 1947 -1.2/1.1	819 1193 -1.2/1.1	1663 3302 -1.2/1.1			
Gadolinium Гадолиний	Terbium Тербий	Dysprosium Диспрозий	Holmium Гольмий	Erbium Эрбий	Thulium Тулий	Ytterbium Иттербий	Lutetium Лютеций			
(247)	(247)	(262)	(261)	(267)	(268)	(269)	(260)			
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			
5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²			
1340 3110 1.2/1.2	1050 2630 -1.1/1.2	900 1227 1.2/1.2	860 1.3/-	- 1.3/1.2	- 1.2/1.2	- 1.3/-	- 1.3/-			
Curium Кюри	Berkelium Берклий	Californium Калфорний	Einsteinium Эйнштейний	Fermium Фермий	Mendelevium Менделеев	Nobelium Нобелий	Lawrencium Лоуренсий			

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
Ag(к)	0	0	42,69
Ag ₂ O(к)	-10,82	-30,56	121,81
AgCl	-109,7	-127,07	96,11
AgBr (к)	-94,9	-99,16	107,1
AgI(к)	-66,3	-64,2	144,2
Al(к)	0	0	28,32
Al ₂ O ₃ (к)	-1580	-1676	50,94
Al(OH) ₃ (к)	-1139,7	-1605,5	85,35
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)		-3434,0	239,2
BaO(к)	-528,4	-557,9	70,29
Ba(OH) ₂ (к)		-946,1	103,8
BaCO ₃ (к)	-1139	-1202	112,1
BaSO ₄ (к)	-352	-1465	131,8
Br ₂ (г)	3,14	30,92	245,35
Br ₂ (ж)	0	0	152,3
C (графит)	0	0	5,74
C (алмаз)	2,866	1,897	2,38
CO (г)	-138,1	-110,5	197,4
CO ₂ (г)	-394,4	-396,3	213,6
COCl ₂ (г)	-205,31	-219,5	283,64
CH ₄ (г)	-50,6	-74,85	186,19
CCl ₄ (г)	-63,95	-106,7	309,7
C ₂ H ₂ (г)	209,2	226,75	200,8
C ₂ H ₄ (г)	68,1	52,28	219,4
C ₂ H ₆ (г)	-32,9	-84,67	229,5
C ₃ H ₈ (г)	-107,15	-104	269,9
C ₃ H ₆ (г)	62,7	20,42	226,9
C ₄ H ₁₀ (г)	-17,15	-124,7	310,0
C ₄ H ₈ (г)	71,5	1,17	307,4
C ₆ H ₆ (г)	129,7	82,93	269,2
C ₆ H ₆ (ж)	124,5	49,0	173,2
CH ₃ OH (ж)	-166,1	-238,6	126,8
C ₂ H ₅ OH (ж)	-174,8	-277,6	160,4
C ₂ H ₅ Cl (г)		-105,3	205,9
CS ₂ (г)	65,06	115,3	237,8
Ca(к)	0	0	41,62
CaO (к)	-604,2	-635,1	39,70
Ca(OH) ₂ (к)	-896,7	-986,2	76,98
CaCO ₃ (к)	-1128,8	-1206	92,90
CaCl ₂ (к)	-750,2	-785,8	113,8

Продолжение

Вещество	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
CaSO ₄ (к)	-1318,3	-1424	106,7
Cd (к)	0	0	51,76
CdO (к)	-225	-256,1	54,80
Cd(OH) ₂ (к)	-470,5	-553,2	95,40
CdCl ₂ (к)	-342,6	-389,0	115,30
Cl ₂ (г)	0	0	223,0
Co (к)	0	0	30,04
Cr (к)	0	0	23,76
Cr ₂ O ₃ (к)	01058	-1141	81,1
CrO ₃ (к)	-505,8	-594,5	72
Cr(OH) ₃ (к)	-902,5	01033,9	80,30
Cu (к)	0	0	33,30
CuO (к)	-127,0	-165,0	42,64
Cu ₂ O (к)		167,4	93,9
Cu(OH) ₂ (к)	-394,4	-448,5	79,50
CuSO ₄ (к)	-661,9	-771,1	113,3
F ₂ (г)	0	0	202,9
Fe (к)	0	0	27,15
FeO (к)	-244,3	-263,7	58,79
Fe ₂ O ₃ (к)	-741,5	-821,32	89,96
Fe(OH) ₂ (к)	-483,5	-568	79,5
Fe(OH) ₃ (к)	-699,6	-824,2	96,2
H ₂ (г)	0	0	130,6
H ₂ O (к)		-291,85	44,1
H ₂ O (ж)	-237,2	-285,84	70,1
H ₂ O(г)	-228,4	-241,84	188,8
H ₂ S(г)	-33,3	-20,15	205,64
HF(г)	-296,6	-270,7	173,5
HCl (г)	-95,27	-92,30	186,7
HBг(г)	-53,5	-35,98	198,5
HI (г)	1,3	25,4	206,3
HNO ₃ (ж)	-110,4	-173,2	156,16
H ₃ PO ₄ (к)	-1119	-1283,6	176,15
H ₂ SO ₄ (ж)	-690,3	-850	156,9
I ₂ (г)	19,37	62,24	260,6
I ₂ (к)	0	0	116,7
KOH (к)		-452,9	59,41
LiOH (к)	-443,9	-487,8	42,70
Mg (к)	0	0	42,55
MgO (к)	-569,4	-601,2	26,94
Mg(OH) ₂ (к)	-833,8	-824,7	63,14
MgCO ₃ (к)	-1029	-1096	65,69

Продолжение

Вещество	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
MgSO ₄ (к)	-1173,7	-1279	91,63
Mn(к)	0	0	32,01
MnO ₂ (к)	-466,1	-519,4	53,14
Mn(OH) ₂ (к)	-610,4	-693,7	88,28
MnCl ₂ (к)	-441,4	-468,6	117,15
N ₂ (г)	0	0	191,5
NH ₃ (г)	-16,7	-46,9	192,5
N ₂ H ₄ (ж)	149,2	50,4	121,3
NH ₄ OH (р)	-254,2	-361,2	165,4
NH ₄ Cl (к)	-203,9	-315,4	94,56
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	-900,3	-1179,3	220,3
NO (г)	86,7	90,37	210,6
NOCl (г)	66,37	52,59	263,5
N ₂ O (г)	104,12	82,01	219,83
NO ₂ (г)	51,8	33,50	240,45
N ₂ O ₄ (г)	98,28	9,66	304,3
NaF(К)	-543,5	-270,3	51,3
NaCl (к)	-384,9	-410,9	72,8
NaBr (к)	-347,7	-359,8	83,7
NaI(К)	-284,5	-287,9	91,2
NaOH (к)	-381,1	-427,8	64,18
Na ₂ SO ₄ (к)	-1267	-1384	149,4
Na ₂ CO ₃ (к)	-1048	-1129	136,0
Ni(к)	0	0	29,86
NiO (к)	-216,5	-239,5	38,0
Ni(OH) ₂ (к)	-453,1	-538,0	79,5
O(г)	231,7	249,18	169,95
O ₂ (г)	0	0	205,0
O ₃ (г)	163,4	142,3	238,8
PCl ₃ (г)	-267,98	-287,02	311,71
PCl ₅ (г)	-305,10	-374,89	364,47
Pb (к)	0	0	64,9
PbBr ₂ (к)	-260,4	-277,0	161,4
PbCl ₂ (к)	-314,0	-359,1	136,4
PbI ₂ (к)	-173,8	-175,1	176,4
PbS (к)	-92,7	-94,8	91,2
PbSO ₄ (к)	-811,2	-918,1	147,28
PbO (к)	-188,5	-217,8	69,45
PbO ₂ (к)	-219,0	-276,6	76,74
Pt (к)	0	0	41,55
PtCl ₂ (к)	-93,350	-106,69	219,79
PtCl ₄ (к)	-163,80	-219,28	267,88
S (к)	0	0	31,92
S (г)	-238,31	278,81	167,75
SO ₂ (г)	-300,4	-269,9	248,1

Окончание

Вещество	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
SO ₃ (г)	-370,4	-395,2	256,23
SO ₂ Cl ₂ (р)	-318,85	-363,17	311,17
SiO ₂	-847,2	-853,3	42,09
Sn (к)	0	0	51,55
Sb (к)	0	0	45,7
Sb ₂ S ₃ (к)		157,7	182,0
Zn (к)	0	0	49,59
ZnO (к)	-318,2	-349,0	43,5
Zn(OH) ₂ (к)	-554,4	-642,2	84,9
ZnS (к)	-239,8	-201	57,7
ZnSO ₄ (к)	-870,7	-978,2	124,6

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродный процесс	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,924
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,663
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ = Ti	-1,630
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,037
H ⁺ /½H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0,520
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,850
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,188
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1,692

Электродные потенциалы (В) металлов, водорода
и кислорода в различных электролитах при 25 °С

Электрод	0,1н HCl	0,1н NaOH	0,1н NaCl
Mg / Mg ²⁺	-1,570	-1,401	-1,137
Al / Al ³⁺	-0,493	-1,403	-0,577
Zn / Zn ²⁺	-0,769	-1,126	-0,772
Cr / Cr ³⁺	-0,039	-0,412	-0,032
Fe / Fe ²⁺	-0,328	-0,161	-0,023
Cd / Cd ²⁺	-0,510	-0,565	-0,530
Ni / Ni ²⁺	-0,031	-0,128	-0,03
Sn / Sn ²⁺	-0,248	-0,127	-0,429
Pb / Pb ²⁺	-0,233	-0,511	-0,288
Mn / Mn ²⁺	-0,880	-1,000	-0,720
Co / Co ²⁺	-0,160	-0,144	-0,093
Mo / Mo ²⁺	+0,350	+0,100	-0,280
Ta / Ta ²⁺	+0,390	-0,010	-0,300
W / W ²⁺	+0,390	-0,020	-0,330
Sb / Sb ²⁺	+0,190	-0,051	-0,460
Bi / Bi ²⁺	+0,170	-0,024	-0,240
Cu / Cu ²⁺	+0,154	+0,027	+0,070
Ag / Ag ⁻	+0,277	+0,300	+0,277
Au / Au ⁻	+0,348	+0,245	+0,250
Hg / Hg ²⁻	+0,330	+0,303	+0,160
H ₂ / H ⁺	-0,059	-0,765	-0,413
O ₂ / O ⁺	+1,173	+0,442	+0,805

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2002. – 743 с. – ISBN 5-06-003363-5.
2. *Коровин, Н. В.* Общая химия : учеб. для техн. напр. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 1998. – 559 с. – ISBN 5-06-003471-2.
3. *Лучинский, Г. П.* Курс химии: учеб. для инженерно-техн. вузов / Г. П. Лучинский. – М. : Высш. шк., 1985. – 416 с.
4. *Кудрявцев, А. А.* Составление химических уравнений : учеб. пособие для высш. техн. учеб. заведений / А. А. Кудрявцев. – М. : Высш. шк., 1991. – 320 с.
5. *Суворов, А. В.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб. : Химия, 1995. – 624 с. – ISBN 5-7245-1018-9.
6. *Павлов, Н. Н.* Теоретические основы общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Павлов. – М. : Высш. шк., 1978. – 304 с.
7. *Общая химия : учебник / под ред. Е. М. Соколовской и Л. С. Гузея.* – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 640 с.
8. *Ремсден, Э. Н.* Начала современной химии / Э. Н. Ремсден. – Л. : Химия, 1989. – 784 с.
9. *Химия: основные понятия, термины и законы. / Л. Н. Блинов [и др.].* – М. : КНОРУС, 2010. – 160 с.
10. *Зайцев, О. С.* Общая химия. Состояние веществ и химические реакции / О. С. Зайцев. – М. : Химия, 1990. – 332 с.
11. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
12. *Глинка, Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1985. – 704 с.
13. *Новиков, Г. И.* Общая химия / Г. И. Новиков. – М. : Высш. шк., 1988. – 256 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
Глава 1. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	4
1.1. Основные понятия и определения химической термодинамики.....	4
1.2. Энергетические эффекты химических процессов.....	5
1.3. Первый закон термодинамики.....	6
1.4. Законы термохимии. Термохимические расчеты.....	9
1.5. Энтропия. Энергия Гиббса. Направленность химических процессов.....	10
Вопросы для самоконтроля.....	17
Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ.....	18
2.1. Сущность кинетики химических процессов.....	18
2.2. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций.....	22
2.2.1. Химическая природа реагирующих веществ.....	22
2.2.2. Концентрации реагирующих веществ.....	22
2.2.3. Влияние температуры и давления.....	24
2.3. Гомогенный катализ.....	27
2.4. Особенности кинетики гетерогенных реакций.....	29
2.5. Цепные реакции.....	32
Вопросы для самоконтроля.....	34
Глава 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	35
3.1. Причины обратимости химических процессов.....	35
3.2. Факторы, влияющие на химическое равновесие.....	38
3.2.1. Изменение концентраций реагентов.....	39
3.2.2. Изменение температуры и давления.....	40
3.2.3. Особенности равновесия в гетерогенных системах.....	42
Вопросы для самоконтроля.....	43
Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	44
4.1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения.....	44

4.2. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов. Ряд стандартных электродных потенциалов.....	46
4.3. Уравнение Нернста и его применение для расчета равновесных потенциалов гальванических элементов.....	49
4.4. Химические источники тока.....	50
Вопросы для самоконтроля.....	53
Глава 5. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	55
5.1. Общие сведения.....	55
5.1.1. Электролиз расплавов электролитов.....	56
5.1.2. Электролиз растворов электролитов.....	57
5.2. Законы электролиза.....	63
5.2.1. Первый закон Фарадея.....	63
5.2.2. Второй закон Фарадея.....	63
Вопросы для самоконтроля.....	64
Глава 6. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	65
6.1. Общие сведения.....	65
6.2. Характеристика химической коррозии.....	67
6.3. Характеристика электрохимической коррозии.....	71
6.4. Факторы, влияющие на интенсивность коррозии.....	74
6.5. Способы защиты металлов от коррозии.....	75
Вопросы для самоконтроля.....	81
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	82
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	89

Учебное издание

КУЗУРМАН Валентина Алексеевна
ЧЕРНОВА Ольга Борисовна
ДИДЕНКО Сергей Владимирович
и др.

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ**
Химическая энергетика и кинетика. Электрохимия

Подписано в печать 23.05.12

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,35. Тираж 250 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.