|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос1 Предмет, задачи и основные понятия химической кинетики: система, фаза, процесс, механизм реакции, скорость, средняя и истинная скорость**  **химическая кинетика -** Раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов  Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, позволяет управлять им, осуществлять математ моделирование, решать задачи по его оптимизации и автоматизации.  Задачи: 1) количественная характеристика процесса 2) Установление факторов, влияющ на скорость 3) Установл механизма процесса  Решение этих задач позволяет определ при каких услов скор проц будет достаточн, чтобы его осуществ на практике.  Основн объекты: **система, фаза**  **Система –** совокупность вещ, наход во взаимод, и мысленно, или фактически выделенных из окруж среды  **Фаза-**совокупн гомогенных (однородных) частей сист, одинаков хим состава, структуры и свойств, отделённая от других частей сист физ поверхн раздела явной\не явной.  Любая фаза сост из хим компонентов  **Хим. Компонент** – часть фазы(системы), которая может быть выделен из неё и может сущ сколь угодно долго.  По числу компонентов: одно-, двух-, поликомпанентные  По числу фаз: **гомогенные** (ф=1), **гетерогенные** (ф>=2)  **Механизм химической реакции—** совокупность всех стадий, через  которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции.  **Процесс** – изменение одного из параметров реакции (р, t, V, c)  **Скоростью** физико-химического процесса называется изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.  **Средняя** скорость реакции характеризует процесс за какой-то промежуток времени Δt: υ=±∆c/∆t моль/л\*с . если ∆t=0 То скорость **мгновенная**  **Скорость** химической реакции **зависит** от:  1) природы реагирующих веществ;  2) условий протекания реакции– концентраций реагентов, температуры,  давления (для газов);  3) присутствия катализаторов | **Вопрос2 Скорость гомогенных и гетерогенных процессов. Многостадийность гетерогенных процессов. Факторы, влияющие на скорость реакций. Основные кинетические законы и правила.**  **Скоростью** физико-химического процесса называется изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.  **скорость гомогенной реакции** - изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.  υ=±∆n/∆t\*v υ=±∆c/∆t моль/л\*с  **Скорость гетерогенных реакций** измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося за единицу времени на единицу поверхности раздела фаз υ=±∆n/∆t\*S моль/см2 \*с  Стадии гетерогенных процессов:  1. процесс переноса исходных веществ к поверхности раздела фаз;  2. адсорбция исходных веществ на границе раздела фаз;  3. непосредственно сама химическая реакция;  4. десорбция продуктов реакции;  5. отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.  Скорость химической реакции зависит от:  1) природы реагирующих веществ; 2) условий протекания реакции– концентраций реагентов, температуры, давления (для газов);  3) присутствия катализаторов  4) в гетерогенных и от S  **закон действующих масс**: скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. аА + bB = сС + dD υгом=к\*\* | **Вопрос3 Зависимость скорости хим реакций от концентраций(парциальных давлений) реагирующих веществ. ЗДМ для гомогенных и гетерогенных реакций. Константа скорости**  Необходимым условием осуществления химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц. Столкновение их в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходит тем чаще, чем больше этих частиц. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. И эта зависимость выражается основным законом химической кинетики — **законом действующих масс**: скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. . аА + bB = сС + dD υгом=к\*\*  Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления. υгом=к\*\*  Закон действия масс справедлив только для наиболее простых реакций, протекающих в газах или разбавленных растворах. Для сложных гомогенных реакций, представляющих совокупность параллельно или последовательно протекающих процессов, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом.  **В гетерогенных** процессах закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является непосредственно химическая реакция.  k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции;  Физический смысл константы скорости (k): она показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л. K=v СА = СВ = 1 моль/л.  **k зависит** от **природы** реагирующих веществ, **t**, **катализатора**,  **не зависит** от **C** реагирующих веществ и парциальных **давлений**, если вещества находятся в газообразной фазе. | **Вопрос 4 Влияние температуры на скорость процессов. Правило Вант-гоффа. Температурный коэффициент реакции. Уравнение Аррениуса**  при увеличении температуры на каждые 10°С скорость химической реакции возрастает примерно в 2 – 4 раза **υt2=υt1\*γ∆t/10**  **γ-температурный коэффициент скорости**  **физ смысл-** (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на 10°С.  Численное значение зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.  Учитывая, что при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости k выражение можно представить в виде **кt2=кt1\*γ∆t/10**  ∆t=10=> **υt2 /υ t1 = kt2 /k t1 = γ**  Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа молекул, обладающих избыточной энергией.  Для того, чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы необходимо вначале разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это необходимо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся частицы будут обладать такой энергией, что столкновение их может привести к перестройке атомов и к образованию молекул нового вещества.  Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:  K=A\* **Ln(kt2 /k t1 )=/R) \* (T2-T1)/(T2\*T1)**  А — предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции).  A=Z\*P Z — число соударений Р — стерический множитель, учитывающий ориентацию частиц в реакционном пространстве. Численное значение Р находится в пределах 10-9 – 1.  **энергия активации-** избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным. [кДж/моль] А частицы, обладающей такой энергией, называются **активными**. С повышением температуры возрастает доля активных частиц.  **Численное значение** Еа зависит от **природы** реагирующих веществ и от **катализатора**. Она необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ. **Чем больше значение Еа, тем меньше скорость химической реакции**. |
| **Вопрос 5 Энергия активации процесса. Уравнение Аррениуса. Анализ уравнения Аррениуса**  Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа молекул, обладающих избыточной энергией.  Для того, чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы необходимо вначале разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это необходимо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся частицы будут обладать такой энергией, что столкновение их может привести к перестройке атомов и к образованию молекул нового вещества.  Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:  K=A\* **Ln(kt2 /k t1 )=/R) \* (T2-T1)/(T2\*T1)**  А — предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции).  A=Z\*P Z — число соударений Р — стерический множитель, учитывающий ориентацию частиц в реакционном пространстве. Численное значение Р находится в пределах 10-9 – 1.  **энергия активации-** избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным. [кДж/моль] а частицы, обладающей такой энергией, называются **активными**. С повышением температуры возрастает доля активных частиц.  **Численное значение** Еа зависит от **природы** реагирующих веществ и от **катализатора**. Она необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ. **Чем больше значение Еа, тем меньше скорость химической реакции**.  Энергия Е1характеризует исходные вещества, Е2— продукты реакции. В ходе реакции энергия возрастает до значений Е (точка К), а затем уменьшается до значения Е2. Разница энергий Е-Е1— **энергетический барьер**, который должны преодолеть частицы, чтобы соударения были эффективными или по другому **энергия активации** (Еа). Для пря-мой реакции она равна разности Е-Е1, для обратной Е-Е2.  ∆Н<0-экзотермическая (выделение тепла) Q>0 Епрям<Еобр  ∆Н>0-эндотермическая (поглощение тепла) Q<0 Епрям>Еобр  Физ смысл Еа – энергетический барьер отделяющий реагенты от продуктов реакции.  **Доля активн частиц измен по экспоненте**  **Чем больше Еа, тем<υ**  **Чем больше Еа, тем в больш степени t влияет на υ** | **Вопрос 6 Энергетические диаграммы реакций, активированный комплекс. Влияние катализаторов на скорость хим реакций**  **эндотермическая**  **E:\Untitled-1.jpg**  **экзотермическая**  **E:\Untitled-2.jpg**  **Энергетический барьер реакции**— энергетический уровень реакции, который создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов. По пути из исходного состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, равным  Еа , могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое взаимодействие.  ΔН— изменение энтальпии или теплосодержание системы.  Термодинамический тепловой эффект реакции показывает энергетические  изменения самой системы в связи с протекающей реакцией  **Каталитическими** называются реакции, протекающие с участием катализаторов — веществ, которые, участвуя в реакции и влияя на её скорость, сами к концу её остаются химически неизменными.  ускорять реакцию–**активаторы**, замедлять – **ингибиторы**  Основным положением теории каталитических реакций является представление об образовании промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами с последующим распадом этих соединений и регенерацией катализатора.  Химическое взаимодействие катализатора с исходными веществами сопровождается изменением энергии активации Еа. В присутствии активатора скорость реакции увеличивается, т.к. Еауменьшается, в присутствии ингибитора (замедлителя) скорость реакции уменьшается, т.к. Еаувеличивается. | **Вопрос 7 Обратимые процессы. Хим равовесие(кинетич усл равновесия и факторы влияющие на его состояние). Вывод константы равновесия.**  **Обратимые процессы-**реакции, идущие в двух направлениях в прямом и обратном, но с различными скоростями. Идут до установления равновесия, когда **υ**прям=**υ**обр – **химическое равновесие – кинетическое условие**  **Признаки хим равновесия**  1)Не зависит от пути его достижения  2)Не измен параметры его наступл (р, t, c)  3)Все параметрынах равномесными  4)При измен параметров – равновесие смещается  **К1/К2=Кс=**\*/\*= **υ**прям / **υ**обр  P=cRT, То Кр≠ Кс  Кр=Кс(RT)∆n  где Δn- изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.  В конденсированных сист (без газа) Кр=Кс | **Вопрос 8 Константа хим равновесия (Кр Кс и их взаимосвязь). Физ смысл. Факторы, влияющие на численное значение. Зависимость Кс и Кр от T**  **Кс, Кр –** количественная характеристика равновесия  **Физический смысл К:** константа равновесия определяет глубину  протекания процесса к моменту достижения системой равновесного состояния.  Чем больше численное значение К, тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции и, следовательно, тем c большей скоростью до достижения равновесия идет прямая реакция.  Учитывая тот факт, что в закрытых системах при Т= const молярные  концентрации газов пропорциональны их парциальным давлениям, Кр≠ Кс .  Между константами равновесия Кр и Кс существует следующее соотношение, выведенное из уравнения состояния идеального газа:  Кр=Кс(RT)∆n  где Δn- изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.  В конденсированных сист (без газа) Кр=Кс  Для гетерогенных реакций в выражение для константы равновесия не входят  концентрации твердых веществ. Как постоянные величины они учитываются в  значениях соответствующих констант.  **Константа** равновесия **зависит** от **температуры** и **природы** реагирующих веществ и  **не зависит** от **концентраций** и **давления** реагирующих веществ, присутствия **катализатора**. Введение катализатора в систему не влияет на К: одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакции.  Увеличение или уменьшение константы равновесия при изменении температуры определяется соотношением между энергиями активации прямой и обратной реакции.  Если энергия активации прямой реакции больше энергии активации обратной, что характерно для эндотермической реакции (Н> 0, Q < 0,), то с увеличением температуры скорость прямой реакции увеличится больше, чем скорость обратной.  Следовательно, повышение температуры увеличивает константу равновесия эндотермической реакции, т. к. увеличивается отношение к1/к2.  Если энергия активации прямой реакции меньше энергии активации обратной, что характерно для экзотермической реакции (Н< 0, Q > 0,), то с  увеличением температуры скорость обратной реакции увеличится больше, чем скорость прямой. Следовательно, повышение температуры уменьшает константу равновесия экзотермической реакции, т.к. отношение к1/к2 уменьшается.  Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары (для Р, Т = const).  dlnKp/dT=∆H/RT2 – уравнение изобары  С повышением температуры константа равновесия увеличивается в эндотермических реакциях и уменьшается в экзотермических реакциях.  Зная константу равновесия при температурах Т1и Т2можно рассчи-тать величину теплового эффекта, при Р = const.  Ln =(1/T1-1/T2) |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос 9 Кинетическое условие наступления равновесия в системе, условия его сохранения и смещения. Принцип Ле-Шателье**  **υ**прям=**υ**обр – **химическое равновесие – кинетическое условие**  **Признаки хим равновесия**  1)Не зависит от пути его достижения  2)Не измен параметры его наступл (р, t, c)  3)Все параметрынах равномесными  4)При измен параметров – равновесие смещается  Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: **концентрации, температуре, давлении.** При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.  Направление смещения химического равновесия при изменении условий определяется **принципом Ле Шателье:** если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается воздействие (из-меняются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.  При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции и наоборот.  При повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления, т. е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.  Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса (ΔН > 0), а понижение — в сторону экзотермической реакции (ΔН < 0). | **Вопрос 10 Влияние изменения концентрации на положение равновесия обратимой реакции. Обосновать на конкретных примерах с использ** ЗДМ  2КIO3+5NaSO3+H2SO4=I2+5Na2SO4+K2SO4+H2O  T=const  C КIO3 =const  C NaSO3 – изменилось  υгом=К  Закон действия масс справедлив только для наиболее простых реакций, протекающих в газах или разбавленных растворах. Для сложных гомогенных реакций, представляющих совокупность параллельно или последовательно протекающих процессов, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом.  **В гетерогенных** процессах закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является непосредственно химическая реакция.  **k зависит** от **природы** реагирующих веществ, **t**, **катализатора**,  **не зависит** от **C** реагирующих веществ и парциальных **давлений**, если вещества находятся в газообразной фазе. | **Вопрос 11 Влияние Изменения температуры на положение равновесия обратимой реакции. Обосновать на конкретных примерах с использованием энергетической диаграммы обратимой реакции**  Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняются закономерности, которая была высказана в общем виде в 1884 году французским ученым Ле-Шателье. Современная формулировка принципа Ле-Шателье такова:  Если на систему,находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то система перейдет в другое состояние так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.  ***1. Влияние температуры.*** В каждой обратимой реакции одно из направлений отвечает экзотермическому процессу, а другое - эндотермическому.   |  | | --- | | N2 + 3H2s 2NH3 + Q |   Прямая реакция - экзотермическая, а обратная реакция - эндотермическая. Влияние изменения температуры на положение химического равновесия подчиняется следующим правилам:  При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры - в направлении экзотермической реакции.  ***2. Влияние давления.***Во всех реакциях с участием газообразных веществ, сопровождающихся изменением объема за счет изменения количества вещества при переоходе от исходных веществ к продуктам, на положение равновесия влияет давление в системе. Влияние давления на положение равновесия подчиняется следующим правилам:  При повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (исходных или продуктов) с меньшим объемом; при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим объемом  N2+H2+H2+H2↔NH3+NH3  4объёма↔2объёма  Таким образом, при переходе от исходных веществ к продуктам объем газов уменьшился вдвое. Значит, при повышении давления равновесие смещается в сторону образования NH3, о чем свидетельствуют следующие данные для реакции синтеза аммиака при 400 0С:   |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | давление, МПа | 0,1 | 10 | 20 | 30 | 60 | 100 | | объемная доля NH3, % | 0,4 | 26 | 36 | 46 | 66 | 80 |   ***3. Влияние концентрации.***Влияние концентрации на состояние равновесия подчиняется следующим правилам:  При повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции; при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования исходных веществ.  Безымянный.png | **Вопрос 12 Основные понятия и определения хим термодинамики(системы, параметры, функции)**  **Термодинамика** — это наука о превращении различных видов энергии при взаимодействиях, ограниченных тепловым обменом и работой.  **Задача:** применении законов общей термодинамики к химическим реакциям, агрегатным (фазовым) превращениям и различным физико-химическим явлениям.  Знание химической термодинамики позволяет:  – предсказать условия устойчивости веществ в заданных условиях и возможность их взаимодействия;  – рассчитать тепловые балансы при протекании химических и физико-химических процессов;  – раскрыть закономерности, наблюдаемые при равновесии;  – выбрать оптимальные режимы процесса по температуре, давлению, концентрации и другим характеристикам;  – определить пути подавления или полного прекращения нежелательных побочных реакций.  **Объектом** изучения термодинамики явл система.  **Термодинамической системой** наз тело или совокупность взаимодействующих тел, реально или мысленно выделенные в пространстве и способные обмениваться с окружающей средой или между собой энергией и (или) веществом.  3 типа систем:   |  |  |  | | --- | --- | --- | | Тип системы | Обмен энергией | Обмен веществом | | открытая | да | да | | закрытая | да | нет | | изолированная | нет | нет |   **Фаза-** Часть системы, однородная во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью  **Параметры системы** –р, Т, V, E, U- характериз состояние системы на данный момент t, не объясняя её предшеств состояния, т.к изменение параметров не зависит от пути процесса и количества стадий, а лишь от начального и конечного состояния сист.  **Интенсивные параметры (функции процесса)** p, T, **V**удельный –не зависят от числа частиц в системе  **Экстенсивные параметры (функции состояния)** -энергия, S, **V**системы –зависит от числа частиц в системе.  От условий перехода сист из одного сост в другое: **изотермические, изохорические, изобарические, адиабатические**.  **Самопроизвольные** проц – идут без затраты энергии из вне  **Равновесные сист –** параметры во всех точках const Е-min/  **Необратимыми** процессы- после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние.  **Обратимыми-**можно вернуть |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос 13 I закон термодинамики, внутренняя энергия, энтальпия: определение, физ смысл**  **I закон термодинамики-** теплота, подведенная к системе (Q), расходуется на увеличение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение системой работы (A): Q =ΔU+A A=PΔV+A'max  **A'max**-все виды работы, кроме работы расширения (полезная работа) Q=ΔU+PΔV+A max  При **изохорном** процессе А=0 => Q=ΔU  Для **изобарного** процесса Q=(U2+PV2)-(U1+PV1)  P и V — параметры состояния, U — функция состояния, сумма UP V+ также является функцией состояния - **энтальпией**  **Энтальпия-** сумма внутренней энергии системы и работы, которую она производит против силы внешнего давления, или энтальпия есть полная энергия расширенной системы H=U+PV Q=ΔН  • эндотермические реакции  V = const, ΔU > 0; P = const, ΔH > 0;  • экзотермические реакции  V = const, ΔU < 0; P = const, ΔH < 0.  ΔН простых веществ =0. ΔН Дж/моль – табл значен.  **Внутренняя энергия (U) –** сумма потенциальной и кинетической энергий системы. **зависит от** **природы** вещества, его **массы** и от **параметров** состояния системы  Величина ΔU считается положительной, если внутренняя энергия системы при протекании в ней процесса возрастает, и отрицательной, если убывает. Внутренняя энергия является **функцией состояния** **Теплотой** называется неупорядоченная форма передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул. Переноса вещества при этом не происходит. Мера переданной таким образом энергии есть **количество теплоты**.  **Работа** является мерой упорядоченной формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил.  В химической термодинамике поглощаемая системой теплота считается положительной, а выделяемая — отрицательной; работа считается положительной, если она совершается системой против внешних сил, и отрицательной, если она производится внешними силами над системой. Таким образом, внутренняя энергия системы будет увеличиваться при поглощении теплоты и работе внешних сил и уменьшаться при выделении теплоты и совершении системой работы.  **Первый закон термодинамики позволяет** рассчитывать энергетические эффекты любых процессов при любой заданной t. Однако он не определяет критерии возможностей или невозможностей самопроизвольного протекания процесса. | **Вопрос 14 Тепловые эффекты реакций. Применение I закона термодинамики к изохорным и изобарным процессам. Стандартные энтальпии образования веществ**  **Термохимия** — раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения  **Тепловым эффектом (теплотой) -** тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при необратимом взаимодействии веществ в количествах, соответствующих уравнению реакции. При этом исходные вещества и продукты реакции должны иметь одинаковую температуру, а система может совершать работу только против силы внешнего давления.  V = const Q=ΔU ; P = const Q=ΔH=ΔU+PΔV  При взаимодействии **веществ в конденсированных** состояниях ΔV мало => ΔH = ΔU, а QP=QV  Для реакций между идеальными газами с учетом уравнения состояния Клапейрона – Менделеева ΔH=ΔU+ΔnRT  Δn-разность между количеством образовавшихся продуктов и количеством исходных газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции.  Если в реакции наряду с газами участвуют также твердые или жид-кие вещества, при вычислении Δn в уравнении необходимо учитывать изменение числа молей только для газообразных веществ.  **Термохимические уравнения-** Уравнения хим реакций, в которых указаны соответствующие этим реакциям тепловые эффекты  **формы обозначения тепловых эффектов**  **- термодинамическая**, когда в правой части уравнения приводится значение ΔH, показывающее энергетические изменения внутри самой системы;  – **термохимическая**, когда в уравнении указывается количество теплоты Q, соответствующее энергетическим изменениям, происходящим в результате реакции в окружающей среде.  При **изохорном** процессе А=0 => Q=ΔU  Для **изобарного** процесса Q=(U2+PV2)-(U1+PV1)  **Стандартной энтальпией образования -** изменение энтальпии реакции образования 1 моль этого соединения при P = 101 кПа и Т = 298 К из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.  Δ f (кДж/моль) За **стандартное состояние** принимают агрегатные состояния и модификации чистых веществ, которые являются наиболее устойчивыми при стандартных условиях. Например, стандартная энтальпия образования газообразного СО2=-396 кДж/моль  **Стандартная энтальпия** образования **зависит** от **природы** вещества, его **фазового состояния** и является мерой его термодинамической устойчивости, прочности, количественным выражением энергетических свойств.  Если значение Δ f отрицательно, то соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовано; если это значение положительно, то соединение менее устойчиво, чем образовавшие его простые вещества. | **Вопрос 15 Законы термохимии (Лавуазье – Лаплас, Гесс). Расчёт тепловых эффектов хим процессов. Ур-е Кирхгофа**  **Закон Лавуазье – Лапласа**: теплота, которая выделяется при образовании химического соединения, равна теплоте, поглощаемой при его разложении на исходные вещества (тепловой эффект прямой реакции равен и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции). Например, 2As(к) + 3S(г) = As2S3(к), ΔH=-146 кДж.  **Закон Гесса** (основной закон термохимии): тепловой эффект (изменение энтальпии) химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.  диоксид азота NO2можно получить двумя путями  **1)прямым путем** — непосредственно из простых веществ½N2(г) + O2(г) = NO2(г), ΔH=33,85 кДж 2)**косвенным путем** — с образованием промежуточного продукта — монооксида азота NO½N2(г) + ½O2(г) = NO(г) ΔH =90,37 кДж  NO(г) + ½O2(г) = NO2(г), ΔH =-56,52 кДж  **согласно** закону **Гесса**, тепловой эффект прямого синтеза вещества равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточных продуктов. Если известен общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух промежуточных стадий, то можно вычислить тепловой эффект (Х) другой стадии  ΔH1= ΔH2+ ΔH3 (ΔH2=X), то Х= ΔH1= ΔH3  **Из** закона **Гесса следует**, что энтальпия (теплота) образования соединения при данных температуре и давлении есть величина постоянная.  **Закон** **позволяет** рассчитывать  тепловые эффекты реакций и теплоты образования веществ, экспериментальное определение которых невозможно или затруднено.  **следствие из закона Гесса**: тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции)  Δ=Σn’ Δ f(конечн)- Σn'' Δ f(исх)  n’, n'' - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно.  Тепловой эффект реакции является энергетическим эффектом процесса, протекающего при Т = const.  **Энтальпия** является функцией температуры, непрерывная в области изменения последней. Зависимость изменения энтальпии химической реакции от температуры выражается уравнением Кирхгофа dΔH/dT=ΔСр,  **Ср**-молярная изобарная теплоемкость, Дж/моль⋅К (в таблице) (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 К при P = const)  Если изменение теплоемкости положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры становится более положительным  Если теплоемкость во время процесса не меняется, то тепловой эффект процесса не зависит от температуры  Δ= Δ+ Δ(Т-298) – **ур-е Кирхгофа**  Δ= Σn’ Δ(конечн)- Σn'' Δ(исх) | **Вопрос 16 II закон термодинамики. Энтропия системы, физ смысл. Зависимость её от различных факторов.**  **II закон термодинамики**  **1)**Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого к более нагретому, всё наоборот  **2)**Нельзя созд вечный двигатель II рода. Всё Q нельзя превратить в А.  **3)**Естественные процессы в изолированных системах идут только в сторону увеличения энтропии или увелич термодинам. Вероятности состояния сист W как совокупность её микро состояний  **4)**Естественные процессы в природе идут в сторону увеличения беспорядка  существуют **две тенденции** для **процесса** в любой системе  1) система стремится снизить теплосодержание и перейти в более устойчивое состояние с минимальной энергией. Эту тенденцию характеризует изменение энтальпии.  2) стремление перевести систему в наиболее вероятное состояние, когда частицы, составляющие систему, расположены наиболее беспорядочно. Вероятность состояния оценивается особой функцией состояния — **энтропией (S)**. Дж/моль⋅К  **S=kln(W)- ур-е Больцмана**  k – постоянная Больцмана, равная 1,38\*10-23 Дж/К  W – термодинамическая вероятность состояния системы, число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние.  Микросостояние задается указанием мгновенных координат каждой частицы и скоростей ее перемещения по трем направлениям.  энтропия есть мера неупорядоченности системы. Чем больше беспорядка в расположении и движении частиц, тем больше энтропия системы. В то же время, согласно принципу Карно, теплота, получаемая рабочим телом (системой), не может полностью переходить в полезную работу. Часть теплоты расходуется без пользы, идет на нагревание, увеличение кинетической энергии частиц, составляющих систему, т. е. на увеличение беспорядка в системе. Эта энергия называется связанной. Мерой связанной энергии, отнесенной к 1 К, является энтропия: ΔS=Q/T Дж/моль⋅К  Энтропия — величина экстенсивная и при расчетах относится к 1 моль вещества.  **Физ смысл –** функцуия состояния системы, не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния.  **Стандартная энтропия образования соединения** Δf равна изменению энтропии в ходе реакции образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии. (в табл.)  Δ= Σn’ Δ(конечн)- Σn'' Δ(исх)  n’ , n’' -соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.  ΔS=ΔH/T  ΔH- энтальпия (теплота) фазового перехода T- абсолютная температура фазового перехода  Если принять , то изменение энтропии в ходе химической реакции при заданной температуре Т:  Δ= Δ+ Δ\*Ln(T/298)  **Энтропия идеального кристалла = 0**  **S зависит от: природы вещ, числа частиц, агрегатного состояния, t** |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос 17 Энтропия системы и её изменение при протекании физ-хим проц. Расчёт ΔS при стд условиях и заданной T**  Вероятность состояния оценивается особой функцией состояния — **энтропией (S)**. Дж/моль⋅К  **S=kln(W)- ур-е Больцмана**  k – постоянная Больцмана, равная 1,38\*10-23 Дж/К  W – термодинамическая вероятность состояния системы, число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние.  Микросостояние задается указанием мгновенных координат каждой частицы и скоростей ее перемещения по трем направлениям.  энтропия есть мера неупорядоченности системы. Чем больше беспорядка в расположении и движении частиц, тем больше энтропия системы. В то же время, согласно принципу Карно, теплота, получаемая рабочим телом (системой), не может полностью переходить в полезную работу. Часть теплоты расходуется без пользы, идет на нагревание, увеличение кинетической энергии частиц, составляющих систему, т. е. на увеличение беспорядка в системе. Эта энергия называется связанной. Мерой связанной энергии, отнесенной к 1 К, является энтропия: ΔS=Q/T Дж/моль⋅К  Энтропия — величина экстенсивная и при расчетах относится к 1 моль вещества.  **Физ смысл –** функцуия состояния системы, не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния.  **Стандартная энтропия образования соединения** Δf равна изменению энтропии в ходе реакции образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии. (в табл.)  Δ= Σn’ Δ(конечн)- Σn'' Δ(исх)  n’ , n’' -соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.  ΔS=ΔH/T  ΔH- энтальпия (теплота) фазового перехода T- абсолютная температура фазового перехода  **Энтропия идеального кристалла = 0**  **S зависит от: природы вещ, числа частиц, агрегатного состояния, t**  Если принять , то изменение энтропии в ходе химической реакции при заданной температуре Т:  Δ= Δ+ Δ\*Ln(T/298) | **Вопрос 18 Ур-е, объединяющее I и II законы термодинам. Свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал G и его изменение в физ-хим процессах при стд условиях и заданной T**  Критерием направленности самопроизвольных процессов при Р, Т = const, учитывающим эльтальпийную и энтропийную составляющие движущей силы процесса, является изменение термодинамической функции состояния (ΔG), называемой **изобарно-изотермическим потенциалом** или **свободной энергией Гиббса.**  Q=ΔU+PΔV+Amax=TΔS (объедин I и II закон термодин)  Amax=TΔS-ΔH=(TS2-TS1)-(H2-H1)=(H1-TS1)-(H2-TS2)  H-TS=G -свободная энергия есть разность между полной энергией расширенной системы и связанной энергией ΔG=ΔH-TΔS  Система совершает максимальную полезную работу при самопроизвольном протекании процесса. В то же время видно, что совершается за счет уменьшения изобарно-изотермического потенциала. Таким образом, при постоянных давлении и температуре химические реакции протекают самопроизвольно в направлении, которому отвечает убыль свободной энергии Гиббса системы. Это определяет принципиальную возможность течения химической реакции при P, T = const. Для реального осуществления процесса необходимы выполнение не только термодинамических условий, но и учет кинетических факторов.  Процесс принципиально невозможен**, если ΔG > 0.** Чем более отрицательно значение ΔG, **тем более система реакционноспособна.**  Из выражения ΔG=ΔH-TΔS следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала отражает влияние на направление протекания процесса энтальпийного (ΔН) и энтропийного (TΔS) факторов. В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG может быть определяющим.  Если значение ΔG реакции определяют в стандартных условиях, то  Δ=Σn’ Δ f(конечн)- Σn'' Δ f(исх)  Δ f стандартный изобарный потенциал образования со-единения, равный изменению изобарного потенциала реакции образования 1 моль этого соединения при стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии. [кДж/моль]  Δ f простых вещ =0  Δ f= Δ f ΔΔ f- таблица  Δ = Δ= Σn’ Δ(конечн)- Σn'' Δ(исх)  Пределом убыли свободной энергии Гиббса при самопроизвольном протекании процесса является ее минимальное значение, отвечающее состоянию равновесия. Такое сост системы наиболее устойчиво, всякое отклонение от него требует затраты энергии. |  |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос 19 Взаимосвязь энтальпийного и энтропийного факторов в определении термодинам условий протекания самопроизвольных процессов**  Из выражения ΔG=ΔH-TΔS следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала отражает влияние на направление протекания процесса энтальпийного (ΔН) и энтропийного (TΔS) факторов. В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG может быть определяющим.  Химические реакции можно классифицировать по возможности и условиям протекания в зависимости от характера изменения ΔН и ΔS:  1)В изолированных системах ΔН = 0, тогда неравенство ΔG<0 принимает вид: -TΔS<0. Развитие любого самопроизвольного процесса обусловлено только энтропийным фактором ΔS > 0.  2)В неизолированных системах:  а) если ΔН < 0 и ΔS > 0, неравенства (1.37) выполняются при любых значениях Т; процесс возможен при любой температуре;  б) если ΔН > 0 и ΔS < 0, неравенства (1.37) не выполняются; процесс неосуществим в прямом, но возможен в обратном направлении;  в) если ΔН < 0 и ΔS < 0, неравенства (1.37) выполняются при условии ⎢ΔН⎥ > ⎢TΔS⎥, т.е. для течения реакции благоприятен низкотемпературный режим;  г) если ΔН > 0 и ΔS > 0, неравенства (1.37) выполняются при условии ⎢TΔS⎥ > ⎢ΔН⎥, благоприятным для протекания реакции является высоко-температурный режим.  Следовательно, ΔG < 0, если ΔS > 0 (ΔН > 0 или ΔН < 0). При высоких температурах критерием осуществимости процесса является изменение энтропии (ΔS > 0). **Энтропийный фактор** оказывает определяющее влияние на направление процессов растворения кристаллических веществ, идущих с поглощением теплоты (ΔН > 0). В данном случае ΔS >> 0 и ⎢TΔS⎥ >> ⎢ΔН⎥, следовательно, ΔG≈<−TSΔ и ΔG<0  При низких температурах для реакций со значительным тепловым эффектом ⎢ΔН⎥ >> ⎢TΔS⎥ и G Δ≈ΔH . Следовательно, ΔG < 0, если ΔН < 0 (ΔS > 0 или ΔS < 0). При низких температурах возможность самопроизвольного протекания реакции определяется изменением энтальпии (ΔН < 0).  Для большинства реакций, идущих при обычной температуре и атмосферном давлении ⎢ΔН⎥ > ⎢TΔS⎥, поэтому в этих условиях эндотермические реакции (ΔН > 0) редко протекают самопроизвольно, в отличие от экзотермических (ΔН < 0).  Изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции определяется следующим образом:  ΔGт(реакции)= ΔНт(реакции)-ТΔ Sт(реакции) | **Вопрос 20 Термодинамич условия наступления равновесия. Расчёт T наступления равновесия. Ур-е изотермы хим реакции**  **Термодинамическим** условием состояния **равновесия** является равенство  ΔH-TΔS=0 ΔG=0  Травновесия= Δ\*10-3**/**(Т**\***Δ)  В равновесной реакционной смеси достигается определенное соотношение концентраций веществ в жидком или газообразном состояниях и парциальных давлений газообразных веществ. Это соотношение выражается величиной константы равновесия. В общем случае для любой обратимой реакции aA + bB ⇄ cC + dD независимо от пути и механизма ее протекания:  Kc=/ Kp=/  Кр=Кс(RT)∆n.  Если Δn = 0, то Kc=Kp  **Константа равновесия** определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше значение (Kp), тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции.  Взаимосвязь между константой равновесия и изобарным потенциалом выражается **уравнением изотермы химической реакции**  ΔGт= -RTlnKp= -2,3RTlgKp  Для процессов, идущих при Т = 298 К,  Δ=-5,7\*lgKp  Для реакций в жидкой фазе (в случае разбавленных растворов) можно использовать соотношение  ΔGт=-RTlnKc  Практическая обратимость реакции определяется значением ΔGт  Если ΔGт=0 , то Кр=0, если ΔGт<0, то Кр>1 и прямая реакция практически необратима; если ΔGт>0, то Кр<1 и обратная реакция практически необратима. | **Вопрос 21 Ур-е изобары хим реакции и использование его в расчётах тепловых эффектов реакции**  Значение константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Зависимость Kp=f(T) при P = const выражается **уравнением изобары химической реакции**  **-**позволяет качественно и количественно оценивать зависимость константы равновесия от температуры.  Если ΔH>0 (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия  **>0** и с ростом температуры значение Кр увеличивается (равновесие сдвигается вправо, т.е. в сторону прямой реакции).  Если ΔH<0 (реакция экзотермическая), то  **< 0** и с повышением температуры значение Kp уменьшается (равновесие сдвигается влево, т. е. в сторону обратной реакции).  Если же ΔH=0, то Kр≠f(T)  Если принять тепловой эффект постоянным и не зависящим от температуры, получаем приближенное уравнение изобары  **Ln(kрt2 /kр t1 )=/R) \* (1/T1-1/T2) -** позволяет вычислить константу равновесия при одной из температур, если известно ее экспериментальное значение при другой температуре, а также тепловой эффект реакции (ΔH).  Если известны значения Kp при двух температурах, то уравнение **Ln(kрt2 /kр t1 )=/R) \* (1/T1-1/T2)** дает возможность рассчитать изменение энтальпии реакции. | **22.Определение понятий: электролиты, электролитическая диссоциация ,кислоты, основания, соли. Степень диссоциации (α), классификация электролитов по величине α.**  **Электролиты** – вещества, которые в растворах и расплавах полностью или частично состоят из ионов и проводят электрический ток в результате направленного перемещения его ионов. К электролитам относятся водные растворы кислот, оснований и солей, а также расплавы многих солей, оснований, оксидов, гидридов s-металлов. Растворы (расплавы) электролитов являются ионными проводниками, или проводниками второго рода. (Проводниками первого рода называют проводники с электронным типом проводимости).  **Электролитическая диссоциация** – процесс распада молекул электролита на ионы. В растворах диссоциация происходит под действием молекул растворителя.  **Основные положения теории электролитической диссоциации**  **1)**Растворение-сложный физико-химический процесс, в результате которого частицы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами растворителя.  **2)**Наличие в растворе ионных или полярных связей  **3)** Два механизма, по которым осуществляется распад электролита на ионы  А) диссоциация растворяющихся солей, т.е. кристаллов с ионной структурой  Б) диссоциация полярных молекул  **4)**Ионы образуются в растворе электролита в таком количестве, что их суммарные заряды получаются одинаковыми  Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы: положительно заряженные – катионы (Na+, Al3+, Cu2+) и отрицательно заряженные – анионы ( SO42- , NO3−,Cl−). При этом раствор остается в целом электронейтральным: алгебраическая сумма зарядов ионов равняется нулю.С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислотами** называются вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием из катионов только катионов водорода Н- , **основаниями** – вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием только одного вида анионов – гидроксид ионов (ОН-), **солями** – соединения, образующие при диссоциации катионы металлов и анионы кислотных остатков.  Количественно процесс диссоциации электролитов характеризуется степенью диссоциации (α). Степень диссоциации – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул электролита (N0): **α= N/ N0.**  Степень диссоциации показывает долю молекул вещества, распавшихся на ионы и, таким образом, характеризует силу электролита. Электрическая проводимость растворов электролитов тем выше, чем больше ионов в растворе, т.е. больше степень диссоциации. Численное значение α зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное единице. По значению α все электролиты условно делят на сильные (α → 1) и слабые (α << 1).**Cильными электролитами** являются хорошо растворимые соли; кислоты: галогеноводородные – (кроме HF), H2SO4, HNO3, HClO3, HClO4, HMnO4; основания щелочных и щелочно-земельных металлов – NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)2, Sr(OH)2, Ba(OH)2. **Слабыми электролитами** – почти все карбоновые кислоты; некоторые минеральные кислоты (H2CO3, H2SO3, H2S, HCN, HF, HClO, HNO2, и др.); многие основания (Cu(OH)2, Fe(OH)2, Ni(OH)2 и др.); малорастворимые соли (BaSO4, CaSO4, AgCl); гидроксид аммония (NH4OH) и вода.  Сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью, процесс диссоциации протекает необратимо.  Например:  HNO3→H+ + NO3- Ba(OH)2→Ba2++2OH-  Концентрацию ионов (катионов и анионов) в растворе сильного электролита можно рассчитать по формуле **С±=nαCм**  где n – число ионов данного вида, на которое распадается одна молекула вещества при диссоциации; α – степень диссоциации; CM – молярная концентрация раствора, моль/л. Истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100 % (α = 1). Однако из-за высокой концентрации ионов в растворах сильных электролитов проявляются силы межионного взаимодействия, поэтому определяемая опытным путем степень диссоциации не достигает максимального значения (100 %) и называется «кажущейся». Если величина «кажущейся» степени диссоциации неизвестна, то при расчетах степень диссоциации сильного электролита  следует принять равной 1. |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **23.Обратимость диссоциации слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разбавления**  **Оствальда. Расчет концентраций ионов в слабом электролите.**  В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо. Уравнение реакции диссоциации можно в общем виде представить как AmBn↔mA-+nA-  Константа равновесия для процесса диссоциации слабого электролита называется константой диссоциации (КД). На основании закона действия масс выражение для константы равновесия (КС) или в данном случае константы диссоциации (КД) имеет вид  где Са и Св , – равновесные концентрации ионов в растворе электролита, моль/л; – концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.  Константа диссоциации (КД) зависит от природы диссоциирующего вещества растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше численное значение КД, тем в большей степени диссоциирует электролит. Численные значения КДпри 298 К некоторых слабых электролитов приведены в приложении Для многоосновных кислот и многокислотных оснований характерна ступенчатая диссоциация с отрывом одного иона H+ или OH– на каждой ступени, при этом значение К при переходе от первой к последующим ступеням уменьшается.  В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать кислые соли, многокислотные основания – основные соли. Взаимосвязь между КД и α устанавливается **законом разбавления Оствальда:**  Для слабых электролитов это выражение упрощается: . или  Закон разбавления Оствальда выражает зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора: при уменьшении концентрации (разбавлении раствора) степень диссоциации увеличивается**.Концентрация ионов (катионов и анионов) в растворе слабого электролита**  определяется по формуле  Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным при определенных условиях. Основным фактором, позволяющим смещать положение равновесия в растворах слабых электролитов, является изменение концентрации ионов. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) смещает равновесие в сторону недиссоциированных молекул, степень диссоциации при этом уменьшается. | **24. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.**  Водя является слабым электролитом, поэтому в любом водном растворе существует равновесие  H2O ↔H+ + OH- , которое количественно характеризуется константой диссоциации:  =1,86\*10-16 при 298 К (=)  Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды практически равна ее мольной концентрации (55,56 моль/л). Произведение двух постоянных Кд и СН2О дает новую постоянную, называемую  **константой воды** (КН2О) или ионным произведением воды (СН+\*СОН-), КН20=10-14.  Величина ионного произведения воды остается постоянной при неизменной температура (298 К) не только в чистой воде, но и в любом водном растворе электролита (к-ты,основания,соли)  В **нейтральных средах** СН+=СОН-=10-7моль/л. В **кислых -** СН+>10-7 моль/л, достигая максимального значения 1моль/л. В щелочных средах - СН+<10-7 моль/л при минимальном значении 10-14 моль/л.  На практике характер водной среды растворов оценивают с помощью водородного показатель рН.  **Водородный показатель (рН) –** отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода (СН+, моль/л) в растворе, т.е. рН = -lgCH+.  **Гидроксильный показатель (рОН) -**  отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид ионов (СОН-, моль/л) в растворе, т.е. рОН=-lgCOH-.  При 298 К: рОН=рН=7 – нейтральная среда; 0≤рН<7 – кислая среда; 7>рН ≥14 – щелочная среда.  При этом рН+рОН=14 | **25.Теория электродных потенциалов (механизм возникновения, зависимость значений от природы электродов).Электроды1-го рода: металлические и газовые.**  Электрод – э/х система, состоящая минимум из двух контактирующих фаз:материала с электронной проводимостью, проводника I рода(Ме или полупроводник) и ионного проводника, проводника II рода (р-р или расплав электролита).  Электродный потенциал (ϕ,В) – разность потенциалов, возникающая в двойном электрическом слое между Ме и жидкой фазой.  Характер процессов на границе раздела фаз зависит от природы Ме(его активности),связанной структурой Ме; особенностей структуры воды, молекулы которого являются диполями.  Механизм возникновения электродного потенциала:  Рассмотрим систему Ме — р-р электролита(вода или водный р-р соли металла).Все Ме характеризуются свойством в большей или меньшей степени растворяться в воде. Под действием полярных молекул (диполей) воды ионы поверхностного слоя Ме отрываются в гидратированном состоянии переходят в жидкость: Ме + mH2O → Men+ m H2O+ ne  Растворение Ме – процесс окисления. При этом пластина Ме заряжается отрицательно (из-за появления а не й избыточных электронов), а слой электролита у ее поверзности – положительно. В результате электростатического притяжения противоположных зарядов на границе Ме — р-р возникает **двойной электрический слой**. С увеличением концентрации катионов у поверхности Ме становится вероятным обратный процесс - восстановление ионов Ме:  Men+ m H2O+ ne→ Ме + mH2O.  Когда скорости указанных процессов сравняются, в системе устанавливается подвижное равновесие: Ме (пластинка,тв.фаза) + mH2O ↔Men+ m H2O (р-р, жидкая фаза) + ne  Упрощенное уравнение(без гидратационной воды): Ме↔ Меn+ + ne  Количественной характеристикой равновесия является величина константы равновесия.Для гетерогенной реакции при Р=const : Кр=Кс=СМе(n+)  Состояние равновесия зависит от активности металла и концентрации его ионов в р-ре.  При погружении Ме не в воду , а в р-р его соли, равновесие смещается.Повышение концентрации ионов данного Ме в р-ре облегчает процесс перехода ионов из р-ра в Ме, и равновесие установится при другом потенциале Ме. Активные Ме легче растворяются в воде(окисляются), равновесие смещается вправо (Кс >1)  .Для малоактивных Ме равновесная концентрация ионов Ме в р-ре очень мала. Равновесие смещается влево (Кс<1).Имеющиеся в р-ре ионы адсорбируются на Ме с большей скоростью, чем происходит переход ионов из Ме в раствор. При этом поверхность Ме заряжается положительно, а р-р – отрицательно.  Электродный потенциал является количественной характеристикой ОВ свойств системы. Эл.потенциал зависит от природы электрода,концентрации ионов в р-ре,температуры.  Электроды I рода – электроды, обратимые относительно собственных ионов в р-ре электролита. | **26.Стандартные электродные потенциалы.Электрод сравнения,водородный электрод.Роль платины в конструкции водородного электрода. Ряд напряжений. Э/x условия протекания гетерогенных ОВР.**  Стандартный потенциал электрода – потенциал,возникающий на электроде при стандартных условиях. Для водородного электрода он условно принят за нуль.Для всех остальных электродов определены относительно ϕ0 определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в э/х ряды активностей. Основным электродом сравнения является водородный электрод (Pt, H2|2H+) в р-ре H2SO4 с СН+= 1 моль/л.При давлении 101,321 кПа.Располагаю Ме в порядке возрастания из станд. Потенциалов получают э/х ряд напряжений Ме, который характеризует:  1.Чем выше находится Ме,тем он химические активнее и труднее восстанавливается из своих ионов и наоборот.  2.Каждый Ме этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) вес следующие за ним Ме из р-ров солей.  3. Все Ме, стоящие в ряду выше водорода вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот.  4. Из двух Ме активнее тот, потенциал которого меньше, поэтому условием протекания ОВР в водных р-рах электролитов является неравенство  ок >  вос  (Если возможны 2 реакции, то предпочтительнее та, для которой неравенство ок >  вос выполняется в большей степени. Чем меньше значение о , тем Ме более сильный восстановитель, а его ионы слабее, как окислитель.Из водных растворов Ме I группы никогда не восстанавливаются. Их можно восстановить только из расплавов, главное условие – отсутствие воды. Значение р служит критерием ОВ способности любого в-ва. )  **Водородный электрод (ВЭ)** представляет собой пластинку или проволоку из металла, хорошо поглощающего газообразный водород (обычно используют платину или палладий), насыщенную водородом (при атмосферном давлении) и погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Потенциал платины зависит от концентрации ионов Н+ в растворе. При сборке гальванического элемента из ВЭ и определяемого электрода, на поверхности платины обратимо протекает реакция:  2Н+ + 2e- = H2  то есть, происходит либо восстановление водорода, либо его окисление - это зависит от потенциала реакции, протекающей на определяемом электроде. |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **27. Электроды I рода (металлические и газовые). Схематическая запись, уравнения электродных реакций. Уравнение Нернста и расчет** .  Электроды, обратимые относительно своих ионов в р-реэлектролита, называются электродами I рода. К ним относятся металлические и газовые электроды: водородный и кислородный.  Для расчета потенциалов указанных электродов уравнение Нернста () можно упростить.Учитывая, что в реальных условиях температура близка к 298 К, при подстановке значений в уравнение считая Т=298 К, R=8,314 Дж/моль\*К, F=96500 Кл и, введя множитель 2,3(переход к десятичным логарифмам), получим  Металлические электроды:   * Схема: МеlМеn+ * Уравнение электродной реакции Меn++ne↔Ме * Уравнение Нернста   Водородный электрод   * Схема: Pt,H2l2H+ * Уравнение электродной реакции 2H++2e↔H2 pH<7; 2H2O+2e↔H2+OH- pH≥7 * Уравнение Нернста или -0,059рН   Кислородный электрод  Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением рН среды и парциального давления водорода.   * Схема Pt,O2l4OH- * Уравнение электродной реакции O2 + 2H2O+4e↔4OH- pH≥7; O2+4H++4e↔2H2O pH<7 * Уравнение Нернста или   Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением рН среды. | **28.Частные случаи уравнения Нернста для расчета равновесных потенциалов газовых электродов (вывод, анализ: зависимость значений равновесных потенциалов от рН растворов)**  Для расчета потенциалов водородного и кислородного электродов уравнение Нернста () можно упростить. Учитывая, что в реальных условиях температура близка к 298 К, при подстановке значений в уравнение считая Т=298 К, R=8,314 Дж/моль\*К, F=96500 Кл и, введя множитель 2,3(переход к десятичным логарифмам), получим  **Водородный электрод**   * Схема: Pt,H2l2H+ * Уравнение электродной реакции 2H++2e↔H2 pH<7; 2H2O+2e↔H2+OH- pH≥7 * Уравнение Нернста или -0,059рН   С увеличением рН р уменьшается, а его восстановительная способность возрастает.  Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением рН среды и парциального давления водорода.  **Кислородный электрод**   * Схема Pt,O2l4OH- * Уравнение электродной реакции O2 + 2H2O+4e↔4OH- pH≥7; O2+4H++4e↔2H2O pH<7 * Уравнение Нернста или   Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением рН среды. Окислительная способность кислородного электрода увеличивается с уменьшением значения рН . | **29. Водородный и кислородный электроды, зависимость их значений от величины рН. Топливные водород-кислородные элементы.**  **Водородный электрод**   * Схема: Pt,H2l2H+ * Уравнение электродной реакции 2H++2e↔H2 pH<7; 2H2O+2e↔H2+OH- pH≥7 * Уравнение Нернста или -0,059рН   С увеличением рН р уменьшается, а его восстановительная способность возрастает.  Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением рН среды и парциального давления водорода.  **Кислородный электрод**   * Схема Pt,O2l4OH- * Уравнение электродной реакции O2 + 2H2O+4e↔4OH- pH≥7; O2+4H++4e↔2H2O pH<7 * Уравнение Нернста или   Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением рН среды. Окислительная способность кислородного электрода увеличивается с уменьшением значения рН .  **Топливные элементы** — химические источники тока непрерывного действия, в которых окислитель и восстановитель не заложены заранее в рабочую зону, как в первичных элементах и аккумуляторах, а подаются непрерывно к электродам, которые во время работы топливного элемента не расходуются. Окислитель — чистый кислород, или кислород воздуха, иногда Cl2, HNO3 и др. Восстановитель — водород, полученный химической конверсией раз-личных водородсодержащих веществ: аммиака, метанола, гидридов металлов и др. Электролит — чаще всего 30%-й раствор KOH. Электроды — графитовые или пористые никелевые с добавками других металлов, катализирующих процессы.  **Схема кислород-водородного топливного лемента с графитовыми электродами и уравнения электродных реакций:**  (A (–)) C (графит), H2│KOH│O2, C (графит) (K (+))  A: H2 + 2OH– – 2e = 2H2O;  K: ½O2 + H2O + 2e = 2OH–  Суммарное уравнение электрохимической (токообразующей) реакции H2 + ½O2 = H2O.  В результате этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Значение стандартной энергии Гиббса (∆G0298) данной реакции равно минус 237 кДж/моль.  Напряжение элемента меньше ЭДС, что обусловлено в большей степени поляризацией электродов и снижением скорости электрохимических процессов. Снижение поляризации достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов (пористые), повышением температуры (500 – 800°С) и давления (20 – 30 атм). В высокотемпературных элементах используются твердые электролиты или расплавы солей. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Установки, состоящие из батарей топливных элементов, систем  хранения, переработки, очистки и подвода топлива (Н2) и окислителя (О2), отвода продуктов реакции, называют электрохимическими генераторами тока (ЭХГТ). Удельная энергия их составляет 400 – 800 Bт⋅ч/кг, а КПД — 60 – 70%. Используются на космических кораблях, в электромобилях и других установках специального назначения. | **30. Гальванические элементы: химические и концентрационные: принцип работы, основные характеристики (на конкретных примерах).**  **Гальванический элемент** – электрохимическое устройство, в котором самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция; при этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены и происходят в двойном электрическом слое у электродов, находящихся в замкнутом контуре.  Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется анодом; электрод, на котором осуществляется восстановление – катодом. Зависимость величин электродных потенциалов от природы электродов и концентрации потенциалоопределяющих ионов обусловливает существование химических и концентрационных гальванических элементов.  Х**имическим**  называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов различной химической природы.  Примером химического гальванического элемента может служить элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из цинкового ( ZnlZn2+ ) и медного ( CulCu2+) электродов (цинковая и медные пластинки погружены в 1М растворы ZnSO4 и CuSO4 соответственно). Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя и замыкания внутренней цепи растворы электролитов соединяются проводником II рода (электролитический мостик или пористая перегородка). Если соединить пластинки во внешней цепи металлическим проводником, то вследствие разности потенциалов цинка и меди () часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном электрическом слое у цинка (потенциал его повышается) и у меди (потенциал ее понижается). Обе системы ZnlZn2+ и CulCu2+стремятся снова к равновесию за счет окисления цинка Zn-2e=Zn2+ и восстановления ионов меди Cu2++2e=Cu на медном электроде. Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая постоянный переход электронов по внешней цепи от цинка к меди – электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO42- перемещаются в растворе от медного электрода к цинковому (аноду), а катионы и – к медному (катоду). Суммарное уравнение токообразующей реакции данного элемента имеет вид:  Zn+ Cu2+ = Zn2+ +Cu  или Zn+CuSO4=ZnSO4 + Cu  Указанные процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы.  А(-) Zn l 1M ZnSO4 ll 1M CuSO4 l Cu(+)К  или А(-) Znl Zn2+ ll Cu2+ lCu (+) K  A: Zn – 2e = Zn2+;  K: Cu2+ + 2e = Cu;  Zn + Cu2+↔Zn2+ + Cu  Главный критерий работы гальванического элемента – самопроизвольное протекание токообразующей реакции в данном направлении, т.е.положительное значение ЭДС соответствующего элемента:  ε>0, ε=к - а >0  ε=к - а = +0,34-(-0,76) = 1,1 В  Под воздействием разности потенциалов (Е) в ходе окислительно восстановительного процесса происходит перенос электронов. Максимальная электрическая работа этого процесса равна произведению заряда на разность потенциалов: Aм = nFε .  Эта работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, при этом изобарно-изотермический потенциал системы уменьшается, т.е. , Aм = -∆G (уравнение показывает связь хим. и электр. энергий).  Aм = -∆G= R\*T\*lnKc = 2,3\*R\*T\*lgKc  В элементе Даниэля-Якоби растворение (окисление) приводит к увеличению концентрации ионов Zn2+ в приэлектродном слое. В результате потенциал анода увеличивается. У медного электрода (катода) концентрация ионов Cu2+ уменьшается, что приводит к снижению потенциала катода. Изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется концентрационной поляризацией.  **Концентрационным** называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов одинаковой природы, опущенных в раствор с различной концентрацией потенциалопределяющих ионов. Гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации ионов в растворах электролитов.  Концентрационный элемент составлен из двух металлических электродов:  А(-) AglAgNO3 ll AgNO3 lAg (+)К  С1 < С2  Электрод в растворе с меньшей концентрацией ионов, имеющий меньшее значение потенциала (),является анодом. Электрод в растворе с большей концентрацией, имеющий большее значение потенциала () – катодом. Уравнения электродных процессов имеют вид : A: Ag – e = Ag+  K: Ag+ + e = Ag  ЭДС элемента определяется соотношением концентраций ионов и рассчитывается по уравнению  , где С1 и С2 – молярные концентрации ионов у анода и катода (С1 < C2) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **31.Химические гальванические элементы: Даниэля-Якоби и Вольта: принцип работы, основные характеристики.**  Х**имическим**  называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов различной химической природы.  **Гальванический элемент Даниэля-Якоби** состоит из цинкового ( ZnlZn2+ ) и медного ( CulCu2+) электродов (цинковая и медные пластинки погружены в 1М растворы ZnSO4 и CuSO4 соответственно). Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя и замыкания внутренней цепи растворы электролитов соединяются проводником II рода (электролитический мостик или пористая перегородка). Если соединить пластинки во внешней цепи металлическим проводником, то вследствие разности потенциалов цинка и меди () часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном электрическом слое у цинка (потенциал его повышается) и у меди (потенциал ее понижается). Обе системы ZnlZn2+ и CulCu2+стремятся снова к равновесию за счет окисления цинка Zn-2e=Zn2+ и восстановления ионов меди Cu2++2e=Cu на медном электроде. Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая постоянный переход электронов по внешней цепи от цинка к меди – электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO42- перемещаются в растворе от медного электрода к цинковому (аноду), а катионы и – к медному (катоду). Суммарное уравнение токообразующей реакции данного элемента имеет вид:  Zn+ Cu2+ = Zn2+ +Cu  или Zn+CuSO4=ZnSO4 + Cu  Указанные процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы.  А(-) Zn l 1M ZnSO4 ll 1M CuSO4 l Cu(+)К  или А(-) Znl Zn2+ ll Cu2+ lCu (+) K  A: Zn – 2e = Zn2+;  K: Cu2+ + 2e = Cu;  Zn + Cu2+↔Zn2+ + Cu  Главный критерий работы гальванического элемента – самопроизвольное протекание токообразующей реакции в данном направлении, т.е.положительное значение ЭДС соответствующего элемента:  ε>0, ε=к - а >0  ε=к - а = +0,34-(-0,76) = 1,1 В  Под воздействием разности потенциалов (Е) в ходе окислительно восстановительного процесса происходит перенос электронов. Максимальная электрическая работа этого процесса равна произведению заряда на разность потенциалов: Aм = nFε .  Эта работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, при этом изобарно-изотермический потенциал системы уменьшается, т.е. , Aм = -∆G (уравнение показывает связь хим. и электр. энергий).  Aм = -∆G= R\*T\*lnKc = 2,3\*R\*T\*lgKc  В элементе Даниэля-Якоби растворение (окисление) приводит к увеличению концентрации ионов Zn2+ в приэлектродном слое. В результате потенциал анода увеличивается. У медного электрода (катода) концентрация ионов Cu2+ уменьшается, что приводит к снижению потенциала катода. Изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется концентрационной поляризацией.  Электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим **гальваническим элементом типа Вольта**. Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде  A (-) Zn l H2SO4 l Cu K(+)  A: Zn2 – 2e = 2Zn+  K: 2H+ + 2e = H2  Происходит концентрационная поляризация анода, вызванная растворением (окислением) цинка.  В то же время поверхность медного катода насыщается водородом, образуется "водородный электрод", потенциал которого имеет более отрицательное значение по сравнению с медным. По мере работы такого элемента возможно падение ЭДС до минимального значения:  () | **32. Концентрационные гальванические элементы на конкретных примерах элементов, составленных из двух металлических электродов: принцип работы, основные характеристики.**  **Концентрационным** называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов одинаковой природы, опущенных в раствор с различной концентрацией потенциалопределяющих ионов. Гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации ионов в растворах электролитов.  Концентрационный элемент составлен из двух металлических электродов:  А(-) AglAgNO3 ll AgNO3 lAg (+)К  С1 < С2  Электрод в растворе с меньшей концентрацией ионов, имеющий меньшее значение потенциала (),является анодом. Электрод в растворе с большей концентрацией, имеющий большее значение потенциала ( ) – катодом. Уравнения электродных процессов имеют вид : A: Ag – e = Ag+  K: Ag+ + e = Ag  ЭДС элемента определяется соотношением концентраций ионов и рассчитывается по уравнению :  , где С1 и С2 – молярные концентрации ионов у анода и катода (С1 < C2) | **Вопрос 34**  **Поляризация и деполяризация.** Поляризация – смещение величин электродных потенциалов от их равновесных значений.  Изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением вызванное с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалоопредел. ионов в р-ре, назыв. концентрационной поляризацией. Характерна для элемента типа даниэля-якоби.  Поляризация, вызванная изменением хим. Природы электрода называется химической. характерна для элемента типа вольта.  **Хим. Гальв. Элементы.**  **Тип Даниэля-Якоби**  Элементы типа Д-Я состоит из двух эл-дов 1-ого рода, т.е каждый из эл-дов обратим относительно собственных ионов в р-ре элемента.  Правила схъематической записи г.э  При записи схемы строго учитывают:  Одной стройкой состав э/х системы, при этом фазы записываются в той последовательности в которой они соединяются в данном устройстве.  Полярность эл-дов. Для внешней цепи г.э с меньшим значением потенциала будет отрицательным полюсом элемента, а с большим значением будет положительным.  Анод – “-“ Катод – “+”  Уравнение данных реакций  Суммарная токообразующая р-ция эл-та.  Пример схематической записи:  Молекулярная форма записи:  Ионная форма записи: (рекоменд):    Zn+2e    – токообразующая реакция  **Тип Вольта**  Э\х система из двух электродов различной природы в одном и том же электролите называется хим г.э типа Вольта. | **Вопрос 35**  **требования, предъявляемые к современным э/х источникам тока. Первичный источник тока, сухой элемент Ле Кланше., резервный элемент.**  Требования: 1) возможно большая величина ЭДС; 2) возможно меньшее отклонение ∆φ между электродами от ЭДС. Снижение поляризации достигается макс уменьшение внутреннего сопротивления ХИТ за счет применнеия электродов высокой проводимости. 3) большая удельная емкость – большой запас электричества в расчете на ед.массы или объема источника. 4) макс высокая удельная мощность. Макс большое количество энергии, отдаваемой в ед.времени единицей массы или объема. 5) макс низкий самозаряд. 6) сохраняемость – срок хранения, в течение которого характеристики остаются в заданных пределах.  Первичные ХИТ. В первичных элементах окислитель и восстановитель заложены в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Элементы применяются в виде сухих батарей полностью герметизированных или наливных, в которых для из использования необходимо заливать воду или электролит. Наиболее распространены и удобны в использовании сухие батареи и элементы (марганцево-цинковый элемент).  A Zn / NH4Cl / MnO2 Cгр K  A: Zn – 2e = Zn2+; K: 2MnO2 +2Nh4+ +2e=2MnOOH + 2NH3  Zn +2MnO2 +2NH4Cl=[Zn(NH3)2]Cl2 +2MnOOH  Резервные элементы  Замена цинка на магний позволяет поднять ЭДС до 2В. Приводят в рабочее состояние непосредственно перед началом использования – заливают воду.  A Mg/ MgCl2 / CuCl, Cu K  A: Mg-2e=Mg2+  K: 2CuCl+2e=2Cu +2Cl-  Mg+2CuCl=MgCl2+2Cu  **Обратимые ХИТ или аккумуляторы(кислотные и щелочные). Их схемы и характеристики.**  Под воздействием внешнего источника накапливается химическая энергия, которая затем переходит в электрическую. Разряд – процесс превращения хим. энергии в электрическую, аккумулятор работает как г.э. Заряд – процесс накопления хим. энергии, аккумулятор работает как электролизер.  Свинцовый аккумулятор  A(-) Pb /H2SO4/PbO2, Pb K(+)  A: Pb +SO4 2- -2e = PbSO4  K: PbO2+SO42- + 4H+ +2e=PbSO4+2H2O  Pb+PbO2+2HSO4=2BpSO4+2H2O |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос 36, 37, 38**  **Электролиз водных растворов. Инертные и активные электроды. Электрорафинирование.**  При электролизе растворов в процессах на электродах учувствуют помимо частиц самого вещества молекулы или ионы газа. Характер электродных процессов зависит от состава электролита, от рН раствора, концентрации ионов, материала электродов, режима электролиза.  Для теоретического обоснования схемы электролиза в общем случае нужно рассчитать численное хначение ЭДС разложения: в первую очередь идут процессы, требующие мин значения ЭДС разложения. Когда нет возможности вычислить ЭДС разложения, основным критерием, определяющим преимущество конкретной реакции, является величина стандартного электродного потенциала, и при этом при составлении сехы электролиза конкретного электролита используется правило электролиза.  Катодное правило  1) катионы металлов от лития до алюминия в водных растворах не восстанавливаются. В зависимости от рН: а) 1H2O+2e=H2+2OH-, pH>=7  б) 2H-+2e=H2, ph<7  2) катионы металлов от марганца да водорода восстанавливаются вместе с Н2О или ионами Н+: а) Me^n+ +ne=Me 2H2O+2e=H2+2OH-, pH>+7 б) Me^n+ +ne=Me , 2H+ +2e=H2 ph<7  3) катионы металлов после водорода восстанавливаются : Me^n+ +ne=Me  Анодные процессы  Характер процессов определяется материалом анода. 1)простые анионы окисляются: 2I- -2e=I2 2)Сложные анионы не окисляются: а) 2H2O-4e=O2+4H+, pH<=7 б) 4OH—4e=O2+2H2O, ph>7  При использовании активного анода окисляется материал анода.  Me^n+ +ne=Me  В результате реакций, идущих у электродов, возможно изменение рН раствора. ↑CH+ =↓pH, ↑COH-=↑  Окисление в электролизе материала анода определяет практическое применение электролиза – **электрорафинирование металла** – электролизную очистку металлов от примесей.  Особенности электролиза растворов на активных электродах: 1) участие в электролизе материала анода – его окисление.2) материал катода непосредственно не участвует в электролизе, поэтому при замене электродов электролитической ячейки реакция восстановления не изменяется.  Электролиз расплавов и использование в технике: получение щелочных металлов.  Вследствие термохимической диссоциации электролита в системе будут находится только один вид катионов и анионов, и схема процесса будет выглядеть так:  K(-) C /NaCl/ C (+) A  Na + Cl-  Na+ +1e =Na. Практический способ получения щелочных металлов.  Cl- -1e=1/2Cl2 | **Вопрос 39**  **Законы Фарадея (1,11, объединённый). Следствия из II-го закона Фарадея Электрохимический эквивалент. Выход по току**.  1 закон-масса или объем вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду Q, прошедшему через электролит.  M=k\*Q,k=Э/F,k=A/n\*F; V=k\*Q,k=Vэ/F  2 закон-массы и объемы веществ претерпевших изменения на электродах относятся как их эквивалентные массы и обьемы.  M1/m2=Э1/Э2, V1/V2=Vэ1/Vэ2  Следствие из 2 закона фарадея:одинаковые количества электричества преобразуют на электродах одинаковое число эквивалентов любых веществ. | **Вопрос 40**  **Перенапряжение при электролизе. Факторы, влияющие на величину перенапряжения (уравнение Тафеля). Двойственная роль перенапряжения при электролизе, гальваностегия (конкретные примеры).**  Величина отклонения потенциала электрода от равновесного значения называется перенапряжением.Перенапрежение зависит от природы выделяющихся на электродах веществ,природы электродов и велечины их поверхности,природы электролита и величины рН,темпиратуры и наличия катализатора. **Уравнение Тафеля** показывает взаимоотношение скорости электрохимической реакции и перенапряжения(  \Delta V=A\times ln\left(\frac{i}{i_0}\right)). Δ*V* — перенапряжение, V  *A* — величина, называемая также коэффициент Тафеля, V  *i* — плотность тока, A/м²  *i*0 — плотность обменного тока, A/м².  Перенапряжение играет двойственную роль,т.к. их отриц. действие это дополнительные затраты электроэнергии при промышленном получении Н2 и О2 электролитическим способом.Но в некоторых случаях перенапряжение оказывается полезным,поскольку проводит такие электрохимические процессы,которые без него были бы невозможны.Пример:с помощью перенапряжения удается осаждать из водных растворов Pb,Sn,NI | **Вопрос 41**  **Явления поляризации и перенапряжение при электролизе. Потенциал (ЭДС) разложения. Расчет Еполяр и Еразл электролита.**  **Поляризация** — отклонение потенциала электрода от равновесного значения.Поляризация зависит от природы выделяемых на электродах веществ,природы электродов и состояния их поверхности(плотности тока j=I/S).Чем больше плотность тока тем больше степень поляризации. Величина отклонения потенциала электрода от равновесного значения называется перенапряжением.Перенапрежение зависит от природы выделяющихся на электродах веществ,природы электродов и велечины их поверхности,природы электролита и величины рН,темпиратуры и наличия катализатора.  При электролизе возникает внутр. Гальв. Элемент,эдс которого направлена встречно внешней эдс и называется ЭДСполяризации.Е(поляризации)=Ф(к)-Ф(а);Е(разложения)=Е(поляризации)+ η(к)+ η(а)  При эксплуатации г. э важное значение имеет процесс устранения поляризации – деполяризации |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вопрос 42**  **Химическая и электрохимическая коррозия. Причины э/х коррозии.**  По механизму протеканию различают: Химическая коррозия – окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе. Газовая коррозия – в газах или парах без конденсации влаги на поверхности конструкционных материалов. Жидкостная коррозия – в растворах неэлектролитов. Самая распространенная в технике – коррозия в органическом топливе.  Электрохимическая коррозия – процесс самопроизвольного анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя среды в результате образования на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов (гальванопар).  Причин э/х коррозии  1)контакт двух металлов: Me (1) /электролит/ Me(2). Приводит к образованию макрогальванопары коррозии. Чем больше ∆φ контактирующих металлов, тем с большей скоростью будет протекать коррозия. Примечание: в случае коррозии, возникающей при контакте металла со сплавом, сплав имеет φ, соответствующий наиболее активному металлу, входящему в состав сплава.  2)Контакт примесей различных металлов в структуре конструкционного материала. Me (1) /электролит/ примесь Me(2). Антикоррозионные свойства материала существенно зависят от чистоты металла или однородности сплава. Почти все используемые в реальной практике конструкционные материалы представляют собой технические материалы, т.е содержат примеси. Наличие примесей различных металлов в присутствии проводящей жидкости приводят к образованию локальных микрогальванопар.  3)Контакт в одном изделии участка самого металла и соединения этого металла в данной среде электролита. контакт металла с включениями собственных оксидов, нитридов или карбидов приводит к образованию локальных микрогальванопар. ∆φ достигается: большинство металлов вследствие своего окисления имеют отрицательный заряд, их соединения – положительный, т.к. часть электронов проводимости металла связана: они задействованы в образовании химических связей в соединении. Например, сталь наряду с кристаллами железа содержит кристаллы цементиат, которые по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальванопаре. Fe (1) /электролит/ примесь Fe2C.  4)Неоднородная механическая обработка различных участков одного и того же металла. ∆φ достигается обработанная часть детали по сравнению с необработанной обладает повышенным запасом энергии и большей химической активностью, потому служит анодом гальванопары: мех.обр.участок/электролит/недефор.участок. Ржавление кровельного железа в местах стыка, где листы подвергались ударам и изгибу, коррозия металлических деталей в местах сверления.  5)Различные концентрации электролита. Cоздается пара даже на одном металле, т.к. концентрация ионов в электролите влияет на величину φ: с ↓ концентрации потенциал становится более электроотрицательным. Результатом будет коррозия металла в более разбавленном растворе (анод).  6)Наличие на поверхности деталей нарушенных оксидных или солевых пленок, обладающих электрической проводимостью.  7) Неравномерная аэрация (насыщение кислородом) различных участков металла. Наиболее окисленный участок металла является э/х более пассивным и выполняет роля катода по отношению к металлу или плохо окисленному участку металла. Me/электролит/хорошо окисл.участок. например: ржавление кровельного железа, сложенного в пачке, внутри пачек; по этой же причине наблюдается ржавление проволочных тросов изнутри, а не снаружи. Коррозия стальной сваи, закопанной в речном дне. Часть конструкции в воде омывается растворенным в ней кислородом и будет катодом. Часть конструкции находится в земле – анод и подвергается разрушению. | **Вопрос 43**  **Механизм э/х коррозии. Коррозия с кислородной и водородной деполяризацией. Факторы.** По механизму протеканию различают: Химическая коррозия – окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе. Газовая коррозия – в газах или парах без конденсации влаги на поверхности конструкционных материалов. Жидкостная коррозия – в растворах неэлектролитов. Самая распространенная в технике – коррозия в органическом топливе.  Электрохимическая коррозия – процесс самопроизвольного анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя среды в результате образования на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов (гальванопар).  В процессе коррозии электрода гальванопары поляризуются вследствие перехода электронов с анода на катод. Поляризация уравнивает потенциалы анодного и катодного участков, всякий процесс катодного восстановления, повышающий потенциал катода, является деполяризацией.  По характеру катодного процесса различают коррозию с водородной и кислородной деполяризацией. Водородная деполяризация: 2H+ +2e=H2 при pH<7, 2H2O+2e=H2+2OH‾ при pH>=7. Кислородная деполяризация: О2 + 4Н+ +4е = 2Н2О при рН<7, О2+2Н2О+4е=4ОН‾ при рН>=7.  Скорость э/х коррозии Зависит от природы металла, характера коррозионной среды, наличия активаторов коррозии, наличие ингибиторов коррозии, природы катодных участков, температуры, природу вторичных продуктов коррозии. | **Вопрос 44**  **Классификация методов защиты металлов от коррозии (изменение природы металла, изменение состава коррозионной среды, использование защитных слоев).**  Методы защиты металлов от коррозии условно делятся на следующие группы:  5)создание рациональных конструкций.  6)Изменение природы металла, легирование другими металлами, создание антикоррозионных сплавов. При получении конструкционных материалов вводят в основу такие легирующие металлы, которые обладая высокой диффузионной способностью в данном металле или сплаве выходят на поверхность и образуют устойчивые оксиды сложного состава (Ni, Cr, Co)/  7)Изменение состава коррозионной среды: а) регулирование рН, б) удаление активатора коррозии. Снижение концентрации кислорода в электролитах приводят к стабилизации поверхности металла, деаэрация достигается кипячением, дистилляцией. При герметизации в приборостроительной практике кислород заменяя.т на Ar или Не высокой чистоты. При невозможности герметизации приборного устройства ставят поглотители, собирающие влагу и кислород из воздуха. в) введение ингибитора. Ингибиторы – вещества, замедляющие или останавливающие коррозию. г) мероприятия по охране окружающей среды, требующие очистки промышленных и выхлопных газов, не только пагубно влияющих на окружающую среду, но и провоцирующие разрушение металлических конструкций в результате атмосферной коррозии.  8)Создание защитных слоев на поверхности металла: а) создание защитных слоев из краски, смазок, эмалей, лаков; б) покрытие пассивирующими пленками из труднорастворимых соединений металлов; в) оксидирование – химическое и э/х сводится к созданию на поверхности металла слоя оксида, через который диффузия кислорода была бы ничтожно малой. Оксидирование в промышленных масштабах осуществляется помимо противокоррозионной защиты для придания электроизоляционных свойств поверхностному слою и увеличения коэффициента отражения.  В химической устойчивости металлов конструкций большую роль играют свойства поверхностных оксидных слоев, например, на поверхности алюминия образуется сплошная, хорошо сцепленная с металлом оксидная пленка.  Э/х окисление алюминию – анодирование  Э/х окисление алюминия удается получать сплошную, тонкую и плотную оксидную пленку, обаладающую высоким пробивным напряжением.  K(-) Pb/H2SO4, H2O/Al (+)A K: 12H+ +12e=6H2, A: 6H2O-12e=3O2+12H+, 4Al+3O2=2Al2O3  Электроизоляционные свойства такого оксидного слоя обусловили применение алюминия в электролитических конденсаторах, обладающих высокой емкостью при малых размерах. |  |