|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **1. Основные законы химии. Закон эквивалентов. Эквиваленты, эквивалентные массы и эквивалентные объемы (для газов).**  закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам, или массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):    где m1, m2, MЭ1, MЭ2 – массы и эквивалентные массы реагирующих веществ; V01, V02, V0э1, V0э2 – объемы и эквивалентные объемы газообразных веществ, измеренные (рассчитанные) при нормальных условиях.  Для приведения объема к нормальным условиям используется уравнение, объединяющее законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака,  где P и V – давление и объем газа при данной температуре Т; V0 – объем газа при нормальных давлении (Р0 = 101332 Па) и температуре (Т0 = 273 К).  **Эквивалентом** (Э) химического элемента называется такое его количество, которое соединяется (замещает) с 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода,выражается в молях (М). **Эквивалентная масса** (МЭ) – масса одного эквивалента вещества, выраженная в граммах. *Эквивалент водорода* равен его молю атомов, т.е. ЭН = 1 М, а  эквивалентная масса водорода равна 1 г/моль. *Эквивалент кислорода* равен 1/2 моль атомов кислорода, т.е. ЭО = 1/2 M, а эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль.  **Эквивалентным объемом** (VЭ) называется объем, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом газообразного вещества. При нормальных условиях (н.у.) эквивалентный объем (V0Э) находят исходя из  мольного объема газов, равного 22,4 л. Так как эквивалентная масса водорода равна 1 г/моль, а мольная масса водорода, как простого вещества, равна 2 г/моль, то эквивалентный объем водорода в 2 раза меньше мольного, т.е. V0Э(Н2) = 11,2 л. Эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль, а мольная масса его равна 32 г/моль, то его эквивалентный объем в 4 раза меньше мольного, т.е. V0Э(О2) = 5,6 л.  Эквиваленты и эквивалентные массы простых веществ рассчитываются по  формуле , где М – мольная масса элемента, г/моль; В – валентность. | C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNG  Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое может замещать, присоединять или быть каким-либо другим способом эквивалентно одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNGЭквиваленты и эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются по формуле  где Мсл.в – мольная масса сложного вещества, г/моль; В – валентность элемента, образующего соединение; n – число атомов элемента в соединении. Выражения для расчета эквивалентных масс оксидов, кислот, оснований и  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNGC:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNGсолей имеют вид | **2. Основные определения и понятия в химической термодинамике. Внутренняя энергия, теплота, работа.**  Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Сюда входят: энергия колебания атомов, кинетическая и по-тенциальная энергии молекул, энергия движения электронов, межъя-дерное взаимодействие и т. д., т. е. все виды энергии всех частиц, со-ставляющих систему, за исключением потенциальной энергии положе-ния системы в пространстве и кинетической энергии движения системы как целого.  Внутренняя энергия является функцией состояния, т. е. изменение ее не зависит от того, через какие промежутки (стадии) идет процесс, а оп-ределяется только исходным и конечным состоянием. Эта величина экс-тенсивная, измеряется в Дж или кал. (ккал.).  Абсолютная величина внутренней энергии системы не поддается оп-ределению, однако можно определить ее изменение ∆U = U2 – U1 в раз-личных процессах. Если ∆U возрастает, то считается положительной ве-личиной, и отрицательной, если ∆U уменьшается. Изменение внутренней энергии при переходе от одного состояния к  другому может осуществляться как в форме теплоты (Q), так и в форме работы (А).  Теплота (Q) является мерой энергии, переданной от одного тела дру-гому за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотическими столкновением молекул соприкасающихся тел.  При этом молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Перенос массы при этом не происходит.  Работа (А) — это мера передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой совершается работа, или, другими сло-вами, мера энергии, переданной от одного тела к другому, за счет пере-мещения масс под действием каких-либо сил. Сюда относится: поднятие  тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т. п.  Теплота и работа зависят от пути протекания процесса, следователь-но они не являются функциями состояния. Теплота и работа характери-зуют способ или форму передачи энергии. Теплоту выражают в Дж или кал. (ккал.), работу — в Дж. Для любого физико-химического процесса справедливо равенство:  Q = ∆U + A, (4.7)  которое означает, что теплота (Q), подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии (∆U) и на работу (А), совершенную системой. Уравнение (4.7) — математическое выражение первого закона  термодинамики. | Следует заметить, что работа А представляет собой суммуA=P∆V+A' max, (4.9)  где P∆V — работа преодоления внешнего давления Р, необходимая для удержания системы в состоянии механического равновесия,  ∆V — изменение объема от V1 к V2, V2 > V1,  A' max— работа против электрических, гравитационных и других сил, т. е. не связанная с изменением термодинамических параметров  (так называемая полезная работа).  Учитывая, что для химических взаимодействий наиболее характерна работа расширения (A'max = 0), выражение (4.7) запишем в виде:  Q = ∆U + P·∆V. (4.10)  .Тогда, для изохорических процессов (V = const),  P ∆V = 0, QV = ∆U, (4.11)  которое означает, что вся подведенная к системе теплота (QV) расходует-ся на увеличение внутренней энергии. |
| **3. Первый закон термодинамики и его приложение к различным физико-химическим процессам. Энтальпия.**  I-й закон термодинамики — это частный случай закона сохранения энергии: в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным. Отсюда следует закон эквивалентности различных форм энергии: разные энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах**. энтальпия (теплосодержание**) — это полная энергия расши-ренной системы. Энтальпия зависит от природы и массы вещества, его агрегатного состояния, является функцией состояния (не зависит от пу-ти и способа проведения процесса). Это величина экстенсивная, выра-жается в Дж/моль или кДж/моль. Если реагенты системы жидкие и твердые вещества (конденсиро-ванное состояние), то изменение объема в ходе процесса невелико и разность между ∆H и ∆U можно пренебречь. Тогда ∆Н ≈ ∆U.  Для газообразных систем изменение объема значительно и его необ-ходимо учитывать. Подставляя в соотношение (4.15) вместо P·∆V выра-жение ∆n·R·T из уравнения Менделеева-Клапейрона, PV = nRT , (4.16)  где n — число молей газообразного вещества, получим  ∆Н = ∆U + ∆n·R·T, (4.17)  где ∆n — изменение числа молей газообразных веществ, участвую-щих в реакции. ∆n равно разности между суммарным числом молей газообразных продуктов реакции (n') и суммарным числом молей газообразных ис-ходных веществ (n''):  Для изотермического процесса (Т = const) ∆U = 0. Тогда уравне-ние (4.7) примет вид  QT = A,  т. е. вся подводимая теплота расходуется на совершение работы.  В адиабатическом процессе Q = 0, тогда уравнение (4.7) имеет вид:  ∆U + А = 0, А = – ∆U, (4.18)  следовательно работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии.  Первый закон термодинамики имеет большое значение, так как по-зволяет решать различные практические задачи: определять тепловые эффекты физико-химических процессов, работу расширения или сжа-тия идеального газа и т. д. | C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNG**4. Работа идеального газа в различных термодинамических процессах.**  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNG | **5. Тепловые эффекты физико-химических процессов. Законы Гесса и Лавуазье-Лапласа.**  **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.  При **изохорном** процессе А=0 => Q=ΔU  Для **изобарного** процесса Q=(U2+PV2)-(U1+PV1)  . 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 NO2 можно 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)  ΔH\_298^0=Σn’ Δ fH\_298^0(конечн)- Σn'' Δ fH\_298^0(исх)  n’, n'' - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно. | **6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа.**  Так как внутренняя энергия веществ является функцией объема, давле-ния и температуры, то, очевидно, и тепловые эффекты реакций зависят от условий, при которых эти реакции протекают. Практически наибольшие значение имеет влияние температуры на тепловые эффекты процессов. Термохимические опыты показывают наличие хотя и небольшого, но вполне определенного изменения теплового эффекта реакции с темпера-турой. Чтобы его найти необходимо знать характер зависимости тепло-  вого эффекта от температуры. Исследуя эту зависимость Кирхгоф ис-пользовал температурный коэффициент теплового эффекта, равный от-ношению приращения теплового эффекта d(∆H) (для Р = const) и d(∆U)  (для V = const) к изменению температуры dT.  Установлено, что температурный коэффициент теплового эффекта определяется изменением мольной теплоемкости продуктов реакции и  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNGисходных веществ.  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNGЕсли принять Т1 = 298К, то выражение (4.21) имеет вид: |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **7. Второй закон термодинамики. Основные формулировки и практическая значи-мость.**  **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. | **8. Энтропия, физический смысл и ее расчет в различных термодинамических процессах.**  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 ΔfS\_298^0 равна изменению энтропии в ходе реакции образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии. (в табл.)  ΔS\_298^0= Σn’ ΔS\_298^0(конечн)- Σn'' ΔS\_298^0(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:  ΔS\_T^0= ΔS\_298^0+ ΔС\_(р 298)^0\*Ln(T/298)  Энтропия идеального кристалла = 0  S зависит от: природы вещ, числа частиц, агрегатного состояния, t | **9. Свободная энергия Гиббса ( изобарно-изотермический потенциал), вы-вод, физический смысл и зависимость его от различных факторов.**  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. | **10. Изобарно-изотермический потенциал – критерий направленности физико-химических процессов.**  Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, посредством которых и их производных по соответствующим независимым переменным (естественным) могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства си-мы. Это означает, что характеристические функции содержат в себе всю термодинамическую информацию о си-ме. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала (Пав):  1) внутренняя энергия U(S,V),  2)Энтальпия H(S,p)=U+pV,  3)энергия ГельмгольцаF(T,V)=U-TS,  4)энергия ГиббсаG(T,p)=H-TS=F+pV.  В скобках указаны естественные переменные для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.  ϬQ=dU+ϬA, ϬA=pdV+ϬA', ϬQ=dU+pdV+δA' – первый закон термодинамики.  ϬQ=TdS – второй закон термодинамики.  Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным уравнением термодинамики, которое объединяет первое и второе начала: TdS=dU+ PdV=ϬA' => A'max= TdS-dU- PdV.  Рассмотрим Аmax при P=const, T=const  A’max= TdS – dU - PdV= -d(TS – U + PV)  TS –U + PV=G – свободная энергия Гиббса  A’max= -dG – изобарно-изотермический потенциал  В зависимости от условия протекания процесса различают ; термодинамических потенциала  ПA,B  A'max=-ПАВ- т.е во всех случаях A'max= убыли соответствующих термодинамических потенциалов.  A'max=-ПАВ- для обратимых процессов, A'max<-ПАВ- для необратимых процессов, A'max>=-ПАВ- для любых процессов.  A'max=0, т.е си-ма находится под влиянием давления.  ∆ПАВ<0 при любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал уменьшается и его можно использовать, как критерий направления процесса:   1. Если процесс идет самопроизвольно прямо, тогда ПАВ уменьшается и процесс идет в прямом направлении. 2. Если ПАВ уменьшается и в момент равновесия имеет минимальные значения или ПАВ равно 0, тогда процесс идет в обоих направлениях. 3. Если ПАВ больше 0, то процесс идет в обратную сторону, т.е не самопроизвольно |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **11. Термодинамика химического равновесия. Взаимосвязь свободной энергии Гиббса и константы равновесия. Уравнения изотермы, изобары.**  Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действия масс, который утверждает, что в состоянии равновесия отно-шение произведений концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные сте-хиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, называе-мая константой равновесия. Этот закон можно вывести термодинами-ческим путем независимо от того, известен или нет кинетический закон,  т. е. известна ли связь между скоростью реакции и концентрацией. Рассмотрим в условиях равновесия реакцию, протекающую в газовой фазе при T = const и P = const:  aA bB+cC dD.  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNG  Зависит  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNGКонстанту химического равновесия можно выразить через парциальные давления веществ, участвующих в реакции (4.106) следующим образом:  Константу химического равновесия можно записать через мольно-объемные концентрации реагирующих веществ. Парциальное давление идеальных газов связано с концентрацией уравнением Менделеева-Кла-пейрона (4.16), откуда  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок3.PNG | **12. Постулат Планка. Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии.**  Анализируя поведение различных термодинамических систем при низких температурах вблизи абсолютного нуля в 1906 г. В. Нернст при-шел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций  пренебрежимо мало. При Т = 0 K из выражений (4.41) и (4.42) следует, что ∆G = ∆H и ∆F = ∆U. Опыт показывает, что не только при абсолютном нуле, но и вообще при очень низких температурах свойства твердых тел мало зависят от температуры. В. Нернст высказал утверждение, что в  конденсированных системах вблизи абсолютного нуля кривые ∆G (∆F) и ∆H (∆U) имеют общую касательную, параллельную оси температур (теп-ловая теорема Нернста).  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNGМ. Планк (1912 г.) постулировал, что энтропия при достижении аб-солютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества, т. е.  Согласно уравнению Больцмана S = k lnW (4.27) энтропия равна 0, если термодинамическая вероятность состояния W равна 1. Значению W = 1 отвечает единственно возможное макросостояние — идеально  правильно построенный кристалл. Отсюда следует, что теплоемкость, а следовательно и энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле также равны нулю.  Важнейшим следствием третьего начала термодинамики является недостижимость абсолютного нуля. Заключение о недостижимости абсо-лютного нуля привело В. Нернста к окончательной формулировке третьего начала термодинамики: никаким конечным процессом  нельзя охладить тело до абсолютного нуля.  Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютные зна-чения энтропии различных веществ при любых температурах, если из-вестны теплоемкости этих веществ при всех температурах, а также теп-ловые эффекты и температуры всех полиморфных и агрегатных пре-  вращений, происходящих внутри этого интервала температур.  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNGПри отсутствии полиморфных и агрегатных превращений энтропия вещества определяется соотношением:  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок3.PNGС учетом полиморфных и агрегатных превращений энтропия опреде-ляется из выражения: |  |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **13. 14 Гомогенные процессы, скорость их протекания. Закон действующих масс(ЗДМ) для гомогенных процессов.** **Гетерогенные процессы, основные стадии и скорость их протекания. Закон дей-ствующих масс для гетерогенных процессов.**  **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\*\* | **13. 14 Гомогенные процессы, скорость их протекания. Закон действующих масс(ЗДМ) для гомогенных процессов.** **Гетерогенные процессы, основные стадии и скорость их протекания. Закон дей-ствующих масс для гетерогенных процессов.**  **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. | **15 Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса, энергия активации.**  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**. |
| **21. Слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Закон разбав-ления Оствальда. Определение концентрации ионов в слабых электроли-тах.**  **22. Сильные электролиты. Определение концентрации ионов в сильных электролитах**  В зависимости от численного значения α все электролиты условно де-лят на сильные (α → 1)2 и слабые (α << 1). К сильным электролитам от-носятся хорошо растворимые соли, основания щелочных или щелочно-земельных металлов (NaOH, Ba(OH)2 и др.), большинство минеральных кислот (Н2SO4, HCl, HNO3,HBr, HClO4 и др.). К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные ки-слоты (H2CO3, H2S, HCN, HF, HClO, HNO2, H2SO3 и др.), многие основа-  ния (Cu(OH)2, Fe(OH)2, Ni(OH)2 и др.), руднорастворимые соли (ВаSO4, CaSO4, AgCl), гидроксид аммония (NH4OH) и вода (Н2О). Согласно теории электролитической диссоциации сильные электроли-ты полностью диссоциируют на ионы и процесс диссоциации протекает  необратимо, например, H2SO4 → 2H+ + SO42–. Вследствие высокой кон-центрации заряженных частиц в растворе в значительной степени про-являются силы межионного взаимодействия, количественной характе-ристикой которых является коэффициент активности (f). Поэтому фак-тическая (активная) концентрация ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов (С±) связана с активной  концентрацией (а±) соотношением **a+-=f+-\*C+-.**  Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле lg f+-=-0,5\*Z2\*sqrt(I)  где Z — заряд ионов;  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNG I — и онная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле  где Сi — концентрация ионов, моль/л;  i Z— заряд ионов.  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNGВ концентрированных растворах сильных электролитов f << 1, а в разбавленных f → 1, для них выражение (6.143) можно записать в виде  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок3.PNGТак как разбавленные растворы имеют большее практическое при-менение, в дальнейшем вместо понятия «активность» будем использовать понятие «концентрация». Концентрацию ионов в сильном электролите можно рассчитать, поль-зуясь соотношением  где n — число ионов данного вида, на которые распадается одна мо-лекула. В растворах слабых электролитов одновременно имеются молекулы и  ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обрати-мо и его можно записать в виде C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок4.PNG  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок5.PNGПрименив к уравнению ЗДМ, запишем выражение для константы равновесия (КС) или, в данном случае, константы диссоциации (КД):  где CA+ , CB− —концентрации ионов в растворе электролита, моль/л;  — концентрация недиссоциированных молекул, моль/л. AmnBC 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 диссо-циирует электролит.При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многоки-слотных оснований КД при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:  **C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок6.PNG**  Численные значения КД при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в справочнике.  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок7.PNGВзаимосвязь между КД и α устанавливается законом разбавления Оствальда:  где СМ — молярная концентрация электролита, моль/л.  Для слабых электролитов (α << 1) это выражение упрощается:  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок8.PNG  Из соотношения (6.146) следует, что с уменьшением концентрации раствора (разбавлением) α увеличивается.  **C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок9.PNG**Концентрацию катионов и анионов в слабом электролите можно рас-считать, пользуясь соотношением (6.144), подставив в него значение α **из (6.146):**  Для слабых электролитов, диссоциируемых ступенчато, n = 1. При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из имеющихся в результате диссоциа-ции электролита) равновесие нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, в результате степень диссо-циации уменьшается. Например, если к раствору уксусной кислоты СН3СООН добавить ее соль СН3СООК, то равновесие сместится в сторо-ну увеличения количества недиссоциированных молекул уксусной ки-слоты СН3СООН**.** | **16 Способы изменения скорости физико-химических процессов. Катализ, механизм действия катализаторов.**  **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. | **17 18 Обратимые реакции. Химическое равновесие, константа равновесия. Факторы, вли-яющие на состояние равновесия. Принцип Ле Шателье.**  **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  **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=КсДля гетерогенных реакций в выражение для константы равновесия не входятконцентрации 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) | **17 18 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).  **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. |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **20. Способы выражения концентрации растворов (конкретный пример).**  Электролитами называются вещества, которые в растворе (или в расплаве) полностью или частично состоят из ионов и способны прово-дить электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, поэтому их на-зывают ионными проводниками или проводниками второго рода. К ним относятся расплавы многих солей, оксидов и гидроксидов, гидридов  s-металлов, а также водные растворы кислот, гидроксидов и солей. Да-лее будут рассмотрены только водные растворы электролитов. Важной характеристикой растворов электролитов является их кон-центрация — содержание растворенных веществ в определенном коли-честве раствора или растворителя. Известны различные способы выра-  жения концентраций растворов, но наиболее часто используют следую-щие:  • массовая доля (ω) — отношение массы растворенного вещества  (m', г) к массе раствора (m, г):  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок.PNG  где m'' — масса растворителя, г.  Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах (процентная концентрация), — масса растворенного вещества в 100 г  раствора. Например: 15%-й раствор NaCl состоит из 15 г кристаллической соли NaCl и 85 г воды в 100 г раствора;  • молярная концентрация или молярность (СМ или М), — число мо-лей растворенного вещества в 1 л раствора:  C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок2.PNG  где  n= m'/M — количество вещества, моль;  М — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  V — объем раствора, л.  Например: 2 М раствор H2SO4 содержит в 1 л раствора 2 моля Н2SO4, или 2Ч98 = 196 г ( = 98 г/моль);  МНOS24  **C:\Users\Alexander\Desktop\Снимок4.PNG**• эквивалентная концентрация или нормальность (Сн или н) —число эквивалентов растворенного вещества в 1 л. раствора: | **19. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Кислоты, ос-нования соли в свете теории электролитической диссоциации.**  **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. | **18 Влияние Изменения температуры на положение равновесия 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. | **23. Ионное произведение воды. Водородный (РН) и гидроксильный (РОН) показа-тели для нейтральных, кислых и щелочных сред.**  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 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **24. Возникновение электродного потенциала на границе металл-электролит. Двойной электрический слой. Уравнение Нернста.**  В случае активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (7.150) смещено вправо (КP >> 1). При погружении электрода из указанных ме-таллов в водный раствор его соли для достижения равновесной концен-трации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность элек-трода зарядится отрицательно, а раствор электролита — положительно.  В случае малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесие (7.150) смещается влево (КP << 1). Если электрод из такого металла погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положитель-но, а раствор электролита — отрицательно.  Таким образом, на границе электрод — раствор электролита возника-ет двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между элек-тродом и раствором электролита. Потенциал, возникающий на металлическом электроде, нахо-дящемся в равновесии с собственными ионами в растворе элек-тролита, называется равновесным электродным потенциалом  (ϕР, В). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных поло-жителен. Отсюда стандартный потенциал элек-трода (ϕ0) — это потенциал, возникающий на электроде при стан-дартных условиях (Т = 298 К; Р = 1 атм; Сионов=1 моль/л).  Чем меньше значение ϕ, тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше значение ϕ, тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанав-  ливаться). | **25.Нормальный водородный электрод. Определение величин стандартных электродных потенциалов.**  Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся  в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется элек-тродным потенциалом (φ, В).  Стандартным электродным потенциалом (φo, В) называется потенциал, измеренный при стандартных условиях (давление 101,3 кПа, температура 298 К, концентрация потенциалопределяющих ионов 1 моль/л) относительно  электрода сравнения. Электродом сравнения является водородный электрод Потенциал водородного электрода в стандартных условиях равен нулю.  Потенциал электрода в условиях, отличных от стандартных, можно рас-считать по уравнению Нернста. : | **26. Металлические и газовые электроды. Определение величин стандартных электродных потенциалов. Уравнение Нернста.**  Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся  в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется элек-тродным потенциалом (φ, В).  Стандартным электродным потенциалом (φo, В) называется потенциал, измеренный при стандартных условиях (давление 101,3 кПа, температура  298 К, концентрация потенциалопределяющих ионов 1 моль/л) относительно электрода сравнения. Электродом сравнения является водородный электрод .  Потенциал водородного электрода в стандартных условиях равен нулю.  Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд металлов – ряд напряжений ме-таллов.  Величина φ0 металла указывает на меру восстановитель-  ной способности атомов металла и меру окислительной способности ионов металла: чем меньше значение φ0, тем ярче выражены восстановительные свой-ства (способность окисляться). Чем больше значение φ0, тем ярче выражены.  окислительные свойства (способность восстанавливаться).  Потенциал электрода в условиях, отличных от стандартных, можно рас-считать по уравнению Нернста. : | **27. 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) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **28. Химические и концентрационные гальванические элементы (схемы, уравнения реакций на аноде и катоде).**  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:  () | **28.2 Химические и концентрационные гальванические элементы (схемы, уравнения реакций на аноде и катоде).**  **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) | **29. Явление поляризации и деполяризации в гальванических элементах. Элемент Вольта (схема, уравнения реакций на аноде и катоде, ЭДС).**  **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. | **30. Общая характеристика процессов электролиза, скорость их протекания. Электролиз расплавов.**  Электро́лиз — это физико-химическое явление, состоящее в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, которое возникает при прохождении электрического тока через раствор либо расплав электролита.  Таким образом, характер и скорость процессов электролиза зависят:  1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной  потенциала. Чем больше значение φ, тем быстрее идет процесс восстановления  на катоде; чем меньше φ, тем быстрее идет процесс окисления на аноде;  2) от концентрации частиц в электролите;  3) от величины перенапряжения, η, В.  Для электролиза расплавов, в отличие от электролиза растворов, характерно протекание процесса при высоких температурах в специально подготовленных для этого электролизерах с инертными электродами. |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **31 34**  **Электролиз водных растворов электролитов. Катодные и анодные процессы (пояс-ните на конкретных примерах).**  **Применение процессов электролиза в технике (травление и обезжиривание, гальва-но-покрытия, анодирование, 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 | **32. Поляризация и перенапряжение при электролизе. ЭДС разложения.**  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.  **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 | **33. Количественные законы электролиза. Первый и второй законы Фарадея. 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. | **35. Первичные (необратимые) химические источники тока, их основные характери-стики.**  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 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **36. Химические источники тока периодического действия. Кислотные и щелочные аккумуляторы, их основные характеристики.**  Электрический аккумулятор — химический источник тока многоразового действия (то есть в отличие от гальванического элемента химические реакции, непосредственно превращаемые в электрическую энергию, многократно обратимы). Электрические аккумуляторы используются для накопления энергии и автономного питания различных устройств.  Простейший кислотный (свинцовый) аккумулятор состоит из двух свинцовых  пластин, опущенных в раствор серной кислоты. В таком виде он не дает никакой  разности потенциалов. Чтобы в аккумуляторе возникла ЭДС, его нужно зарядить,  то есть пропустить через него постоянный ток от какого-либо источника. Во  время заряда в аккумуляторе происходит химическое разложение серной кислоты,  причем на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород.  По сравнению с кислотными аккумуляторами щелочные аккумуляторы обладают  следующими достоинствами: они значительно легче, не боятся толчков и  сотрясений, не портятся от коротких замыканий, а также от больших зарядных и  разрядных токов, могут длительное время оставаться в разряженном состоянии.  Но щелочные аккумуляторы дороже свинцовых и имеют меньшую ЭДС. Они отдают при  разряде не более 65% энергии, полученной во время заряда. Электролитом в  щелоных аккумуляторах служит раствор щелочи (едкого кали или едкого натра) с  небольшой добавкой едкого лития, который несколько увеличивает ёмкость. | **37. Химические источники тока непрерывного действия. Топливные элементы, их основные характеристики. Хемотронные устройства.**  ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, устройства, вырабатывающие электрич. энергию за счет энергии окислит.-восстановит. реакций жидких или газообразных реагентов, непрерывно поступающих к электродам извне. Являются химическими источниками тока непрерывного действия.  В топливных элементах химическая энергия топлива и окислителя, непрерывно подводимых к электродам, превращается непосредственно в электрическую энергию, в то время как в тепловых машинах процесс преобразования химической энергии протекает через несколько промежуточных стадий, в том числе через стадию образования теплоты (рис. 2). Выбор топлива и окислителя, подаваемых в ТЭ, определяется в первую очередь их электрохимической активностью (то есть скоростью реакций на электродах), стоимостью, возможностью легкого подвода реагента в ТЭ и отвода продуктов реакции из ТЭ. В качестве топлива в ТЭ обычно используется водород, реже СО или СН4 , окислителем обычно является кислород воздуха.  Простейший хемотронный прибор (электрохимическая ячейка) представляет собой миниатюрную герметичную стеклянную ампулу, заполненную электролитом, в которую помещают два электрода. Электролитами служат водные растворы кислот, солей и оснований;  На базе хемотронных приборов создают миниатюрные усилители, выпрямители, реле времени, интеграторы, нелинейные функциональные преобразователи, датчики ускорения, скорости, температуры, измерители вибрации, индикаторы и др. приборы | **38. Химическая коррозия. Методы защиты металлов от химической 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.  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. | **39.Электрохимическая коррозия металлов и причины ее возникновения.**  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. |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **40. Методы защиты металлов от электрохимической коррозии (покрытия, протекторная и катодная защита).**  Выбор способов защиты металлов от коррозии зависит от природы ме-талла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуата-ции, природы коррозионной среды и т.д.  Неметаллические покрытия делятся на органические (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.) и неорганические (эмали, соединения хрома, фосфо-ра, оксидные пленки).  Оксидирование — образование на поверхности металла пассивирующих ок-сидных пленок. Для получения изолирующих пленок на таких металлах, как Аl, Nb, Ta, Ti и др., применяемых в оксидных (электролитических) конденсаторах и других устройствах, наряду с химическим используется электрохимическое оксидирование или анодирование.  Металлические покрытия делятся на анодные — металл покрытия более активный, чем защищаемый, и катодные — металл покрытия менее активный. Более надежно анодное покрытие.  Протекторная защита — подсоеди-нение к изделию вспомогательного электрода, значительно активнее металла изделия. В образующемся макрогальваническом элементе протектор служит анодом и корродирует, а на защищаемом изделии — катоде идут процессы вос-становления окислителя среды.  Катодная защита — подсоединение защищаемой конструкции к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а к положительному полюсу — вспомо-гательного электрода, любого по активности. При этом создается электролиз-ная система, в которой защищаемая конструкция служит катодом, а на по-ложительном вспомогательном электроде — аноде идут процессы окисления: самого анода (электрод растворимый) или восстановителя окружающей сре-ды (электрод инертный). | **41. Активаторы и ингибиторы коррозии. Электрохимическое и термодинамическое условия протекания коррозии.**  Активатор (от лат. activus — активный, деятельный) — вещества, способствующие коррозии, например ионы водорода, кислород, растворённый в воде. и хлор  Ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость  коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим.  Эффективность ингибиторов коррозии оценивается степенью защиты Z  Условия самопроизвольного протекания коррозии:  Электрохимическое – Е > О;  Термодинамическое – G = – n•F•E < О. | **42. Металлы, нахождение в природе. Классификация их по периодической таблице. Пути экономии металлов. Общие физические свойства.**  Металлы и сплавы являются основным конструкционным материалом для машиностроения и приборостроения.  Бо́льшая часть металлов присутствует в природе в виде руд и соединений. Они образуют оксиды, сульфиды, карбонаты и другие химические соединения. Для получения чистых металлов и дальнейшего их применения необходимо выделить их из руд и провести очистку. При необходимости проводят легирование и другую обработку металлов. Изучением этого занимается наука металлургия.  Металлы обладают рядом общих свойств. Для них характерны металлическая связь, металлический блеск, непрозрачность, твердость (за исключением Hg), пластичность, высокие тепло- и электропроводность, способность кристаллизо-ваться с образованием кристаллических решеток высокой симметрии: объемно-центрированный куб (W, Nb, Ta, Pb, Cr и др.), гранецентрированный куб (Cu, Ni, Fe, Al, Ag, Au и др.), гексагональная плотная упаковка (Mg, Be, Cd, Zn, Ti, Zr и др.). Для некоторых металлов имеет место явление полиморфизма (способность существовать в различных кристаллических модификациях, например α-Fe и γ-Fe). При охлаждении смесей металлов, находящихся в расплавленном состоя-нии, образуются сплавы, которые в зависимости от характера взаимодействия могут представлять собой механическую смесь кристаллов отдельных металлов, твердые растворы или химические соединения (интерметаллиды).  В зависимости от положения в периодической таблице (то есть степени за-полнения электронами внешнего и предвнешнего слоев) все металлы делятся на s-, p-, d- и f-металлы. | **43. Химические свойства металлов. Взаимодействие их с водородом и элементарными окислителями.**  Химические свойства металлов весьма разнообразны, однако общим для них является то, что они, всегда, бывают восстановителями — участие их в реакци-ях сопровождается окислением и образованием положительных ионов.  nMeneMe+−=.  В то же время каждый из металлов, в зависимости от особенностей строения его атома, проявляет свои индивидуальные химические свойства, которые обуслов-лены различной величиной энергии ионизации, прочностью кристаллической решетки, характером среды и особенностями взаимодействия со средой. Для оценки химической активности в водных растворах при стандартных условиях можно использовать значения электродных потенциалов (, В), т.е. ряд актив-ности  С кислородом воздуха взаимодействуют почти все металлы, за исключени-ем благородных, причем щелочные и щелочноземельные — очень активно.  С водородом активно взаимодействуют только S-металлы I и II групп, образуя солеподобные гидриды с ионным характером свя-зи.  При наличии оксидных пленок не взаимодействуют с легкими окислителями |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **44. Химические свойства металлов. Взаимодействие их со сложными окислителями (вода, кислоты, щелочи).**  Химические свойства металлов весьма разнообразны, однако общим для них является то, что они, всегда, бывают восстановителями — участие их в реакци-ях сопровождается окислением и образованием положительных ионов.  nMeneMe+−=.  В то же время каждый из металлов, в зависимости от особенностей строения его атома, проявляет свои индивидуальные химические свойства, которые обуслов-лены различной величиной энергии ионизации, прочностью кристаллической решетки, характером среды и особенностями взаимодействия со средой. Для оценки химической активности в водных растворах при стандартных условиях можно использовать значения электродных потенциалов (, В), т.е. ряд актив-ности.  С кислородом воздуха взаимодействуют почти все металлы, за исключени-ем благородных, причем щелочные и щелочноземельные — очень активно.  С водой взаимодействуют те металлы, электродный потенциал которых меньше минус -0,41 В (в ряду активности расположены до кадмия включительно).  С разбавленными кислотами (типа HCl, H2SO4) взаимодействуют все ме-таллы, стоящие в ряду активностей до Н2. Окислителем выступают ионы Н+.  Однако образование в ряде случаев на поверхности металла трудно раство-римых соединений приводит практически к полному прекращению реакции.  H2SO4 концентрированная, HNО3 концентрированная и разбавленная растворяют большинство металлов.  С растворами щелочей активно взаимодействуют лишь амфотерные метал-лы | **45. Легкие конструкционные металлы (алюминий, титан и др.), основные физические и химические свойства, применение в технике**  По физическим свойствам титан легкий серебристый металл, кроме того характерна высокая вязкость при механической обработке и склонен к прилипанию к режущему инструменту, поэтому используют специальные смазки или напыление для устранения этого эффекта. При комнатной температуре покрывается лассивирующей пленкой оксида TiO2, благодаря этому имеет стойкость к коррозии в большинстве агрессивных сред, кроме щелочей. Титановая пыль имеет свойство взрываться, при этом температура вспышки равна 400 °C. Титановая стружка пожароопасна. По физическим свойствам титан легкий серебристый металл, кроме того характерна высокая вязкость при механической обработке и склонен к прилипанию к режущему инструменту, поэтому используют специальные смазки или напыление для устранения этого эффекта. При комнатной температуре покрывается лассивирующей пленкой оксида TiO2, благодаря этому имеет стойкость к коррозии в большинстве агрессивных сред, кроме щелочей. Титановая пыль имеет свойство взрываться, при этом температура вспышки равна 400 °C. Титановая стружка пожароопасна. Сегодня титановые сплавы широко применяют в авиационной технике. Титановые сплавы в промышленном масштабе впервые были использованы в конструкциях авиационных реактивных двигателей. Применение титана в конструкции реактивных двигателей позволяет уменьшить их массу на 10...25%. В частности, из титановых сплавов изготавливают диски и лопатки компрессора, детали воздухозаборника, направляющего аппарата и крепежные предмета торговли. Титановые сплавы незаменимы для сверхзвуковых самолетов. | **46. Тяжелые конструкционные металлы (Nb,Ta, Mo ,V, W, Cr, Fe, Co, Ni ), их основные физические и химические свойства, применение в технике.**  Вольфрам (W), молибден (Mo), рений (Re) исполь-  зуются для изготовления катодов электровакуумных приборов и нитей накаливания термопар и в плазмотронах. Вольфрам (W) служит основой сверхтвердых сплавов. Железо (Fe) в виде чугуна (сплав Fe с C) и стали — основной конструкционный материал в машиностроении и других от-раслях промышленности. Сплавы никеля (Ni): нихром (60% Ni, ост. Cr, Fe и др.), алюмель (сплав Ni c Al, Mn, Co, Si) — жаропрочные; монель (65%  Ni, остальное — Сu и др.) — химически стойкий; пермаллой (78,5% Ni, 21,5% Fe) — магнитные; инвар (сплав Ni 36% с Fe и др. компонентами)  не расширяется до 100°С. Платиновые металлы широко используются в качестве катализаторов, анодов электролизеров, контактов электротех-нического и радиотехнического оборудования. Сплавы Pt с Rh или Ir  применяются в термопарах. Из меди изготавливают кабели, провода, токопроводящие части электрических аппаратов. Из сплавов меди про-изводят теплообменники, при производстве электротехнических прибо-  ров используют такие сплавы как константан, манганин. Серебро и зо-лото применяются для изготовления контактов, монет. Все эти металлы используются для гальванопокрытий: проводящих, специальных, деко-  ративных. | **47. Способы получения металлов и сплавов, применение их в технике.**  Из добытой руды металлы извлекаются, как правило, с помощью химического или электролитического восстановления. В пирометаллургии для преобразования руды в металлическое сырьё используются высокие температуры, в гидрометаллургии применяют для тех же целей водную химию. Используемые методы зависят от вида металла и типа загрязнения.  Когда металлическая руда является ионным соединением металла и неметалла, для извлечения чистого металла она обычно подвергается выплавлению — нагреву с восстановителем. Многие распространенные металлы, такие как железо, плавят с использованием в качестве восстановителя углерода. Некоторые металлы, такие как алюминий и натрий, не имеют ни одного экономически оправданного восстановителя и извлекаются с применением электролиза.  Бо́льшая часть металлов присутствует в природе в виде руд и соединений. Они образуют оксиды, сульфиды, карбонаты и другие химические соединения. Для получения чистых металлов и дальнейшего их применения необходимо выделить их из руд и провести очистку. При необходимости проводят легирование и другую обработку металлов. Изучением этого занимается наука металлургия.  По способу изготовления сплавов различают литые и порошковые сплавы. Литые сплавы получают кристаллизацией расплава смешанных компонентов. Порошковые — прессованием смеси порошков с последующим спеканием при высокой температуре. Компонентами порошкового сплава могут быть не только порошки простых веществ, но и порошки химических соединений.  Применение металлов:  Металлы используются как в качестве хороших проводников электричества (медь, алюминий), так и в качестве материалов с повышенным сопротивлением для резисторов и электронагревательных элементов |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **48. Элементарные полупроводники, их классификация по периодической таблице. Химическая связь в элементарных полупроводниках. Правило Юм-Розери.**  Полупроводники представляют особый класс веществ, которые по удельному сопротивлению занимают промежуточное положение между металлами и ди-электриками. Они обладают специфическими свойствами: при повышении тем-пературы увеличивают электропроводимость; при температуре, близкой к абсо-лютному нулю, превращаются в диэлектрики; их свойства чувствительны к на-личию примесей и ионизирующих излучений.  По периодической таблице в I и II группах элементы, обладающие полу-проводниковыми свойствами, отсутствуют, в III группе полупроводниковые свойства проявляет бор (B), в IV группе — С, Si, Ge, Sn (серое), в V группе —некоторые модификации P, As, Sb, в VI группе — S, Se, Te, в VII — йод (I).  Общим свойством всех указанных материалов является ковалентный или близкий к ковалентному характер связей, реализуемых в их кристаллах. Струк-тура элементарных полупроводников подчиняется правилу Юм-Розери («ок-тетное» правило), согласно которому: к.ч.=8-n  где n — номер группы по периодической таблице,  к.ч. — координационное число. | **49. Кремний, нахождение в природе. Основные химические и физические свойства. Взаимодействие с водородом и элементарными окислителями.**  Германий и кремний — кристаллические вещества с решеткой типа алмаза. Хими-ческая связь — ковалентная, имеет место sp3-гибридизация. Каждый атом Si (Ge) обладает четырьмя валентными электронами и образует с соседними атомами четыре равноценные валентные связи, которые расположены в виде тетраэдра.  В отличие от германия кремний является одним из самых распространенных элементов. Земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема SiO2, кото-рый и служит основным сырьем для получения технического кремния. Его полу-чают восстановлением диоксида кремния углем при 1500 °C . Полученные такими способами германий и кремний содержат от 2 до 5 % при-месей. Для полупроводниковой техники германий и кремний подвергаются дальнейшей глубокой очистке.  Кремний и германий тверды, но хрупки, их температура плавления составля-ет 1412 и 960 °С соответственно, обладают металлическим блеском, степень окисления +2, +4. Более устойчивы соединения со степенью окисления +4.  С водородом кремний и германий непосредственно не взаимодействуют, од-нако известны водородные соединения SiH4, GeH4, которые используются для получения чистых (для полупроводниковой техники) материалов.  С кислородом активное взаимодействие происходит при температурах выше 600 °С, продуктами реакций являются SiO2, GeO2, которые хорошо растворяются в HF, HCl и растворах щелочей.  При взаимодействии с галогенами образуются галогениды  Ge и Si с водой и с растворами кислот при обычных условиях не взаимодействуют. | **50. Германий, нахождение в природе. Основные физические и химические свойства. Взаимодействие с водородом и элементарными окислителями.**  Германий и кремний — кристаллические вещества с решеткой типа алмаза. Хими-ческая связь — ковалентная, имеет место sp3-гибридизация. Каждый атом Si (Ge) обладает четырьмя валентными электронами и образует с соседними атомами четыре равноценные валентные связи, которые расположены в виде тетраэдра.  Общее содержание германия в земной коре составляет около 0,0007 %, Про-изводство технического германия базируется на отходах переработки сульфид-ных полиметаллических руд, из которых путём сложной переработки получают германиевый концентрат GeO2. Затем из очищенного диоксида германия путем восстановления водородом при 600 °C получают германий. Полученные такими способами германий и кремний содержат от 2 до 5 % при-месей. Для полупроводниковой техники германий и кремний подвергаются дальнейшей глубокой очистке.  Кремний и германий тверды, но хрупки, их температура плавления составля-ет 1412 и 960 °С соответственно, обладают металлическим блеском, степень окисления +2, +4. Более устойчивы соединения со степенью окисления +4.  С водородом кремний и германий непосредственно не взаимодействуют, од-нако известны водородные соединения SiH4, GeH4, которые используются для получения чистых (для полупроводниковой техники) материалов.  С кислородом активное взаимодействие происходит при температурах выше 600 °С, продуктами реакций являются SiO2, GeO2, которые хорошо растворяются в HF, HCl и растворах щелочей.  При взаимодействии с галогенами образуются галогениды  Ge и Si с водой и с растворами кислот при обычных условиях не взаимодействуют. | **51. Получение германия и кремния в чистом для полупроводниковой техники виде.**  В современной технике пользуются рядом способов получения материалов высокой чистоты. Таковы йодидный метод, применяемый для очистки некоторых металлов, и метод зонной плавки; оба они описаны в разделе производства титана. Кроме этих методов, для очистки полупроводниковых материалов применяют некоторые виды их переплавки.  Простейшей является открытая переплавка в тигле, устанавливаемом в электрической печи. Во время переплавки порошкообразного материала из него удаляются влага, газы и окислы (последние всплывают вверх). Некоторые окислы затвердевают на поверхности расплава, который можно слить, пробиванием отверстия в корке окислов.  Более полной является очистка, производимая при переплавке в вакууме. Материал, подлежащий очистке, загружают в кварцевую ампулу, которую помещают в электрическую печь. Открытый конец ампулы соединяют с вакуумной установкой и откачивают выделяющиеся во время расплавления материала газы и летучие соединения. Откачка длится от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от времени плавки.  Высокую степень чистоты полупроводниковых материалов получают возгонкой или сублимацией. Этот метод основан на способности некоторых твёрдых веществ переходить в парообразное состояние, минуя жидкую фазу, а затем в обратном порядке переходить из парообразного в твёрдое состояние, образуя твёрдый продукт – сублимат. Такими свойствами обладают некоторые полупроводники. В результате повторной возгонки получают более чистый продукт. |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **52. Взаимодействие германия и кремния со сложными окислителями (вода, кислоты и щелочи).**  Германий и кремний — кристаллические вещества с решеткой типа алмаза.  С водородом кремний и германий непосредственно не взаимодействуют, од-нако известны водородные соединения SiH4, GeH4, которые используются для получения чистых (для полупроводниковой техники) материалов.  С кислородом активное взаимодействие происходит при температурах выше 600 °С, продуктами реакций являются SiO2, GeO2, которые хорошо растворяются в HF, HCl и растворах щелочей. Эта особенность используется при составлении травителей.  Ge и Si с водой и с растворами кислот при обычных условиях не взаимо-  действуют, плавиковая кислота (водный раствор HF) с трудом их растворяет.  HNO3(разб.) медленно окисляет Ge и Si до образования оксидов.  Смесь HF и HNO3 активно действует на германий и кремний с образованием химических соединений H2[SiF6] и H2[GeF6]  В отличие от кремния легко протекает травление германия в H2O2. Германий устойчив к действию щелочей, однако растворение его облегчается в присутст-вии сильных окислителей (Н2О2). Кремний, наоборот, легко растворяется в ще-лочах | **53. Сложные полупроводники. Классификация их по периодической таблице. Химическая связь в сложных полупроводниках. Правило Музера-Пирсона.**  Сложные полупроводники — соединения, состоящие из двух, трех или бо-лее атомов. К ним относятся оксиды, сульфиды, селениды, сульфоселениды и т.д. находятся с 3 по7 группы.  Для сложных полупроводников наряду с ковалентной следует учитывать оп-ределенную долю ионной связи, обусловленной различием в электроотрицатель-ности атомов.  Согласно правилу Музера-Пирсона, сложные вещества обладают полупроводниковыми свойствами, если выполняется соотношение: Ne/Na+b=8  Где Ne суммарное количество валентных электронов, участвующих в обра-зовании химических связей, Na количество атомов p-элементов IV – VII групп , b — число связей, образованных атомами p-элементов IV – VII групп ме-жду собой | **54. Физико-химические способы обработки полупроводников. Химическое травление (селективное и полирующее ) германия и кремния.**  Кремний и германий тверды, но хрупки, их температура плавления составля-ет 1412 и 960 °С  В технологии изготовления полупроводниковых приборов особое внимание уделяется структуре кристаллов и состоянию их поверхности. С целью достиже-ния требуемых электрофизических свойств кристаллы подвергаются химической обработке — травлению. Выбор состава травителя определяется задачами трав-ления: очистка (удаление) поверхностного слоя (полирующий травитель) или ис-следование структуры (селективный травитель) и т.д.  Например, полирующий травитель для германия содержит HNO3(конц.), HF, CH3COOH; для кремния: HNO3(конц.), HF, CH3COOH, Br2 или HNO3(конц.), HF. Селективный травитель для германия содержит K3[Fe(CN)6], KOH, H2O; для кремния — HF, CrO3, H2O. | **55. Физико- химический анализ. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса. Термографический анализ. Построение диаграмм состояния (диаграмм плавкости) бинарных систем. Диаграмма состояния бинарной системы с простой эвтектикой.**  Физико-химический анализ – область химии, изучающая посредством сочетания физических и геометрических методов превращения, происходящие в равновесных системах.  Задача физико-химического анализа состоит в установлении зависимости свойств равновесной системы от параметров состояния. Под параметрами состояния обычно понимают: состав, давление, температуру.  Компонент – химически индивидуальные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования всех фаз, т. е. гомогенных частей данной системы.  Система – совокупность тел, находящихся во взаимодействии между собой и отделенных от окружающей среды. Различают физическую и химическую системы.  Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела от других частей.  Взаимосвязь между числом независимых компонентов (К), числом фаз (Ф) и числом внешних параметров (n), определяющих фазовое со- стояние в системе, устанавливается правилом фаз Гиббса: C=K−Ф+n  Термический анализ позволяет исследовать всевозможные превращения простых и сложных систем по тепловым эффектам. Термический анализ проводится с визуальным наблюдением за температурой появления и исчезновением кристаллов. Наблюдения за исчезновением и появлением кристаллической фазы при нагревании и охлаждении расплава проводят до получения близких по значению температурных данных. Термический анализ применим, если сплав прозрачен. Для двухкомпонентной системы по оси абсцисс от-кладывают состав, по оси ординат — свойство. Диаграмма состояния с простой эвтектикой — компоненты различают- ся по структуре и свойствам, в твердом состоянии образуют механическую смесь, состоящую из кристаллов обоих компонентов (Сu – Ag, Au – Si). |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **56. Диаграммы состояния с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно.**  В виде диаграмм состояния как правило производят ус-тановление функциональной зависимости свойств вещества от его химического и фазового состава.  Графическую зависимость температуры системы от времени при ее медленном охлаждении называют кривой охлаждения.  Компоненты резко отличаются по свойствам, при охлаждении вступают в химическое взаимодействие и образуют химические соеди-нения, кристаллическая решетка которых отличается от кристалличе-ских решеток исходных компонентов (Pb – Mg, Pb – Sb). Химические со-единения, образующиеся в таких системах, обладают различной степе-нью устойчивости. Если химическое соединение устойчиво при всех температурах, вплоть до температуры плавления, и при плавлении со-ставы жидкой фазы и химического соединения тождественны, тогда соединение имеет конгруэнтную точку плавления (т. е. плавится без разложения. Диаграмма представляет собой сочетание двух диаграмм состояния с простой эвтектикой.). Если же химическое соединение устойчиво лишь до опре-деленной температуры и при плавлении составы исходной твёрдой фа-зы и полученной жидкой фазы не совпадают, тогда соединение имеет инконгруэнтную точку плавления (т. е. плавится с разложением. Диаграмму этого типа называют диа-граммой состояния со скрытым максимумом или с перитекти-кой.). | **57. Диаграммы состояния с образованием твердых растворов ограниченной и неограниченной растворимости.**  В виде диаграмм состояния как правило производят ус-тановление функциональной зависимости свойств вещества от его химического и фазового состава.  Графическую зависимость температуры системы от времени при ее медленном охлаждении называют кривой охлаждения.  Твёрдыми растворами называются однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из двух и более компо-нентов, относительное количество которых могут изменяться в широких пределах. Различают твёрдые растворы внедрения и замеще-ния.  Если ком-поненты близки по свойствам, величине атомных радиусов, имеют одинаковый тип кристаллической решетки и при охлаждении образуют твердые растворы за-мещения, — диаграмма состояния с неограниченной растворимостью (Au – Ag, Ge – Si и др.). Если хотя бы одно из вышеуказанных условий не выполняет-ся, тогда образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью одного компонента в другом — диаграмма состояния с ограниченной растворимо-стью (Pb – Sn, Co – Ni и др.). | **58. Диаграммы состояния полупроводниковых систем и имеющих важное значение в микроэлектронике.**  В виде диаграмм состояния как правило производят ус-тановление функциональной зависимости свойств вещества от его химического и фазового состава.  Графическую зависимость температуры системы от времени при ее медленном охлаждении называют кривой охлаждения.  Известно, что свойства. Поэтому при построении диаграмм состояния используются не массовые, а атомные проценты.  Наиболее типичными для полупроводниковых систем являются диа- граммы с образованием твёрдых растворов с ограниченной и неограни- ченной растворимостью компонентов друг в друге.  Система In – Ge.  Система In – Ge имеет важное значение при производстве транзисто-ров. На диаграмме, построенной в обычном масштабе, отсутствуют участ-ки твёрдых растворов In в Ge и Ge в решетке In. Однако исследование свойств показывает наличие твёрдых растворов с эвтектикой при темпе-ратуре 156°С, близкой к температуре плавления чистого индия (156,6°С).  Система Au – Si.  Система Au – Si важна для производства микросхем, поскольку образующаяся эвтектика характеризуется очень низкой темпера-турой плавления (370°С) по сравнению с температурами плавле-ния золота (1063°С) и кремния (1412°С). В данной системе имеет место диаграмма состояния с простой эвтектикой. Из-за низкой температуры эвтектики оказывается выгодно устанавливать кри-сталлы микросхем на контактные площадки, покрытые золотом.  Полупроводниковые соединения.  Диаграммы с конгруэнтно и ин-конгруэнтно плавящимися соеди-нениями образуются при полу-чении полупроводниковых соеди-нений типа AIIIBV, AIIBVI, AIBV и т. д.  Соединения AIIIBV широко используются в полупроводниковой тех-нике. Они образуются в результате взаимодействия элементов III и V групп. Для этих соединений характерно то, что температура их плавле-ния значительно выше температуры плавления исходных компонентов |  |