

Министерство транспорта Российской Федерации
Федеральное агентство железнодорожного транспорта
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный государственный
университет путей сообщения»

Кафедра «Химия и экология»

Е.В. Муромцева

**ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ.
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Учебное пособие
для аудиторных и внеаудиторных
практических занятий студентам энергетических,
строительных и механических специальностей

2-е издание,
переработанное и дополненное

Хабаровск
Издательство ДВГУПС
2011

УДК 541.13(075.8)
ББК Г 57я73
М 915

Рецензенты:

Кафедра «Химия» Дальневосточного государственного
медицинского университета (зав. кафедрой канд. хим. наук, доц.
Н.Н. Минаева)

Канд. хим. наук, научный сотрудник
Института материаловедения ДВО РАН
Н.Ф. Карпович

Муромцева, Е.В.

М 915 Элементы электрохимии. Основы химического производства :
учебное пособие / Е.В. Муромцева. – 2-е изд., перераб. и доп. –
Хабаровск : Изд-во ДВГУПС, 2011. – 69 с.: ил.

Учебное пособие соответствует ГОС ВПО направления 190300 «Подвижной состав железных дорог» специальности 190301 «Локомотивы», 190302 «Вагоны», 190303 «Электрический транспорт железных дорог»; направления 270100 «Строительство» специальности 270102 «Промышленное и гражданское строительство», 270112 «Водоснабжение и водоотведение» специальности 217115 «Экспертиза и управление недвижимостью»; направления 140200 «Электроэнергетика» специальности 140203 «Релейная защита и автоматизация энергетических систем», 140211 «Электроснабжение».

Рассмотрены основные понятия, термины, определения и расчетные формулы в электрохимии, представлены индивидуальные задания и необходимая информация для их выполнения. Главное внимание уделено расчетным заданиям.

Предназначено для студентов первого курса дневной формы обучения энергетических, строительных и механических специальностей, изучающих дисциплину «Химия».

УДК 541.13(075.8)
ББК Г 57я73

© ДВГУПС, 2004, 2011

ВВЕДЕНИЕ

По учебному плану на дисциплину «Химия» студентам дневной формы обучения отводится следующее количество аудиторных занятий: лекций – 32–36 час, лабораторных занятий – 32–36 час. На раздел «Электрохимия» приходится всего 6–8 час, в связи с этим часть вопросов выносятся на самостоятельное изучение.

Пособие содержит краткие теоретические сведения и основные понятия по таким рассматриваемым здесь темам, как: «Окислительно-восстановительные реакции», «Электродный потенциал», «Гальванические элементы», «Электролиз», «Коррозия металлов». В целях лучшего понимания и закрепления учебного материала даются примеры решения типовых задач и индивидуальные задания.

Второе издание дополнено новыми данными, отражающими современное состояние науки. Значительно расширены и переработаны разделы, посвященные окислительно-восстановительным свойствам веществ, дополнены два раздела: «Электролиз» и «Коррозия металлов». Помимо этого, добавлен новый раздел «Химическое производство», в котором более детально рассмотрены основные способы получения металлов, переработка нефти и синтез высокомолекулярных соединений.

Задания выполняются студентами по вариантам, предпочтение отдается самостоятельности. Номер варианта указывает преподаватель. При оформлении отчета по индивидуальному заданию студент должен указать номер варианта и исходные данные, кроме того, по ходу выполнения каждого задания должны быть пояснены все приведенные формулы.

Цель настоящего пособия – помочь студентам самостоятельно решать задачи по вышеуказанным темам. Это позволит в полном объеме освоить им раздел «Электрохимия» как в теоретическом, так и в практическом плане.

Пособие не только дополняет материал, прослушанный на лекции, но и дает возможность более осмысленно закрепить теорию – посредством самостоятельного решения задач, включая даже наиболее трудные моменты.

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Электрохимия – раздел химии, изучающий явления, связанные с ионным состоянием веществ в растворе, прохождением электрического тока через раствор и процессы, протекающие на границе электролит–металл.

Электрохимические процессы и явления часто встречаются в инженерной практике специалистов многих отраслей, в том числе железнодорожного транспорта.

Настоящее пособие ознакомит с электрохимическими процессами, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и посредством которых происходят многие химические процессы: получение металлов из минералов и руд, взаимодействие их со средой.

Знакомство с устройством и принципом действия гальванических элементов поможет студентам на практике освоить конструкцию химических источников тока (ХИТ), применяемых на железнодорожном транспорте, которые служат для энергоснабжения систем освещения, кондиционирования, заменяют генераторы тока в период их бездействия, используются для питания систем управления сигнализации и связи.

Знание законов электролиза поможет детально разобраться в последовательности электродных процессов, происходящих при электролизе, расчете количеств веществ, образующихся на электродах и в растворе при пропускании тока через раствор или расплав электролита. Применение электролиза называют гальванотехникой. Она подразделяется на гальваностегию (покрытие) и гальванопластику (получение точных копий с рельефных предметов).

При помощи гальванических покрытий восстанавливают размеры деталей и повышают их эксплуатационные свойства. Гальваностегия применяется на заводах по производству и ремонту железнодорожного транспорта для нанесения хромовых, цинковых, никелевых покрытий

Изучение механизма коррозионных процессов позволит будущим специалистам освоить конкретные мероприятия по защите и профилактике конструкций и деталей подвижного состава от коррозии.

Самостоятельное решение предлагаемых задач по рассматриваемым темам будет способствовать закреплению теории и осмысленному пониманию основных положений электрохимии.

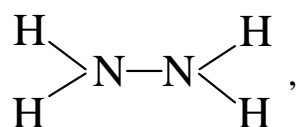
1.1. Теория окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов.

Степень окисления количественно характеризует состояние атома в соединении. **Степень окисления** – это условный заряд, который приобретает атом в результате передачи электронов, при условии, что при образовании химической связи общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому.

Степень окисления – формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Например: N_2H_4 (гидразин)

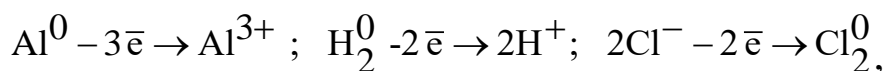


где степень окисления азота – **-2**; валентность азота – **III**.

При определении степени окисления атома в соединении исходят из следующих положений:

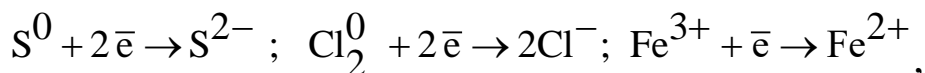
- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю (Cu^0 ; H_2^0 и т. д.);
- щелочные и щелочноземельные металлы в соединениях всегда проявляют степень окисления **+1** и **+2** соответственно ($Na_2^{+1}O$, $Mg^{+2}O$ и т. д.);
- постоянную степень окисления проявляют металлы: алюминий **+3**, цинк и кадмий **+2** ($Al^{+3}Cl_3$, $Zn^{+2}O$, $Cd^{+2}SO_4$);
- фтор во всех соединениях проявляет степень окисления **-1** (HF^{-1});
- кислород во всех соединениях, кроме фторида кислорода $O^{+2}F_2$, перекиси $H_2O_2^{-1}$ и пероксидов $K_2K_2^{-1}$, проявляет степень окисления **-2**;
- степень окисления водорода, связанного с атомами более электроотрицательных элементов, равна **+1** ($H^{+1}Cl$), а в гидридах **-1** (CaH_2^{-1});
- в молекуле алгебраическая сумма значений степени окисления всех образующих ее атомов равна нулю, а в многоатомном ионе – заряду этого иона.

Процесс потери электронов частицей (атомом, молекулой или ионом) называется **окислением**:



а сама частица, отдающая электроны, – **восстановителем**.

Процесс присоединения электронов частицей (атомом, молекулой или ионом) называется **восстановлением**:



а частица, принимающая электроны – **окислителем**.

В ходе реакции восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается.

Число электронов, принимаемых окислителем, всегда равно числу электронов, отдаваемых восстановителем, поэтому система в целом остается электронейтральной, свободных электронов в системе нет.

1.2. Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только *восстановителями*, поскольку они способны лишь отдавать электроны потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов – (n–8), где n – номер группы в периодической системе.

К восстановителям относятся:

– нейтральные атомы металлов: $Me^0 - ne \rightarrow Me^{n+}$;

– водород и другие неметаллы (особенно IV–VI групп): $H_2^0 \rightarrow H_2^{+1}O$, $C^0 \rightarrow C^{+2}O$, $C^0 \rightarrow C^{+4}O_2$, $P^0 \rightarrow P_2^{+5}O_5$, $Si^0 \rightarrow Si^{+4}O_2$, $S^0 \rightarrow S^{+4}O_2$;

– анионы бескислородных кислот: S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- ;

– ионы металлов с переменной валентностью, находящиеся в низших, менее устойчивых, степенях окисления: Mn^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} .

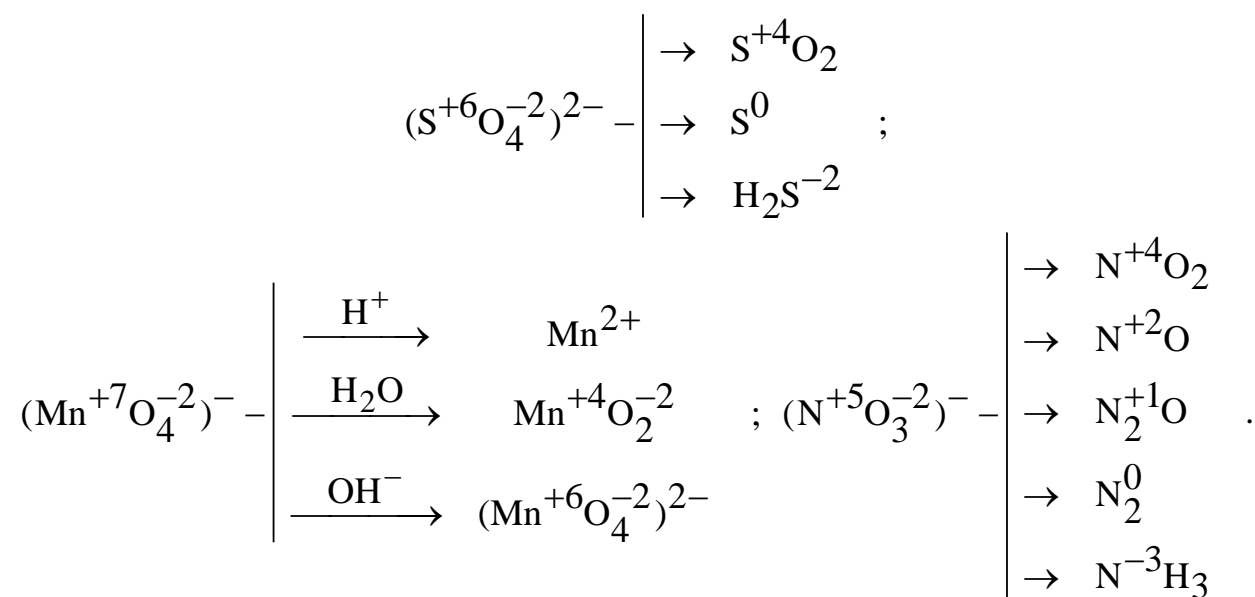
Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только *окислителями* за счет этих атомов, так как они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент.

К окислителям относятся:

– неметаллы O_2 , F_2 и т. д.;

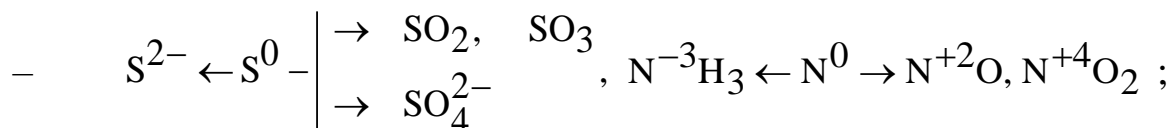
– ионы металлов в максимальной степени окисления $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$;

– сложные ионы с максимальной степенью окисления центрального атома:



Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями, и восстановителями – в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий реакции. Эти вещества обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

– простые вещества – неметаллы, электроотрицательность которых невысокая:



– ионы или молекулы с промежуточной степенью окисления элемента:
 $Fe^0 \leftarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Mn^0, Mn^{2+} \leftarrow Mn^{+4}O_2 \rightarrow Mn^{+7}O_4^{-}, Mn^{+6}O_4^{2-}$.

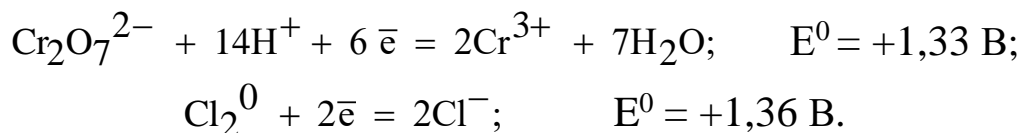
1.3. Окислительно-восстановительный потенциал.

Направление окислительно-восстановительной реакции

Окислительную способность веществ характеризует окислительно-восстановительный потенциал E^0 , который измеряется в вольтах. Существуют справочные данные, в которых приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $E_{ок/восс}^0$, измеренные относительно обратимого водородного электрода. За точку отсчета потенциалов принята полуреакция: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$, для которой $E^0 = 0$ В.

В любой окислительно-восстановительной реакции, как в исходных веществах, так и в продуктах реакции, имеются сопряженные пары окислитель-восстановитель. Направление окислительно-восстановительной реакции обуславливает тот окислитель, у которого значение электродного потенциала больше.

Например, в смеси веществ: $K_2Cr_2O_7$, HCl , $CrCl_3$, Cl_2 окислителями являются $K_2Cr_2O_7$, и Cl_2 . Их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы равны соответственно:



У хлора стандартный электродный потенциал выше, следовательно, в стандартных условиях он является более сильным окислителем, чем дихромат калия. Соответственно этому в смеси веществ ($K_2Cr_2O_7$, HCl , $CrCl_3$, Cl_2) при стандартных условиях должна идти реакция: $2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O = K_2Cr_2O_7 + 14HCl$.

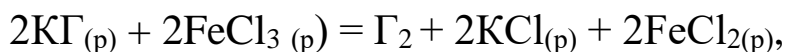
Окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, если разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля ($\Delta E^0 > 0$) или по изменению энергии Гиббса реакции $\Delta G^0 > 0$.

По известному значению ΔE^0 можно вычислить энергию Гиббса ΔG^0 и константу равновесия K_p окислительно-восстановительной реакции:

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E^0 = -RT \ln K_p, \quad (1)$$

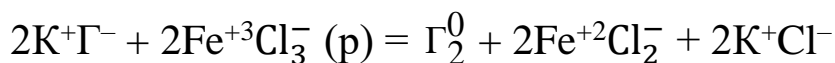
где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, $F \approx 96500$ Кл/моль.

Пример. Определите, с каким галогенидом калия возможна реакция в прямом направлении:



где Γ – галогены (F, Cl, Br, I).

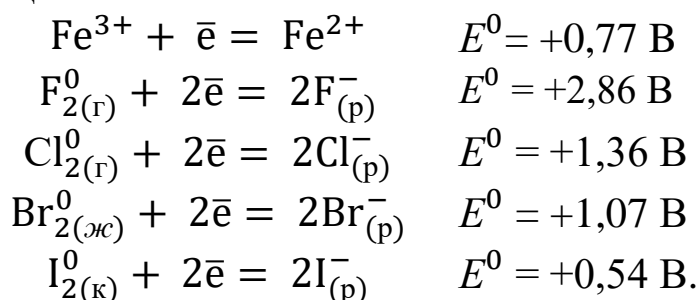
Решение: Расставим степени окисления:



окислитель $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ – восстановление

восстановитель $2\Gamma - 2e^- = \Gamma_2^0$ – окисление.

По справочным данным находим значения потенциалов E_{298}^0 для электродных реакций:



Вычисляем разницу ($\Delta E^0 = E_{\text{окислителя}}^0 - E_{\text{восстановителя}}^0$) реакции с участием галогенидов, для: KF $\Delta E^0 > 0,77 - 2,86 = -2,09 \text{ В}$,

$$\text{KCl } \Delta E^0 > 0,77 - 1,36 = -0,59 \text{ В},$$

$$\text{KBr } \Delta E^0 > 0,77 - 1,07 = -0,30 \text{ В},$$

$$\text{KI } \Delta E^0 > 0,77 - 0,54 = -0,23 \text{ В}.$$

Полученные результаты означают, что только иодид калия восстанавливает FeCl_3 , так как $\Delta E^0 > 0$.

Окислительные свойства галогенов ослабевают в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

1.4. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций

1.4.1. Метод электронного баланса

При уравнивании окислительно-восстановительных реакций в основе процесса подбора коэффициентов лежит закон сохранения материи: равенство числа атомов каждого элемента и равенство чисел отданных и принятых электронов.

Порядок уравнивания

1. Написать реакцию в молекулярной форме (пример):
 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Определить степени окисления элементов, выбрать для каких элементов степени окисления меняются: $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1} + \text{O}_2^0 \rightarrow \text{N}_2^0 + \text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$.

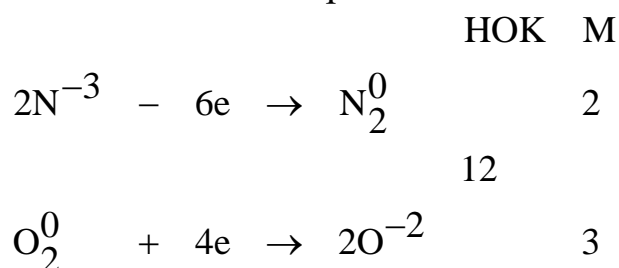
3. Составить схемы электронных переходов для элементов, изменивших свои степени окисления в ходе реакций и определить окислитель и восстановитель:



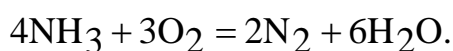


NH_3 – восстановитель, а O_2^0 – окислитель.

4. Уравнять число отданных и полученных электронов с помощью соответствующих множителей (М), найденных с помощью наименьшего общего кратного (НОК) для числа отданных в процессе окисления и принятых в процессе восстановления электронов:



5. Перенести полученные коэффициенты в уравнение реакции перед окислителем и его восстановленной формой и восстановителем и его окисленной формой. Затем уравнять катионы и анионы, далее уравнять водород и проверить элементный баланс по кислороду. Если баланса нет, то следует проверить правильность определения степеней окисления элементов, изменивших своё состояние в левой и правой части уравнения:



1.4.2. Метод ионно-электронного баланса (полуреакций)

Этот метод позволяет учесть влияние реакции среды на характер окислительно-восстановительного процесса и используется только для реакций идущих в растворах.

Основой метода является составление сокращенного ионного уравнения для процессов окисления и восстановления.

Порядок уравнивания

1. Составить реакцию в молекулярно-ионной форме и ионную схему процессов окисления и восстановления.

2. Уравнять число атомов в обеих частях системы. Для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (*если среда кислая*), или молекулы воды и гидроксид-ионы (*если среда щелочная*).

Если исходные вещества содержат больше атомов кислорода, чем продукты реакции, то освобождающийся кислород связывается в кислой среде ионами H^+ в воду: $+2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, а в нейтральных и щелочных – в гид-

роксид-ионы: $+NOH \rightarrow 2OH^-$.

Если исходные вещества содержат меньше атомов кислорода, чем продукты реакции, то недостаток их пополняется в кислой и нейтральной среде за счет молекул воды: $H_2O \rightarrow +2H^+$, а в щелочных – за счет гидроксид-ионов: $2OH^- \rightarrow +H_2O$.

3. Уравнять сумму зарядов в левой и правой части молекулярно-ионных схем окислительного и восстановительного процессов

1.5. Окислительно-восстановительные эквиваленты

Окислители и восстановители в реакциях реагируют друг с другом в эквивалентных количествах.

Молярная масса эквивалента определяется по формуле:

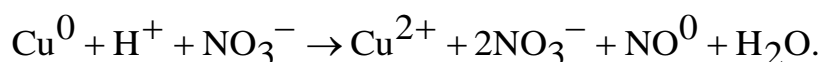
$$M_{Э(\text{восст})/\text{окислителя}} = \frac{M}{ne}, \quad (2)$$

где M – молярная масса окислителя или восстановителя; n – число перемещаемых электронов одной молекулой

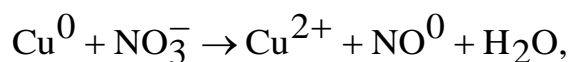
1.6. Примеры решения задач

Пример 1. Подобрать коэффициенты для реакции, протекающей по схеме: $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$.

Решение. Запишем схему реакции в ионном виде:



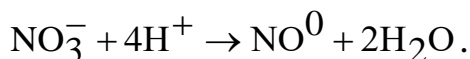
Перепишем данное уравнение в сокращенном виде с учетом тех частиц, которые реально участвуют в ОВР:



составим схему процессов: окисления: $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$,



Уравняем число атомов в обеих частях системы: ион NO_3^- теряет 2 атома кислорода, поэтому требуется 4 иона водорода, которые связывают кислород в молекулы воды:

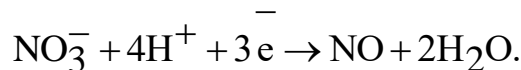


Уравниваем число зарядов для процессов:

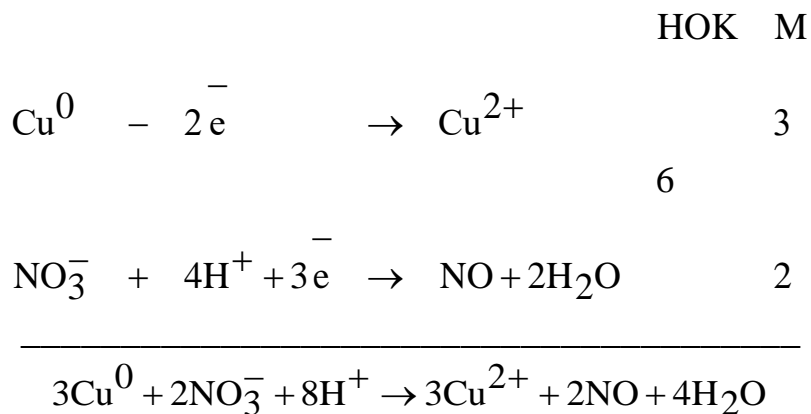
окисления $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ и восстановления $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$,

сумма зарядов $0 - 2(-1) = +2$, $-1 + 4 \cdot 1 + 3(-1) = 0 + 0$.

Для обеих полуреакций имеем: $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$,



Для составления общего уравнения реакции необходимо уравнивать число отданных и принятых электронов по НОК и сложить полуреакции с учетом коэффициентов:



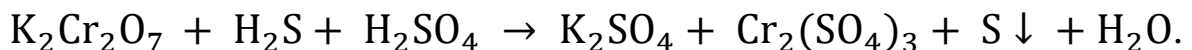
Если в уравнении есть подобные члены, то их необходимо сократить.

Переход к молекулярному уравнению осуществляется за счет подбора соответствующих ионов (к катиону подбирают анион и наоборот).



Признаком правильного подбора коэффициентов уравнения является баланс по кислороду левой и правой частей уравнения: $24 = 24$.

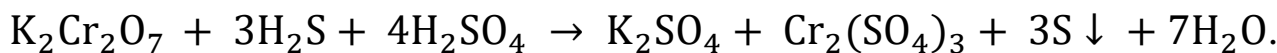
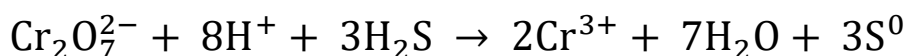
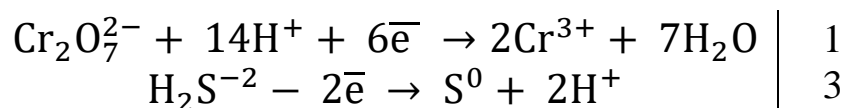
Пример 2. Подобрать коэффициенты методом ионно-электронного баланса (*полуреакций*) для реакции, протекающей по схеме:



Решение. Расставим степени окисления:



Составим ионную схему процессов окисления и восстановления и уравнием число атомов в обеих частях системы:



Пример 3. Указать, каким является приведенный процесс $\text{FeF}_2 \rightarrow \text{F}_2$, окислительным или восстановительным и рассчитать молярную массу эквивалента восстановителя (окислителя).

Решение: $\text{FeF}_2 \rightarrow \text{F}_2$, $2\text{F}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{F}_2^0$ процесс окисления, а FeF_2 – восстановитель, по формуле (1) определяем молярную массу восстановителя, г/моль:

$$M_{\text{э}}(\text{FeF}_2) = \frac{56 + 2 \cdot 19}{2\bar{e}} = 47.$$

1.7. Индивидуальные задания

Задание 1. Определите степень окисления элемента А в следующих соединениях в соответствии с вашим вариантом (табл. 1).

Таблица 1

Варианты контрольного задания

Вариант	А	Соединения	Вариант	А	Соединения
1, 13	Cl	$\text{ClO}_2, \text{HClO}, \text{HClO}_3, \text{Cl}_2, \text{Cl}_2\text{O}_7$	7, 19	N	$\text{NaNO}_2, \text{KNO}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2, \text{NO}_2$
2, 14	S	$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CaSO}_3, \text{As}_2\text{S}_3, \text{SO}$	8, 20	J	$\text{J}_2, \text{NaJ}, \text{HJO}_3, \text{HJO}_2, \text{K}_5\text{JO}_6$
3, 15	N	$\text{N}_2, \text{NO}, \text{HNO}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{OH}.$	9, 21	P	$\text{PH}_3, \text{PCl}_3, \text{H}_3\text{PO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{P}$
4, 16	As	$\text{As}_2\text{O}_3, \text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{As}, \text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_3\text{As}$	10, 22	Si	$\text{SiH}_4, \text{Mg}_2\text{Si}, \text{Si}, \text{SiO}, \text{H}_2\text{SiO}_3$
5, 17	S	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CS}_2, \text{Na}_2\text{S}, \text{SO}_3, \text{Na}_2\text{S}_2$	11, 23	B	$\text{B}, \text{BF}_3, \text{Mg}_3\text{B}_2, \text{Na}_3\text{BO}_3, \text{LiBH}_4$
6, 18	Br	$\text{Br}_2, \text{Br}_2\text{O}, \text{HBrO}, \text{KBrO}_3, \text{HBr}$	12, 24	P	$\text{Li}_3\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{H}_4, \text{CaHPO}_4$

Задание 2. Укажите, какие из приведенных процессов являются окислительными, какие восстановительными и рассчитайте молярную массу

эквивалента окислителя и восстановителя (табл. 2).

Таблица 2

Варианты контрольного задания

Вариант	Процессы	Вариант	Процессы
1	$Na_2S_2 \rightarrow S, Na_2S_2 \rightarrow Na_2S$	13	$Na_2O_2 \rightarrow H_2O, H_2O_2 \rightarrow O_2$
2	$KClO_3 \rightarrow KCl, KClO_3 \rightarrow KClO_4$	14	$KClO_3 \rightarrow KCl, KClO_3 \rightarrow O_2$
3	$FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3, HNO_3 \rightarrow NO_2$	15	$HJ \rightarrow J_2, H_2SO_4 \rightarrow H_2S$
4	$N_2H_4 \rightarrow N_2, N_2H_4 \rightarrow 2H_2$	16	$Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4, Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S$
5	$H_2MnO_4 \rightarrow HMnO_4, H_2MnO_4 \rightarrow MnO_2$	17	$ClO_2 \rightarrow ClO_2^-, ClO_2 \rightarrow ClO_3^+$
6	$Mg \rightarrow MgO, PbO \rightarrow Pb$	18	$As \rightarrow H_3AsO_4, Si \rightarrow Mg_2Si$
7	$H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4, HNO_3 \rightarrow NO_2$	19	$Sn \rightarrow Sn(NO_3)_2, HNO_3 \rightarrow NH_3$
8	$KBr \rightarrow Br_2, KBrO_3 \rightarrow Br_2$	20	$PbO_2 \rightarrow PbSO_4, MnSO_4 \rightarrow KMnO_4$
9	$Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4, HNO_3 \rightarrow NO$	21	$SiO_2 \rightarrow Si, B \rightarrow B_2O_3$
10	$KClO_3 \rightarrow KClO_4, KClO_3 \rightarrow KCl$	22	$TiCl_2 \rightarrow Ti, TiCl_2 \rightarrow TiCl_4$
11	$NaBrO_3 \rightarrow NaBrO_4, F_2 \rightarrow NaF$	23	$Fe(CrO_2)_2 \rightarrow Na_2CrO_4, MnO_2 \rightarrow MnCl_2$
2	$S \rightarrow Na_2S, S \rightarrow Na_2SO_3$	24	$K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3, Zn \rightarrow ZnO$

Задание 3. Составьте электронные уравнения, подберите коэффициенты для окислительно-восстановительной реакции (табл. 3).

Таблица 3

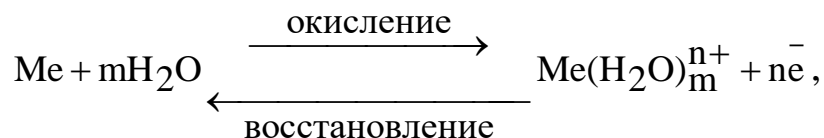
Варианты контрольного задания

Вариант	Окислительно-восстановительная реакция
1	$Na_2S_2 + SnS \rightarrow SnS_2 + Na_2S$
2	$H_2SeO_4 + HCl \rightarrow H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$
3	$KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + S + K_2SO_4 + H_2O$
4	$H_2S + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HBr$
5	$NH_2OH + I_2 + KOH \rightarrow N_2 + KI + H_2O$
6	$KMnO_4 + N_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + N_2 + K_2SO_4 + H_2O$
7	$FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$
8	$NH_2OH + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$
9	$KI + Na_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
10	$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

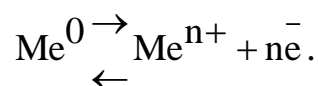
на границе раздела металл-раствор

Вследствие возникновения на границе металл-раствор двойного электрического слоя между металлом и раствором возникает разность потенциалов ($\Delta\phi$), которая называется электродным потенциалом металла. Со временем отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора увеличиваются и выход гидратированных ионов в раствор уменьшается. Наряду с этим протекает обратный процесс.

При некотором значении электродного потенциала металла устанавливается равновесие:



которое в упрощенном виде можно представить как



Этому равновесию отвечает потенциал, называемый **равновесным** электродным потенциалом. Это равновесие подвижно, и на него можно воздействовать, изменяя условия. Отвод электронов из металла сместит равновесие вправо, а повышение концентрации ионов металла в растворе смещает равновесие влево.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. Электродные потенциалы любого электрода принято выражать по отношению к нормальному (стандартному) водородному электроду, потенциал которого условно принят, **равным нулю** ($E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0,000 \text{ В}$). Водородный электрод является эталоном, относительно которого ведется отсчет электродного потенциала определяемой химической реакции. Он представляет собой газообразный водород, адсорбированный на металле (губчатой платине) под давлением 101 кПа и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1,000 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ и $T = 298 \text{ К}$ (стандартные условия).

Для измерения потенциала отдельного электрода составляют *гальванический элемент* из стандартного водородного электрода (*электрода, сравнения*) и электрода, потенциал которого хотят измерить.

Таким образом, **потенциалом электрода** называется разность потенциалов гальванического элемента, составленного из измеряемого электро-

да и электрода сравнения.

Если активность ионов металла в растворе равна единице ($a_{Me^{n+}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и $T = 298 \text{ К}$, давление 101 кПа , то эдс (электродвижущая сила) такого гальванического элемента (измеренная компенсационным методом) и есть **стандартный электродный потенциал** металла ($E_{Me^{n+}/Me}^0, \text{В}$).

Стандартные электродные потенциалы металлов (в вольтах) представлены в ряде стандартных электродных потенциалов, который включает стандартный водородный электрод. Такой ряд получил название ряда стандартных электродных потенциалов металлов, или *ряда напряжения* (см. прил. 1).

При внимательном анализе ряда напряжения можно сделать следующие выводы:

- каждый металл способен *восстанавливать* из растворов солей все ионы металлов, имеющие большее значение электродных потенциалов,
- величина стандартного электродного потенциала металла характеризует одновременно *восстановительную способность его атомов и окислительную способность его ионов*. Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем больше *восстановительная способность атома* данного металла и, наоборот, тем меньше *окислительная способность его иона*.
- водород из растворов кислот (искл. HNO_3 (кон), HNO_3 (раз), H_2SO_4 (кон)) может быть вытеснен только металлами, стандартные электродные потенциалы которых имеют знак минус и отличается от $0,000 \text{ В}$ не менее, чем на 200 мВ .

Величина электродного потенциала зависит от природы вещества, от активности его ионов в растворе, от температуры и выражается уравнением Нернста,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a [\text{ок}]}{a [\text{восст}]}, \quad (3)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, $F \approx 96500 \text{ Кл}/\text{моль}$; $\ln \frac{[\text{ок}]}{[\text{восст}]}$ – натуральный логарифм отношения активностей окисленной и восстановленной формы вещества.

Из обобщенного уравнения получают формулы для расчета потенциа-

лов различных типов электродов.

2.1. Типы электродов

Электроды различают по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе, механизму возникновения электродного потенциала и типу электродной (токообразующей) реакции.

В электродах первого рода, т. е. металлических электродах, восстановленной формой является металл, а окисленной – ион этого металла. Металлический электрод представляет собой металл, контактирующий с раствором, содержащим катионы данного металла. Потенциалопределяющими являются катионы металла.

Электродная реакция: $\text{Me}^0 - n\bar{e} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$.

Эти электроды являются *обратимыми по катиону*, т. е. электродный потенциал является функцией активности катиона ($a_{\text{Me}^{n+}}$):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (4)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал металла, В; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль·дм⁻³.

Схема электрода имеет вид: $\text{Me} \mid \text{Me}^{n+}$; вертикальная черта означает границу раздела фаз.

В приближительных расчетах вместо активностей ионов металла можно пользоваться их концентрациями ($a \approx C$); подставив значения R , $T = 298 \text{ K}$, F и переходя от натурального логарифма к десятичному, получим

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (5)$$

Известны и *обратимые по аниону* электроды 1-го рода, уравнение электродной реакции: $\text{A} + n\bar{e} \leftrightarrow \text{A}^{n-}$, тогда из уравнения (3) имеем

$$\frac{E_{\text{A}/\text{A}^{n-}}}{\text{A}^{n-}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{A}^{n-}}} = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{\text{A}^{n-}}. \quad (6)$$

Например, для селенового электрода, в котором протекает реакция $\text{Se}^0 + 2\bar{e} \longleftrightarrow \text{Se}^{2-}$, выражение потенциала по уравнению (6) имеет вид:

$$E_{\text{ок. ф.}} / E_{\text{вос. ф.}} = E_{\text{Se}^0 / \text{Se}^{2-}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Se}^{2-}}.$$

Электроды второго рода (*электроды сравнения*) состоят из металла, покрытого слоем его трудно растворимой соли, погруженного в раствор хорошо растворимой соли с одноименным анионом. Величины их потенциалов легко воспроизводимы и устойчивы, поэтому эти электроды обычно используются в качестве стандартных полуэлементов, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов.

Хлорсеребряный электрод **Ag, AgCl | Cl⁻** представляет собой серебряный проводник, покрытый твердым AgCl, погруженный в насыщенный раствор KCl. Электродная реакция: $\text{AgCl}_{(\text{T})} + e \leftrightarrow \text{Ag}_{(\text{T})} + \text{Cl}_{(\text{B})}^-$. Уравнение Нернста для этого процесса в приведенной форме имеет вид:

$$E_{\text{х.с.э.}} = E_{\text{х.с.э.}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{\text{Cl}^-} = 0,2228 - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-}, \quad (7)$$

где потенциалопределяющими ионами являются ионы хлора.

Каломельный электрод **Hg, Hg₂Cl₂ | Cl⁻** – это ртуть, находящаяся в контакте с пастой из смеси ртути и каломели Hg₂Cl₂, которая в свою очередь соприкасается с насыщенным раствором KCl. Для подсоединения к внешней цепи в каломельном электроде используется платиновая проволока, погруженная в ртуть. Электродная реакция: $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{T})} + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg}_{(\text{ж})} + 2\text{Cl}_{(\text{B})}^-$. Потенциал каломельного электрода определяется активностью (концентрацией) потенциалопределяющих ионов хлора:

$$E_{\text{к.э.}} = E_{\text{к.э.}}^0 - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-} = 0,2682 - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-}, \quad (8)$$

Окислительно-восстановительные электроды (редокси-электроды) состоят из инертного проводника (платина, графит), не принимающего участия в электродной реакции и погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы какого-либо реагента. Инертный проводник участвует в передаче электронов.

Так для редокс-электрода, выраженного схемой: **Sn⁴⁺, Sn²⁺ | Pt**, в которой протекает токообразующая реакция $\text{Sn}_{(\text{B})}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}_{(\text{B})}^{2+}$, уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{ок.ф.}/\text{вос.ф.}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Sn}^{4+}}}{C_{\text{Sn}^{2+}}}. \quad (9)$$

Газовые электроды состоят из металлического проводника, который в потенциалобразующем процессе не участвует, но обладает способностью адсорбировать газ. В электродном процессе участвуют адсорбированный газ и соответствующие ионы раствора.

Водородный электрод: **Pt (H₂) | 2H⁺**, Электродная реакция: 2H⁺ + 2e⁻ ↔ H₂. Уравнение Нернста для данного случая:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{\bar{p}_{\text{H}_2}}, \quad (10)$$

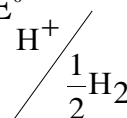
где C_{H⁺} – концентрация ионов H⁺ в электролите, моль·дм⁻³; \bar{p}_{H_2} – относительное парциальное давление водорода. Учитывая, что $\lg C_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{ pH}, \quad (11)$$

при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ (101,315 кПа)

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}. \quad (12)$$

Потенциал водородного электрода принимает отрицательное значение с увеличением давления и pH. При стандартных условиях $E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0 = 0,000$ В.



Хлорный электрод: **Pt, Cl₂ | 2Cl⁻**; электродная реакция: Cl₂ + 2e⁻ ↔ 2Cl⁻. Уравнение Нернста для данного случая:

$$E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}^-}^2}. \quad (13)$$

Кислородный электрод: **O₂, Pt | OH⁻**; электродная реакция:

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$. Уравнение Нернста для данного случая:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \lg \frac{\bar{p}_{O_2} C_{H_2O}^2}{C_{OH^-}^4} = E_{O_2/OH^-}^0 + 0,0591 \lg \frac{\bar{p}_{O_2}^{1/4}}{C_{OH^-}}, \quad (14)$$

где $E_{O_2/OH^-}^0 = 0,401$ В, стандартный потенциал кислородного электрода;

C_{H_2O} – концентрация воды, которая в ходе реакции меняется мало, поэтому ее считают величиной постоянной. Сделав некоторые допущения в уравнении (14), имеем

$$\begin{aligned} E_{O_2/OH^-} &= 0,401 + 0,0591 \lg \bar{p}_{O_2}^{1/4} + 0,0591 \lg C_{H_2O} - 0,0591 \lg 10^{-14} = \\ &= 1,23 + 0,01471 \lg \bar{p}_{O_2} - 0,059 \text{ рН}. \end{aligned} \quad (15)$$

По уравнению (15) можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давлении кислорода. Потенциал кислородного электрода принимает положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением величины pH .

2.2. Примеры решения задач

Взаимодействие металлов с растворами кислот и солей

Пример 1. Рассмотрите возможность протекания реакции окисления магния в растворе хлорида хрома с концентрацией иона Cr^{3+} 1 моль·дм⁻³.

Решение. Реакция протекает, если разность потенциалов

$$\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}} > 0 .$$

Находим стандартные электродные потенциалы (см. прил. 1):

$$E_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 = -2,36 \text{ В}; \quad E_{Cr^{3+}/Cr^0}^0 = -0,74 \text{ В}. \text{ В реакции магний является}$$

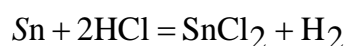
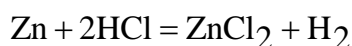
восстановителем, так как $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 < E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0$; $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, хром

окислителем и $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^0$. Определяем разность потенциалов: $\Delta E = -0,74 - (-2,36) = 1,62$ В, разница больше нуля, значит, реакция возможна: $3\text{Mg} + 2\text{CrCl}_3 = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{Cr}$.

Пример 2. Определите, какой из металлов – цинк или олово будет интенсивно взаимодействовать с разбавленной соляной кислотой: $C_{\text{HCl}} = 1$ моль·дм⁻³?

Решение. Чем больше разность электродных потенциалов, тем интенсивнее протекает процесс. Находим табличные значения стандартных электродных потенциалов: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76$ В; $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14$ В;

$E_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$ В. Определяем разность электродных потенциалов для реакций:



восстановитель: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ окисление восстановитель: $\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ окисление

окислитель: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ восстановление окислитель: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ восстановление

$\Delta E = E_{\text{окис}}^0 - E_{\text{восст}}^0 = 0,0 - (-0,76) = 0,76$ В; $\Delta E = E_{\text{окис}}^0 - E_{\text{восст}}^0 = 0,0 - (-0,14) = 0,14$ В.

Разность потенциалов для первого случая больше, чем для второго, следовательно, цинк будет взаимодействовать с раствором кислоты в стандартных условиях более интенсивно, чем олово, которое практически не растворяется в соляной кислоте.

Азотная кислота – сильный окислитель, окисляет многие простые и сложные вещества. Так, она окисляет почти все металлы. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород не выделяется, так как он окисляется азотной кислотой, образуя воду.

Степень восстановления азотной кислоты зависит как от активности металла, так и от концентрации азотной кислоты. Концентрированная азотная кислота реагирует с малоактивными металлами (Cu, Pb, Sn, Ag, Hg) и восстанавливается до оксида азота (IV), с щелочными и щелочноземельными металлами она восстанавливается до оксида азота (I).

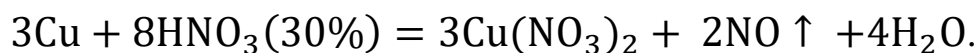
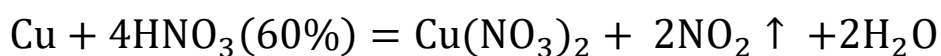
Такие металлы, как алюминий, железо, хром в концентрированной азотной кислоте пассивируются. Эти металлы покрываются защитной оксидной пленкой, которая в кислоте не растворяется. Поэтому концентрированную азотную кислоту (96–98 %) хранят и перевозят в стальных цистернах.

Разбавленная азотная кислота с тяжелыми металлами ($\rho \geq 5 \text{ г/см}^3$) восстанавливается до оксида азота (II), с щелочными и щелочноземельными металлами, а также с железом и оловом она восстанавливается до аммиака или нитрата аммония.

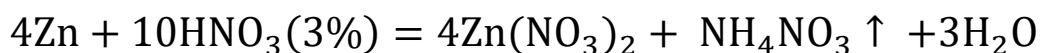
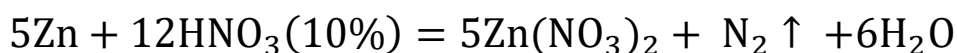
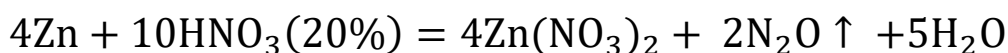
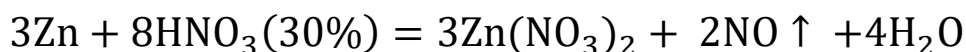
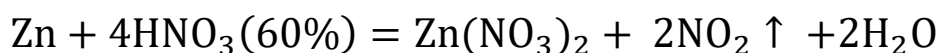
Благородные металлы (Pt, Au) азотная кислота не окисляет.

Например, как кислота-окислитель HNO_3 взаимодействует:

а) с металлами, стоящими в ряду напряжений правее водорода:



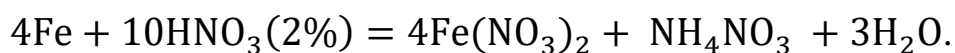
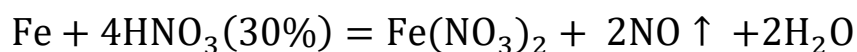
б) с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода:



Единственная общая закономерность при взаимодействии азотной кислоты с металлами: чем более разбавлена кислота и чем активнее металл, тем глубже восстанавливается азот.

С увеличением концентрации кислоты $\leftarrow \text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$ увеличивается активность металла.

С разбавленной азотной кислотой взаимодействует железо, причем в зависимости от концентрации кислоты образуются различные продукты восстановления азота:



Концентрированная серная кислота обладает сильными окислительными свойствами и отличается по химическим свойствам от разбавленной. Она окисляет металлы, расположенные в электрохимическом ряду

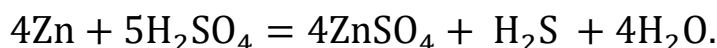
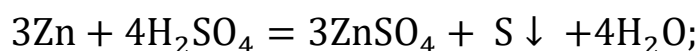
напряжения до и после водорода, за исключением Au, Pt. Холодная концентрированная серная кислота пассивирует Al, Fe; при нагревании пассивирующие пленки растворяются и взаимодействие с кислотой протекает интенсивно.

В результате взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами образуются сульфат металла, вода и один из продуктов восстановления серы (VI): SO₂, S, H₂S. Степень окисления серы в продуктах восстановления зависит от активности металла и концентрации кислоты.

Медь – менее активный металл, при взаимодействии с концентрированной серной кислотой восстанавливает ее до сернистого газа:



Цинк, как активный металл, может образовывать с концентрированной серной кислотой сернистый газ, элементарную серу, и даже сероводород:



Определение значений электродных потенциалов в нестандартных условиях.

Пример 3. Чему равен электродный потенциал Cd-электрода, погруженного в раствор CdSO₄ с концентрацией соли 0,01 моль·дм⁻³?

Решение. Потенциалобразующая реакция: $\text{Cd}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$. Из таблицы стандартных электродных потенциалов (см. прил.1) следует:

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 = -0,403 \text{ В. Согласно уравнению (5),}$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 + \frac{0,591}{n} \lg C_{\text{Cd}^{2+}} = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,462 \text{ В.}$$

2.3. Индивидуальные задания

Задание 1. Рассмотрите возможность (невозможность) протекания реакций окисления металлов в растворах солей с концентрацией 1 моль·дм⁻³ (табл. 4). Напишите электронные уравнения.

Таблица 4

Варианты контрольного задания

Вариант	Задание	Вариант	Задание
1	$Mn + FeCl_2 \rightarrow; Bi + AlJ_3 \rightarrow$	14	$Fe + CuSO_4 \rightarrow; Zn + AlCl_3 \rightarrow$
2	$Ni + CdCl_2 \rightarrow; Co + Pb(NO_3)_2 \rightarrow$	15	$Zn + FeSO_4 \rightarrow; Co + CrCl_3 \rightarrow$
3	$Sn + CuSO_4 \rightarrow; Li + AlCl_3 \rightarrow$	16	$Mg + MnCl_2 \rightarrow; Cu + CrCl_3 \rightarrow$
4	$Mn + FeSO_4 \rightarrow; Ag + AlF_3 \rightarrow$	17	$Zn + CuSO_4 \rightarrow; Ni + AlCl_3 \rightarrow$
5	$Mg + CuSO_4 \rightarrow; Cd + CrCl_3 \rightarrow$	18	$Fe + HgCl_2 \rightarrow; Cr + Mn(NO_3)_2 \rightarrow$
6	$Sn + HgSO_4 \rightarrow; Pb + CdSO_4 \rightarrow$	19	$Cd + HgSO_4 \rightarrow; Ag + AlCl_3 \rightarrow$
7	$Fe + CaSO_4 \rightarrow; Hg + NaCl \rightarrow$	20	$Cu + AgNO_3 \rightarrow; Al + MgCl_2 \rightarrow$
8	$Cu + FeSO_4 \rightarrow; Al + CuCl_2 \rightarrow$	21	$Mg + ZnSO_4 \rightarrow; Cu + CdSO_4 \rightarrow$
9	$Hg + CuBr_2 \rightarrow; Ca + MnCl_2 \rightarrow$	22	$Ni + CuCl_2 \rightarrow; Co + HgCl_2 \rightarrow$
10	$Sn + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow; Zn + CrCl_3 \rightarrow$	23	$Mo + AgNO_3 \rightarrow; Zn + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow$
11	$Fe + MgSO_4 \rightarrow; Al + FeCl_3 \rightarrow$	24	$Cu + FeCl_3 \rightarrow; Cr + FeCl_3 \rightarrow$
12	$Bi + CaSO_4 \rightarrow; Cr + AgCl \rightarrow$	25	$Al + SrCl_3 \rightarrow; Ag + BiCl_3 \rightarrow$
13	$Fe + MnSO_4 \rightarrow; Mn + FeCl_2 \rightarrow$	26	$Ni + Cu(NO_3)_2 \rightarrow; Cu + ZnSO_4 \rightarrow$

Задание 2.

а) Определите, какой из перечисленных металлов способен взаимодействовать с раствором соляной кислоты? В каком случае реакция будет протекать более интенсивно? Ответ поясните (табл.5).

б) Составьте уравнения реакций взаимодействия металла (А) с кислотами окислителями: HNO_3 (кон.), HNO_3 (разб.), H_2SO_4 (кон.) в соответствии с табл. 5.

Таблица 5

Варианты контрольного задания

Вариант	Задание	Металл (А)	Вариант	Задание	Металл (А)
1	Al, Fe, Cu, Na	Fe	14	Cu, Ni, Fe, Mg	Ni
2	Cd, Ni, Cr, Pt	Cr	15	Li, Mg, Hg, Co	Li
3	Mo, Ca, Al, Au	Au	16	Mo, Pb, Cu, Li	Mo
4	Cr, Pb, Cu, Li	Cu	17	Mg, Be, Cu, Al	Be
5	Al, Zn, Fe, Ag	Ag	18	Cd, Ni, Fe, Ca	Ca
6	Cu, Sn, Fe, K	Sn	19	Hg, Bi, Sn, Al	Bi
7	Ca, Sn, Zn, Mg	Mg	20	Mn, Sn, Co, Pt	Pt
8	Na, Co, Cr, Hg	Hg	21	Al, Mn, Fe, Cu	Fe

Вариант	Задание	Металл (А)	Вариант	Задание	Металл (А)
9	<i>Mn, Ni, Pb, Au</i>	<i>Mn</i>	22	<i>Cr, K, Pb, Zn</i>	<i>Zn</i>
10	<i>Pb, Ca, Fe, Sn</i>	<i>Pb</i>	23	<i>Al, K, Cu, Mn</i>	<i>K</i>
11	<i>Ag, Zn, Fe, Mg</i>	<i>Zn</i>	24	<i>Ba, Sn, Zn, Pt</i>	<i>Ba</i>
12	<i>Fe, Na, Sn, Ag</i>	<i>Sn</i>	25	<i>Ti, Mg, Pb, Ag</i>	<i>Ti</i>
13	<i>K, Cu, Co, Al</i>	<i>Al</i>	26	<i>Cu, Cr, Fe, Mn</i>	<i>Cr</i>

Задание 3. Определите тип электрода, укажите электродную (токообразующую) реакцию и чему равен потенциал данного электрода при следующих условиях (табл. 6).

Таблица 6

Варианты контрольного задания 3

Вариант	Схема электрода	Условия	Вариант	Схема электрода	Условия
1	Pt H ₂ 2H ⁺	$\bar{P}_{H_2} = 1, pH = 2$	14	Ni Ni ²⁺	$C_{Ni^{2+}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ T = 323 К
2	Cu Cu ²⁺	$C_{Cu^{2+}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ T = 298 К	15	Fe Fe ²⁺	$C_{Fe^{2+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ T = 275 К
3	Pt H ₂ 2H ⁺	$\bar{P}_{H_2} = 2,$ $pH = 4$ T = 298 К	16	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt,	$C_{Fe^{2+}} = 1 \text{ моль/дм}^3,$ $C_{Fe^{3+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ T = 298 К
4	Se Se ²⁻	$C_{Se^{2-}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ T = 298 К	17	O ₂ , Pt OH ⁻	$pH = 3, \bar{P}_{O_2} = 2$
5	Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	$C_{Cr^{2+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3,$ $C_{Cr^{3+}} = 1 \text{ моль/дм}^3$ T = 298 К	18	Pt H ₂ 2H ⁺	$\bar{P}_{H_2} = 1, pH = 3$ T = 298 К,
6	Pt H ₂ 2H ⁺	$\bar{P}_{H_2} = 3, pH = 2$ T = 298 К,	19	Se Se ²⁻	$C_{Se^{2-}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3,$ T = 298 К
7	O ₂ , Pt OH ⁻	$pH = 5, \bar{P}_{O_2} = 2,$ T = 298 К	20	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	$C_{Fe^{2+}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3,$ $C_{Fe^{3+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ T = 303 К

Вариант	Схема электрода	Условия	Вариант	Схема электрода	Условия
8	Zn Zn ²⁺	$C_{Zn^{2+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, T = 298 К	21	Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	$C_{Cr^{2+}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, $C_{Cr^{3+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, T = 303 К
9	Pt H ₂ 2H ⁺	$\bar{P}_{H_2} = 1$, pH = 5, T = 298 К,	22	Mg Mg ²⁺	$C_{Mg^{2+}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$, T = 303 К
10	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	$C_{Fe^{2+}} = 0,0001 \text{ моль/дм}^3$, $C_{Fe^{3+}} = 1 \text{ моль/дм}^3$, T = 298 К	23	Al Al ³⁺	$C_{Al^{3+}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$, T = 298 К
11	O ₂ , Pt OH ⁻	pH = 2, $\bar{P}_{O_2} = 1 \text{ атм}$	24	Zn Zn ²⁺	$C_{Zn^{2+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, T = 323 К
12	Fe Fe ²⁺	$C_{Fe^{2+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, T = 303 К	25	Se Se ²⁻	$C_{Se^{2-}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$, T = 303 К
13	Pt H ₂ 2H ⁺	$\bar{P}_{H_2} = 2$, pH = 4, T = 298 К	26	O ₂ , Pt OH ⁻	pH = 4, $\bar{P}_{O_2} = 3$

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию, называются гальваническим элементом.

Гальванический элемент состоит из двух электродов (металлические пластинки), погруженных в раствор или в растворы электролитов. В гальваническом элементе энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую при замыкании внешней электрической цепи на омическое сопротивление. В результате протекания двух электродных реакций – электроокислительной (анодной), с высвобождением электронов, и электровосстановительной (катодной), с принятием электронов возникает ток.

Примером простейшей электрохимической системы может служить медно-цинковый элемент *Даниэля-Якоби*. Элемент записывается так:



В этом элементе электрическая энергия складывается из окислительного процесса на цинковой пластинке: $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ и восстановительного процесса на медной: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$. Суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, при помощи которой можно получить электрическую энергию, называется *токообразующей* реакцией (ТОР): $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$.

Схема гальванического элемента

(-) **Электрод** | **электролит 1** || **электролит 2** | **Электрод (+)**, электрод, на котором протекает процесс окисления материала электрода, имеет знак (-), а электрод, на котором протекает процесс восстановления ионов из среды, имеет знак (+). Вертикальная черта означает границу раздела фаз, двойная вертикальная черта – диафрагма, пористая перегородка или электролитический ключ.

Окислительно-восстановительная реакция, которая лежит в основе работы гальванического элемента, протекает в направлении, в котором разность равновесных потенциалов положительного и отрицательного электродов элемента имеет положительное значение, а энергия Гиббса: $\Delta G < 0$.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой элемента эдс ($E_{\mathcal{E}}$).

Связь между химической и электрической энергиями осуществляется уравнением

$$\Delta G = - n F E_{\mathcal{E}} . \quad (16)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса (ΔG) можно рассчитать $E_{\mathcal{E}}$ и, наоборот, зная значение эдс, можно определить энергию Гиббса.

3.1. Классификация гальванических элементов

Приборы, в которых на основе протекающих в них реакций окисления и восстановления получают электрический ток, называются гальваническими элементами, или химическими источниками тока (ХИТ). Существуют несколько подходов к классификации ХИТ.

По возможности или невозможности повторного использования химические источники тока делятся:

- на *гальванические элементы (первичные ХИТ)*, которые из-за необ-

ратимости протекающих в них реакций невозможно перезарядить;

- *аккумуляторы (вторичные ХИТ)* – перезаряжаемые гальванические элементы, которые с помощью внешнего источника тока (зарядного устройства) можно перезарядить;

- *топливные элементы (электрохимические генераторы)* – устройства, подобные гальваническому элементу, но отличающиеся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне, а продукты реакций удаляются из него, что позволяет ему функционировать непрерывно.

Следует заметить, что деление элементов на гальванические и аккумуляторы до некоторой степени условное, так как некоторые гальванические элементы, например щелочные батарейки, поддаются подзарядке, но эффективность этого процесса крайне низка.

По типу используемого электролита химические источники тока делятся:

- на *кислотные* (например, свинцово-кислотный аккумулятор);
- *щелочные* (например ртутно-цинковый элемент, ртутно-кадмиевый элемент, никель-железный аккумулятор, никель-кадмиевый аккумулятор);
- *солевые* (например, марганцево-магниевый элемент, цинк-хлорный аккумулятор).

3.1.1. Первичные источники энергии (гальванические элементы)

Основным признаком первичных (*необратимых*) гальванических элементов является электрохимическая необратимость, связанная с необратимостью электрохимической реакции на одном или обоих электродах. Поэтому первичные элементы предназначены для одноразового непрерывного или прерывистого разряда.

Примером необратимого гальванического элемента может служить элемент *Вольта*: $(-) \text{Zn} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Cu} (+)$.

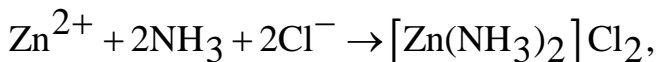
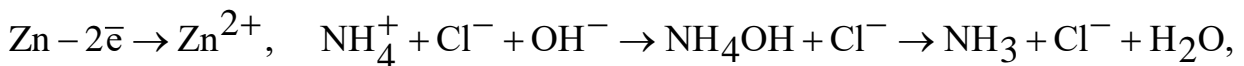
Окислительная реакция: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$,

восстановительная реакция: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$,

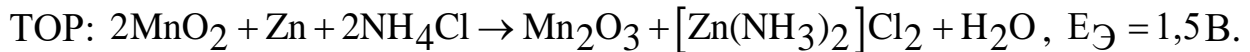
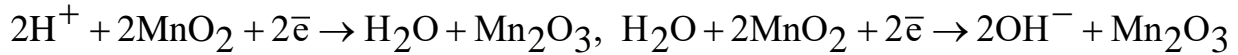
ТОР: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$.

Другой, наиболее распространенный тип элементов – это элемент *Лекланше*: $(-) \text{Zn} / 20\% \text{-й раствор } \text{NH}_4\text{Cl} / \text{MnO}_2, \text{C} (+)$.

На отрицательном электроде идут реакции:



а на положительном электроде:



Элементы Лекланше изготавливаются в больших количествах и служат источниками тока карманных фонариков, транзисторных приемников и т. д. Более совершенными являются выпускаемые промышленностью видоизмененные элементы, это так называемые сухие элементы.

3.1.2. Вторичные источники энергии (аккумуляторы)

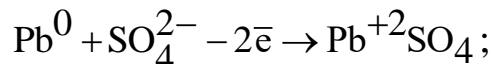
Аккумуляторы иначе называются вторичными элементами или вторичными источниками энергии. Они отличаются от гальванических элементов тем, что после изготовления их необходимо зарядить. Аккумуляторы относятся к *обратимым* гальваническим элементам многократного действия. При пропускании через них электрического тока (зарядка) они накапливают химическую энергию, которую отдают при работе (разрядке) в виде электрической энергии. Наиболее распространены два вида аккумуляторов: кислотные (свинцовый) и щелочные (цинковые, никель-кадмиевые и т. д.).

Свинцовый аккумулятор схематично можно изобразить так:

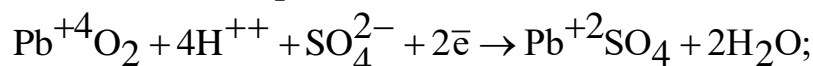


Представим следующие виды реакций:

- на отрицательном электроде:



- на положительном электроде:



- ТОР: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{заряд}]{\text{разряд}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}, \quad E_{\text{Э}} = 2,04 \text{ В}.$

При разрядке протекает обратная реакция, и электроды меняют свои функции: катод становится анодом, а анод – катодом. ЭДС свинцового ак-

кумулятора зависит от отношения активностей кислоты и воды:

$$E_{\text{Э}} = 2,041 + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 2,041 + 0,0591 \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4}.$$

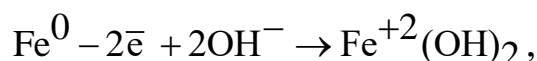
В процессе работы аккумулятора концентрация кислоты падает, следовательно, падает и эдс. Когда эдс достигает 1,85 В, то аккумулятор считается разрядившимся. При более низкой эдс пластины покрываются толстым слоем PbSO_4 и аккумулятор разряжается необратимо.

Щелочные аккумуляторы по сравнению с кислотными обладают рядом преимуществ. Они не боятся короткого замыкания, их можно заряжать и разряжать большим током, они могут долгое время оставаться незаряженными, кроме того, они обладают высокой механической прочностью.

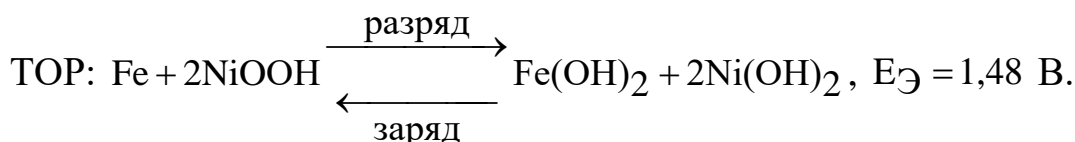
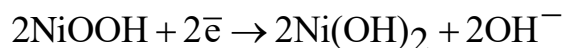
Железо-никелевый аккумулятор схематично можно изобразить так:



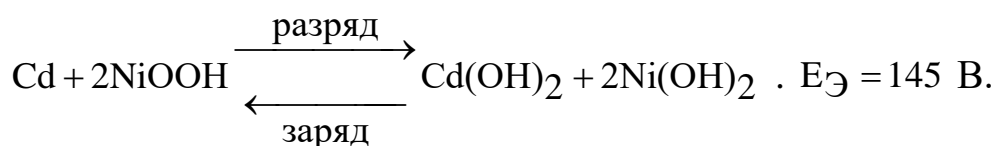
На отрицательном электроде идет реакция:



а на положительном электроде:



Аналогично работает *кадмий-никелевый* аккумулятор, которые были разработаны для питания малогабаритной переносной аппаратуры на транзисторах, потребляющей малые токи:



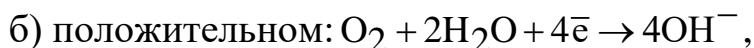
3.1.3. Топливные элементы

Топливные элементы имеют особенности первичных элементов, в них используют необратимые электрохимические системы, которые подвергаются непрерывному или прерывному разряду, но из-за специфического устройства и принципа работы их выделяют в отдельную группу гальванических элементов. В отличие от первичных элементов в них окислитель и восстановитель в процессе работы подаются извне к электродам, кото-

рые не расходуются. В топливных элементах процесс окисления некоторых видов топлив используется для непосредственного получения электрической энергии. В качестве топлива могут использоваться жидкие или газообразные восстановители (водород, гидразин, метанол, углеводороды) и окислители (кислород и пероксид углерода). Основным преимуществом является возможность достижения высоких значений КПД использования топлив.

Щелочной *водородно-кислородный топливный элемент* схематично можно изобразить так: $(-) M_1, H_2/KOH/O_2, M_2 (+)$, где M_1, M_2 – проводники первого рода, в основном серебро, металлы платиновой группы, играющие роль катализаторов электродных процессов и токоотводов.

На электродах идет следующая реакция:

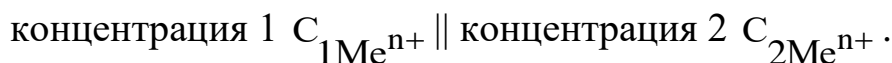
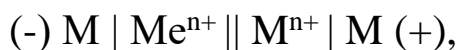


Указанные элементы применяются на космических кораблях, они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой, которая является продуктом реакции горения.

Батарея топливных элементов с устройствами для подвода топлива и окислителя, вывода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры называется *электрохимическим генератором*.

3.1.4. Концентрационные гальванические элементы

Гальванический элемент, полученный путем погружения двух одинаковых электродов в один и тот же электролит разной концентрации, называется *концентрационным*. Схема концентрационного элемента имеет вид:



Если концентрация ионов $C_{1Me^{n+}} > C_{2Me^{n+}}$, тогда ЭДС такого элемента:

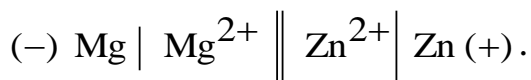
$$E_{\text{Э}} = \frac{0,059}{n} \lg C_{1Me^{n+}} - \lg C_{2Me^{n+}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{1Me^{n+}}}{C_{2Me^{n+}}}.$$

Электродвижущая сила таких элементов очень мала. Концентрационные элементы используются при определении рН и концентраций трудно-растворимых солей.

3.2. Примеры решения задач

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами является магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с концентрацией 1 моль·дм⁻³. Определите, какой металл является отрицательным и какой положительным электродом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, вычислите максимальную разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента.

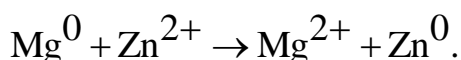
Решение. Магний имеет меньший потенциал: -2,37 В и является отрицательным электродом, цинк, потенциал которого -0,76 В, является положительным электродом. Схема данного гальванического элемента:



Процессы, протекающие на электродах, следующие:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которое лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, если сложить электронные уравнения электродных процессов:



Чтобы определить эдс гальванического элемента $E_{\mathcal{E}}$ из потенциала положительного электрода, следует вычесть потенциал отрицательного электрода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль·дм⁻³, то эдс есть разность стандартных потенциалов двух электродов:

$$E_{\mathcal{E}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -0,76 - (-2,37) = 1,61 \text{ В}.$$

Пример 2. Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых медь является положительным электродом, а в другом отрицательным. Напишите для каждого элемента уравнения реакций.

Решение. Отрицательным электродом является всегда более активный металл, а положительным электродом – менее активный. Из электрохимического ряда напряжения металлов выбираем соответствующие металлы:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}; E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}.$$

В качестве ионного проводника выберем растворы солей и раствор соляной кислоты.

Схема первого гальванического элемента, где медь – положительный электрод: $(-) \text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag} (+)$.

Процессы, протекающие на электродах: на (-): $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
на (+): $2\text{Ag}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Ag}^0$.

Уравнение ТОР, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента: $\text{Cu}^0 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}^0$.

Схема второго гальванического элемента, где медь – отрицательный электрод: $(-) \text{Zn} \mid \text{HCl} \mid \text{Cu} (+)$.

Процессы, протекающие на электродах:

на (-): $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;
на (+): $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$.

Уравнение ТОР, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента: $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2^0$.

Пример 3. Составьте схемы гальванических элемента, в основе которых лежит реакция, протекающая по уравнению: $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения окислительного и восстановительного процессов. Вычислите энергию Гиббса, если концентрация ионов никеля в растворе $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а свинца – $0,0001 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Решение. Из уравнения реакции $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ определяем, что никель окисляется: $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, а свинец восстанавливается: $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$, следовательно, никель будет отрицательным электродом, свинец – положительным.

Запишем схему этого гальванического элемента: $(-) \text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb} (+)$.

Для нахождения энергии Гиббса воспользуемся формулой (16).

Чтобы определить E_{Σ} , найдем значения электродных потенциалов по формуле (5):

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ni}^{2+}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,309 \text{ В};$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Pb}^{2+}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,244 \text{ В};$$

$$E_{\ominus} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,244 - (-0,309) = 0,065 \text{ В};$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 0,065 = -12545 \text{ кДж/моль}.$$

3.3. Индивидуальные задания

Задание 1. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами является пластинки А и В (табл. 7), опущенные в растворы их ионов, в которых концентрация ионов: А – 0,1 моль·дм⁻³, В – 0,01 моль·дм⁻³. Определите, какой металл является положительным электродом, а какой отрицательным? Напишите уравнение токообразующей реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, вычислите его максимальную разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, и энергию Гиббса.

Таблица 7

Варианты контрольного задания 1

Вариант	А	В	Вариант	А	В	Вариант	А	В
1	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	9	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	17	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>
2	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	10	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	18	<i>Au</i>	<i>Mg</i>
3	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	1	<i>Cu</i>	<i>Au</i>	19	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>
4	<i>Fe</i>	<i>Ag</i>	12	<i>Al</i>	<i>Pb</i>	20	<i>Fe</i>	<i>Ag</i>
5	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	13	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	21	<i>Sn</i>	<i>Mn</i>
6	<i>Mg</i>	<i>Sn</i>	14	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	22	<i>Ni</i>	<i>Al</i>
7	<i>Ni</i>	<i>Al</i>	15	<i>Sn</i>	<i>Ag</i>	23	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>
8	<i>Zn</i>	<i>Ag</i>	16	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	24	<i>Mg</i>	<i>Ag</i>

Задание 2. Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых металл А (см. табл. 7) является положительным электродом, а в другом – отрицательным. Напишите для каждого элемента уравнения токообразующей реакции.

Задание 3. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит токообразующая реакция, протекающая по уравнению табл. 8. Напишите уравнения электродных процессов.

Варианты контрольного задания 3

Вариант	Уравнение	Вариант	Уравнение
1	$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$	13	$Ni + Pb^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Pb$
2	$2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$	14	$Co + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + H_2$
3	$Mg + Mg^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Mg$	15	$Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$
4	$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2$	16	$Mg + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu$
5	$Zn + Sn^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Sn$	17	$2Cd + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Cd(OH)_2$
6	$2Cr + 6H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3H_2$	18	$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$
7	$2Zn + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Zn(OH)_2$	19	$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$
8	$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2$	20	$Zn + Zn^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn$
9	$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$	21	$2Mg + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Mg(OH)_2$
10	$Mg + Cl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$	22	$Mg + 2H^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + H_2$
11	$Ca + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ca(OH)_2$	23	$Cr + 3Ag^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3Ag$
12	$Ni + Ni^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Ni$	24	$Ca + 2H^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + H_2$

Задание 4. Ответьте на контрольные вопросы, представленные в табличной форме (табл. 9).

Таблица 9

Вариант	Условие
1	Каковы особенности строения границы раздела двух фаз при наличии в системе ионов и других заряженных частиц?
2	Каковы причины, обуславливающие возникновение скачка потенциала на границе фаз?
3	Какое устройство называется гальваническим элементом?
4	Что называется электродвижущей силой элемента? Может ли эдс быть величиной отрицательной?
5	Что такое стандартный водородный электрод?
6	Что означает термин «электродный потенциал»?
7	Может ли металл, опущенный в раствор соли, приобрести положительный заряд? Ответ пояснить.
8	Как изменяется электродный потенциал электрода, обратимого относительно катиона, с ростом концентрации?
9	Что означает термин «стандартный электродный потенциал»?
10	Как схематично изображается гальванический элемент?

Вариант	Условие
11	Какие электроды обратимы по аниону?
12	Как классифицируют электроды?
13	Как работает концентрационный гальванический элемент?
14	Какие процессы протекают в гальванических элементах? В чем состоит их особенность?
15	Каково практическое применение гальванических элементов?
16	В чем отличие электродов I рода от электродов II рода?
17	Что такое редокси электроды?
18	Как можно определить электродный потенциал металла?
19	Как можно увеличить значение величины потенциала водородного электрода?
20	Как устроены газовые электроды? Приведите пример.
21	От чего зависит величина электродного потенциала металла?
22	Как работают газовые электроды?
23	Как можно увеличить эдс гальванического элемента?
24	Какие ионы являются потенциалопределяющими в хлорсеребряном электроде?

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется процесс разложения расплавов или растворов электролитов под действием постоянного электрического тока. *Электролизер* (электролитическая ячейка для электролиза) содержит раствор или расплав электролита, в который погружены два электрода. Окислительно-восстановительные реакции в электролизере, связанные с отдачей или присоединением электронов, происходят на электродах. Электрод, на котором протекает процесс восстановления (*катод*) в электролизере подключен к отрицательному полюсу, а электрод, на котором протекает процесс окисления (*анод*), – к положительному полюсу внешнего источника тока. Электроны с анода уходят во внешнюю цепь.

В зависимости от природы анода источником этих электронов является или сам анод, который в этом случае является **растворимым**, или анионы из раствора или расплава; в этом случае анод называется **нерастворимым**.

Прохождение электрического тока через ячейку вызывает изменение потенциалов электродов. Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении тока через этот электрод называется **поляризацией**.

Величину поляризации (ΔE) определяют по разности между потенциалом при прохождении тока (E_i) и равновесным потенциалом (E_p):

$$\Delta E = E_i - E_p.$$

Поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, поэтому различают *катодную* (ΔE_K) и *анодную* (ΔE_A) поляризацию. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а анодной поляризации потенциал анода – более положительным.

Напряжение электролизера складывается из разности равновесных потенциалов эдс ($E_{\mathcal{E}}$), поляризации анода и катода ($\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_A$) и омического падения напряжения в проводниках первого и второго рода ($I(r_1 + r_2)$):

$$U = E_{\mathcal{E}} + \Delta E + I(r_1 + r_2).$$

Увеличение напряжения по сравнению с эдс приводит к перерасходу электрической энергии в отличие от энергии, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики.

Электродные процессы при электролизе зависят от природы электролита, и от того, находится ли электролит в виде расплава или используется его раствор, и от материала электродов.

4.1. Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства. В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях. Также электролизом получают кислород, хлор и другие газы.

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. В этих процессах используют нерастворимые аноды. Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций, а также сплавы некоторых металлов.

Электролиз используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, золота, серебра, свинца, олова и др. При рафинировании анодом служит очищаемый металл.

Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы, для защиты от коррозии и придания поверхности декоративного вида. При этом катодом служит обрабатываемое изделие, анодом – или металл покрытия, или нерастворимый электрод.

Электрохимическое полирование – это анодная обработка металла для создания ровной поверхности. Изделие, имеющее микронеровности на поверхности, является анодом электролизера, катодом служит металл, который не растворим в растворе электролита.

Метод электролиза находит широкое применение в ремонтно-восстановительных работах многих отраслей промышленности.

4.2. Электролиз расплава

Рассмотрим электролиз расплава хлористого натрия. При высоких температурах кристаллическая решетка соли разрушается и образуется расплав, в котором ионы могут свободно перемещаться. Если в расплавленную соль погрузить два графитовых электрода и подключить к полюсам источник тока, то катионы Na^+ будут перемещаться к катоду, а анионы Cl^- – к аноду.

На катоде катионы Na^+ присоединяют к себе электроны (восстанавливаются), образуя металлический натрий: $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$.

Анод выступает по отношению к анионам хлора как окислитель, т. е. он отбирает у них электроны: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$.

Уравнение электролиза: $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

4.3. Электролиз раствора

При электролизе растворов руководствуются следующими правилами.

Процессы на катоде зависят от активности катионов металла, так как идет реакция восстановления, то реагируют наиболее сильные окислители (с наиболее положительным потенциалом), а именно.

Если в растворе катионы металлов, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят правее водорода Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Au^+ , то они восстанавливаются.

Если в растворе находятся катионы металлов, которые стоят левее водорода (от Li^+ до Al^{3+} включительно), то вместо них будут восстанавли-

ваться молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, а в кислой среде – ионы водорода $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$.

Если в растворе катионы металлов расположены между алюминием и водородом, то идет восстановление катионов металлов и воды.

Процессы на аноде

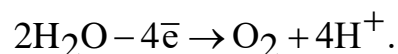
В этом случае надо учитывать, из какого материала сделаны электроды. **Нерастворимые** (инертные) электроды (графит, платина) не участвуют в анодном процессе вследствие высокого значения электродного потенциала, в то время как **растворимые** (активные) электроды участвуют в этом процессе, если потенциал металлического электрода имеет более отрицательное значение.

Нерастворимые (инертные) электроды. На аноде идет реакция окисления, поэтому в первую очередь должны реагировать сильные восстановители, а именно.

В первую очередь окисляются простые анионы (Cl^- , Br^- , I^- , S^-).

Затем вместо кислородосодержащих кислотных анионов

(CO_3^{3-} , NO_3^{3-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) на аноде окисляются молекулы воды:



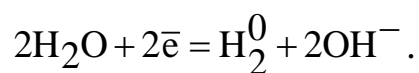
В последнюю очередь в щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- : $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Растворимые (активные электроды)

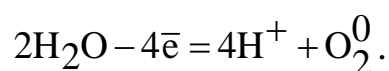
При использовании растворимых анодов (Cu , Zn , Ag , Ni) электроны отдают атомы металлов: $\text{Me}^0 - ne = \text{Me}^{n+}$, а образующиеся при этом катионы металлов Me^{n+} переходят в раствор.

Пример. Рассмотрим электролиз раствора хлористого натрия. В растворе хлористого натрия, кроме ионов Na^+ и Cl^- , имеются молекулы воды, которые могут участвовать в электродном процессе.

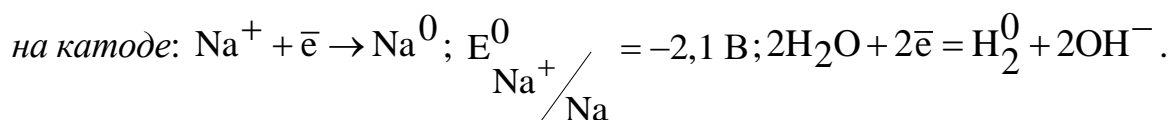
На катоде молекулы воды могут присоединять электроны:



На аноде молекулы воды могут отдавать электроны:



Итак, при электролизе раствора NaCl могут протекать следующие процессы:

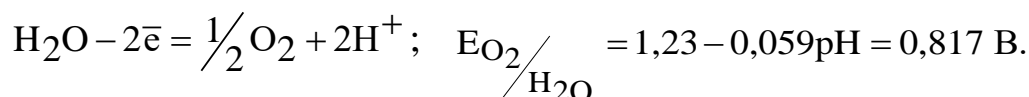


Поскольку раствор NaCl имеет $\text{pH} = 7$, т. е. $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, то электродный потенциал для процесса восстановления ионов водорода будет отличаться от равновесного: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413\text{В}$.

В первую очередь осуществляется тот процесс, который требует минимальной затраты энергии.

Вода является более сильным окислителем и восстанавливается в первую очередь на *катоде*; при электролизе раствора NaCl протекает следующий процесс: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$ (с наиболее положительным потенциалом).

На аноде при электролизе раствора NaCl могут протекать следующие процессы: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$; $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36\text{ В}$;



По соотношению потенциалов видно, что ионы хлора являются более сильными восстановителями, следовательно, они будут окисляться в первую очередь.

Суммарный процесс электролиза раствора хлористого натрия выглядит так: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{элек-з}} \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$.

4.4. Расчеты при электролизе

Соотношения между количеством электричества q , прошедшим через электролит, и массой вещества, выделившегося при этом на электродах, выражают законы Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , выделившаяся на электродах, пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит, т. е. $m = k \cdot Q$.

Второй закон Фарадея раскрывает физический смысл коэффициента пропорциональности k . Установлено, что если через раствор электролита проходит 1 фарадей электричества ($F = 96500\text{ Кл}$), то при этом выделяется электрохимический эквивалент вещества, равный отношению молярной массы эквивалента ($M_{\text{э}}$) к постоянной Фарадея:

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}. \quad (17)$$

Объединив оба выражения, получим расчетную формулу:

$$m = \frac{M_{\text{Э}} Q}{F}. \quad (18)$$

Часто задача формулируется таким образом, что приходится использовать закон Ома:

$$Q = I \tau, \quad (19)$$

где I – сила тока в амперах; τ – время в секундах.

При вычислении объемов выделившихся газов уравнение законов Фарадея имеет вид:

$$V = \frac{V_{\text{Э}} I \tau}{F} \quad (20)$$

где V – объем выделившегося газа, л; $V_{\text{Э}}$ – эквивалентный объем, л/моль.

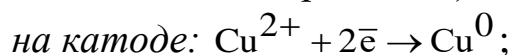
На основании законов Фарадея можно проводить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количество веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока

4.5. Примеры решения задач

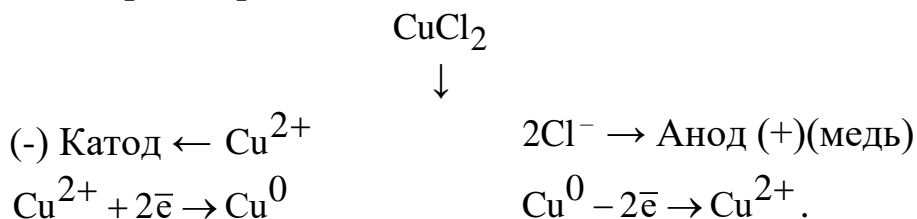
Пример 1. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора CuCl_2 , для электродов угольных и электродов медных?

Решение. В растворе существуют ионы: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ и молекулы воды. Ионы меди пойдут к катоду, хлора – к аноду. В случае инертных электродов будут протекать следующие реакции (см. правила для катодных и анодных процессов):



Если в нашем примере в растворе электролиза CuCl_2 в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде выделится медь, а на аноде, где происходят процессы окисления, вместо разрядки ионов хлора и выделения хлора будет протекать окисление анода (меди). В этом случае проис-

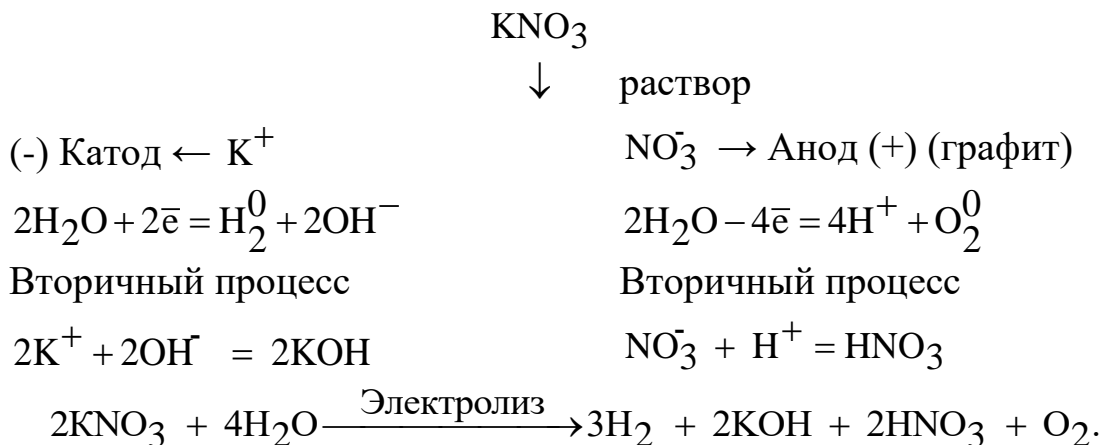
ходит растворение самого анода и ионы Cu^{2+} переходят в раствор. Электролиз CuCl_2 с растворимым анодом можно записать так:



Следовательно, электролиз растворов солей с растворимым анодом сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

Пример 2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора KNO_3 на угольных электродах.

Решение. При электролизе водного раствора (KNO_3) соли активного металла и кислородсодержащей кислоты – ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются. На катоде выделяется водород, а на аноде – кислород, и электролиз раствора нитрата калия сводится к электролитическому разложению воды:



Необходимо заметить, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как электролиты плавятся при очень высоких температурах.

Пример 3. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 часа при силе тока 4 А. Определите выход по току, если на катоде выделилось 4,5 г меди.

Решение. Согласно законам Фарадея [см. формулы (18, 19)],

$$m = \frac{M_{\text{Э}} I \tau}{F}, \quad (21)$$

где $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль.

Подставив значения в эту формулу, получим, г:

$$m = \frac{63,54 \cdot 4 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 4,74.$$

Величина выхода по току (V_i) показывает отношение количества фактически выделившегося вещества к теоретически возможному, %:

$$V_i = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор}}} 100; \quad (22)$$

$$V_i = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор}}} 100 = \frac{4,5}{4,75} 100 = 94,7.$$

Пример 4. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 ампер, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение. Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода. Так как 1 г-экв. водорода занимает при н. у. объем 11,2 л, то искомое количество электричества, К, можно определить по формулам (19), (20):

$$Q = \frac{F \cdot V}{V_{\text{Э}}} = \frac{96500 \cdot 5,6}{11,2} = 48250.$$

Далее определяем время прохождения тока:

$$Q = \frac{Q}{I} = \frac{48250}{10} = 4825.$$

Пример 4. При пропускании тока через раствор серебряной соли на катоде выделился за 10 мин 1 г серебра. Определите силу тока.

Решение. 1 г-экв. серебра равен 107,9 г. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти $96500 : 107,9 = 894$ Кулона. Отсюда сила тока:

$$I = \frac{894}{10 \cdot 60} \approx 1,5 \text{ А.}$$

4.6. Индивидуальные задания

Задание 1. Составьте электронные уравнения теоретически возможных процессов, происходящих при электролизе водного раствора вещества А, водного раствора вещества В, при условии, что электроды растворимые и нерастворимые (табл. 10).

Таблица 10

Варианты контрольного задания 1

Вариант	Раствор А	Раствор В	Электроды растворимые	Электроды нерастворимые
1	CrCl_3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	хромовые	угольные
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	FeF_2	железные	платиновые
3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	NiCl_2	никелевые	платиновые
4	KCl	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	–	угольные
5	AlJ_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	алюминиевые	угольные
6	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	ZnSO_4	–	угольные
7	CuSO_4	CuCl_2	медные	платиновые
8	NaF	NaNO_3	–	угольные
9	MgCl_2	MgSO_4	железные	угольные
10	CaSO_3	AgNO_3	–	платиновые
11	ZnCl_2	CuSO_4	цинковые	платиновые
12	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	BaCl_2	свинцовые	угольные
13	CuCl_2	AgNO_3	серебряные	угольные
14	K_2SO_4	FeCl_3	–	угольные
15	MgCl_2	Na_2SO_4	–	платиновые
16	CuJ_2	Na_2CO_3	–	угольные
17	MgS	MgSO_4	медные	угольные
18	$\text{Fe}(\text{NO}_2)_2$	FeBr_2	железные	платиновые
19	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	LiBr	–	угольные
20	Ag_2SiO_3	MgCl_2	серебряные	угольные
21	PbNO_3	KCl	–	угольные
22	ZnJ_2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	цинковые	платиновые
23	SnF_2	$\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$	–	платиновые
24	BaCl_2	MnSO_4	–	угольные
25	SnCl_2	SnSO_4	оловянные	угольные

Задание 2. Электролиз раствора А проводили при силе тока I А в течение t часов. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите теоретическую массу выделяющихся на электродах веществ при 100 % -ном выходе по току, используя табл. 11.

Таблица 11

Варианты контрольного задания 2

Вариант	Раствор А	Время τ ч	Сила тока I А	Вариант	Раствор А	Время τ ч	Сила тока I А
1	CaCl_2	2,5	2	14	CuCl_2	3	12
2	CuSO_4	0,6	5,6	15	AgNO_2	7,1	5
3	FeF_3	1,1	4	16	Na_2SO_4	8	3
4	AgNO_3	3,4	0,8	17	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	3,6	10
5	Na_2SO_4	2,6	2	18	RbCl	5,2	6
6	MgCl_2	5	7,5	19	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	9,5	4
7	ZnSO_4	10	0,8	20	CaBr_2	7,2	8
8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	8,1	5	21	BaS	12	1
9	BaCl_2	4,6	5,5	22	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6,0	9
10	MgSO_4	5,8	2	23	AgNO_2	7,0	2,5
11	KCl	9,0	1	24	Li_2S	2	11
12	CuCl_2	7,2	8,5	25	K_3PO_4	6,5	8
13	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	6,3	2	26	FeCl_2	4,0	9

5. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

5.1. Причина и механизмы коррозионных разрушений

Под коррозией (от лат. *corrodere* разъедание, разрушение) понимают самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате взаимодействия их с внешней средой.

Основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и сплавов в окружающей среде. Различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*.

Химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с окислителями в средах, не проводящих электрический ток. Механизм можно

представить одностадийным процессом окисления металла, т. е. это непосредственное взаимодействие металла с окислителями. Сущность процессов коррозии этого вида сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла к окислителю.

Различают газовую коррозию, протекающую в газах при высоких температурах и в отсутствие воды, и коррозию в жидкостях, не проводящих электрический ток – органические растворители, топливо, нефть и т. д.

Электрохимическая коррозия – разрушение металлов в средах с ионной проводимостью (растворы электролитов, влажный воздух, почва) представляет окислительно-восстановительный процесс. Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию, вызываемую внешним электрическим током.

Механизм взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах. Отличие состоит в том, что отсутствует внешняя цепь, т. е. процесс является короткозамкнутым. Возможность протекания коррозии определяет эдс элемента. Так, если $E_{\mathcal{E}} > 0$, то коррозия возможна.

Среди наиболее обычных окислителей для металлов следует выделить ионы водорода и кислорода. Окислительно-восстановительные потенциалы водородного электрода при $T = 298 \text{ K}$ описываются уравнением:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} - 0,0295\lg \bar{p}_{\text{H}_2}, \quad (23)$$

а кислородного электрода:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059\text{pH} + 0,0147\lg \bar{p}_{\text{O}_2}, \quad (24)$$

которые зависят от концентрации ионов водорода.

По коррозионной устойчивости в соответствии со значениями электродных потенциалов металлы можно подразделить на три группы (рис. 2).

1. Если потенциал металла (область 1) отрицательнее потенциала водородного электрода ($E_{\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}}^0 < E_{\text{H}_2^0/2\text{H}^+}^0$), то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, цинк и др.

2. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода:

$E_{\text{H}_2^0/2\text{H}^+}^0 < E_{\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}}^0 < E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$ (область 2), то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Потенциалы многих металлов лежат в области 2 (Cd, Ni, Sn и др.).

3. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода: $E_{\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}}^0 > E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$ (область 3), то металлы не окисляются ни кислородом, ни ионами водорода, т.е. коррозия металла невозможна. Например, потенциал золота (см. прил.1), во всей области рН положительнее потенциала кислородного электрода. Поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может.

Таким образом, при контакте металла с раствором электролита в атмосферных условиях большинство металлов может корродировать с поглощением кислорода и лишь некоторые металлы – с выделением водорода.

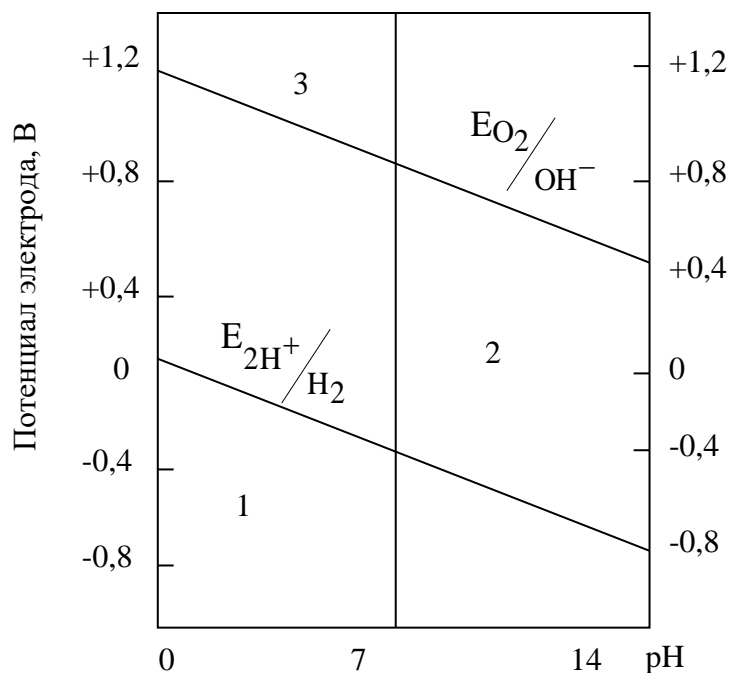


Рис. 2. Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН среды при $\bar{p}\text{H}_2 = 1$ (101 кПа) и $\bar{p}\text{O}_2 = 1$ (101 кПа) (диаграмма Пурбэ)

Металлы, применяемые в технике, всегда содержат примеси, которые ускоряют их коррозию, создавая на отдельных участках металла гальванические пары. При этом, как и в обычных гальванических элементах, разрушается более активный металл.

Образование гальванических пар может быть вызвано, помимо неоднородности металла или сплава, неоднородностью электролита или пере-

падом температур в различных слоях электролита, а также неравномерным доступом кислорода к поверхности металла и т.д.

Перечислим случаи возникновения коррозионных гальванических пар:

- *коррозия при контакте двух металлов (в результате соприкосновения разных металлов в присутствии электролита возникает электрохимическая коррозия);*
- *коррозия металла с токопроводящими неметаллическими примесями (если в металле имеются включения неметаллов, оксидов, нитридов или карбидов, то также протекает электрохимическая коррозия);*
- *разрушение металлов при неодинаковой аэрации (при неодинаковом доступе воздуха), по этой причине наблюдается ржавление проволочных тросов изнутри, а не снаружи;*
- *разрушение металлов при неодинаковой концентрации электролита (различные концентрации электролита могут вызвать коррозию, создавая гальваническую пару даже на одном металле);*
- *различный уровень механических напряжений в одной и той же детали.*

5.2. Способы защиты металлов от коррозии

Среди разнообразных методов защиты металлов от коррозии можно выделить следующие:

1) легирование металлов, т. е. введение в состав сплава компонентов, снижающих скорость коррозии металла, вследствие образования на поверхности прочных защитных пленок, устойчивых к влажной среде и растворам кислот. Для стали такими компонентами являются Cr, Al, Ni и др.;

2) нанесение защитных покрытий – неметаллических (к ним относятся лакокрасочные и полимерные покрытия, масла, смазки, оксидирование, фосфатирование и др.) и металлических. Металлические покрытия по характеру поведения в коррозионной среде делятся на катодные и анодные. *Катодное покрытие* – это защита металла (изделия) менее активным металлом (например, лужение, никелирование для железа). Такие покрытия защищают только механически, пока не нарушена целостность покрытия. При повреждении образуется гальванический элемент, в котором защищаемый элемент является анодом и разрушается. *Анодное покрытие* – это защита металла (изделия) более активным металлом (например, оцинкование для железа),

3) электрохимическая защита – катодная и протекторная защита. *При катодной защите* отрицательный полюс источника тока подключает-

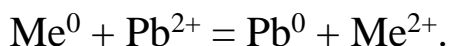
ся к защищаемому изделию, которое становится катодом и не разрушается, анодом служит вспомогательный электрод (обычно чугунный или стальной лом), подключаемый к положительному источнику тока. *Протекторная защита* состоит в том, что конструкцию соединяют с протектором – более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции (для железа и его сплавов это обычно Mg, Al, Zn и т. д.). В процессе коррозии протектор разрушается, предохраняя от разрушения конструкцию.

4) изменение свойств коррозионной среды – для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Его удаление достигают несколькими способами:

- термической деаэрацией (кипячением);
- восстановлением с помощью соответствующих восстановителей (сульфитов: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4$, гидразина и т.п.);
- установкой сталестружечных фильтров, которые взаимодействуют с O_2 .

Агрессивность среды можно уменьшить также снижением концентрации ионов H^+ (повышением pH): для этого в воду добавляют NaOH, Na_3PO_4 , NH_3 . При pH = 8,8 коррозия с водородной деполяризацией практически прекращается.

Для защиты от коррозии широко применяют *ингибиторы*. Это вещества, которые пассивируют поверхность металлов и препятствуют развитию коррозионных процессов. Ингибиторами могут быть как неорганические, так и органические вещества. Неорганические вещества применяются редко, главным образом при травлении металлов. Кислые растворы (H_2SO_4 , H_3PO_4) растворяют оксидную пленку на металле, а потом начинают растворять и сам металл. При добавлении соединений свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ он осаждается на металлической поверхности, обнаженной от оксидной пленки, и прекращает ее растворение:



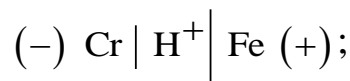
Для длительного хранения изделий применяют ингибиторы органического типа. Обычно это соединения, содержащие азот, серу и кислород. Например, диэтиламин, уротропин, формальдегид. Их применение находит широкое применение. Эти ингибиторы адсорбируются на активных участках металлов и пассивируют их.

5) рациональное конструирование – выбор материалов и их сочетание должны обеспечивать высокую коррозионную устойчивость, а форма узлов и деталей – доступность для быстрой очистки и смазки.

5.3. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Железо покрыто хромом. Определите, какое это покрытие: катодное или анодное? Распишите коррозионный процесс в кислой среде при нарушении целостности покрытия.

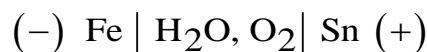
Решение. Железо менее активный металл ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), чем хром ($E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74 \text{ В}$), поэтому данное покрытие будет анодным. При нарушении целостности покрытия в кислой среде будут происходить следующие процессы:



- на аноде – окисление хрома: $2\text{Cr}^0 - 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+};$
- на катоде – восстановление ионов из среды: $6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 3\text{H}_2;$
- суммарная реакция: $2\text{Cr}^0 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2.$

Пример 2. Как протекает атмосферная коррозия луженого железа? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Железо более активный металл ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), чем олово ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$), поэтому данное покрытие будет катодным. При нарушении целостности покрытия в атмосфере будут происходить следующие процессы:



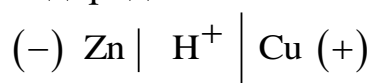
- на аноде – окисление железа $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+};$
- на катоде – восстановление: $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$
- суммарная реакция: $2\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- ;$
- продукты коррозии $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2.$

Пример 3. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Объясните, почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Медь не взаимодействует с растворами кислот, так как ее стандартный электродный потенциал ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$) больше, чем стандартный потенциал водородного электрода ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = +0,00 \text{ В}$), по-

этому медь по отношению к водороду является менее активным металлом и не может вытеснить водород из раствора кислот.

При контакте меди с цинком создается коррозионная гальваническая пара (контактная коррозия), что приводит к увеличению скорости коррозии и к бурному выделению водорода:



- на аноде: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+};$
- на катоде: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2;$
- суммарная реакция: $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2^0 .$

5.4. Индивидуальные задания

Задание. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов в соответствии с условиями вашего варианта (табл. 12).

Таблица 12

Варианты контрольного задания

Вариант	Условие
1	Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия?
2	В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащем растворенный кислород
3	Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия?
4	Если пластинку цинка опустить в разбавленную соляную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекратится. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение

Вариант	Условие
5	Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое? Рассмотрите коррозию технического железа во влажном воздухе и в кислой среде
6	Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить анодным и катодным покрытием железа
7	Железное изделие покрыли оловом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Объясните почему? Какие продукты коррозии образуются при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте?
8	Железное изделие покрыли цинком. Какое это покрытие – анодное или катодное? Объясните почему? Какие продукты коррозии образуются при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте?
9	Железное изделие покрыто свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Объясните почему? Какие продукты коррозии образуются при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте?
10	Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Объясните почему? Каков состав продуктов коррозии?
11	В обычных условиях во влажном воздухе оцинкованное железо при нарушении покрытия не ржавеет, но при температуре 70 °С оно покрывается ржавчиной. Чем это можно объяснить? Как протекает коррозия оцинкованного железа в первом и во втором случаях?
12	Если пластинку из чистого железа опустить в соляную кислоту, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется?
13	Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут протекать на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

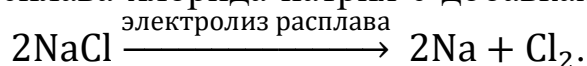
Вариант	Условие
14	Как влияет рН среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Как протекает атмосферная коррозия этих металлов?
15	К какому типу покрытий относится олово на стали и на меди? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии луженой стали и луженой меди?
16	Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Каков состав продуктов коррозии?
17	Две железные пластинки, частично покрытые одна цинком, а другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии?
18	Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия?
19	Чем процесс коррозии хромированной стальной детали будет отличаться от процесса коррозии никелированной? Почему?
20	В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород
21	Чем процессы химической коррозии отличаются от процессов электрохимической коррозии? Приведите примеры
22	Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем хрома, если покрытие нарушено? Каков состав продуктов коррозии?
23	Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Как будет протекать атмосферная коррозия при нарушении целостности этих покрытий
24	В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка протекает интенсивнее? Почему?
25	В чем суть катодной защиты стальных труб от коррозии?

6. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

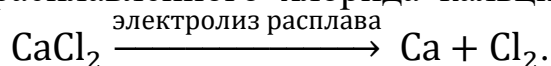
6.1. Общие способы получения металлов

Электрометаллургия – это получение металлов электролизом расплавов (для активных металлов) или раствором их солей.

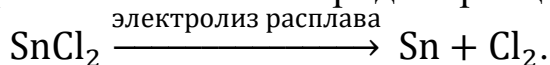
Натрий получают электролизом расплава хлорида натрия с добавками хлорида кальция:



Кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция с добавками фторида кальция:

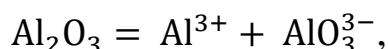


Стронций получают электролизом расплавленного хлорида стронция с добавками хлорида калия при 800°C:

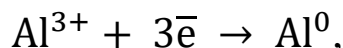


Металлический алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_2AlF_6 при 960–970 °C. Процесс электролиза проводят в аппаратах, катодом в которых является подина ванны, а анодом – предварительно обожженные угольные блоки или самообжигающиеся электроды, погруженные в расплавленный электролит. Электролиз Al_2O_3 можно представить следующей схемой:

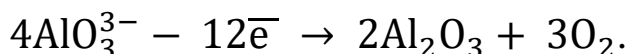
– в расплаве оксид алюминия диссоциирует:



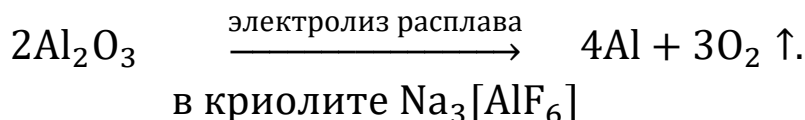
– на катоде восстанавливаются ионы Al^{3+} :



– на аноде окисляются ионы AlO_3^{3-} :

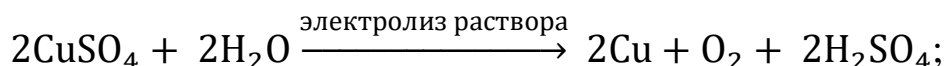


Суммарное уравнение процесса:

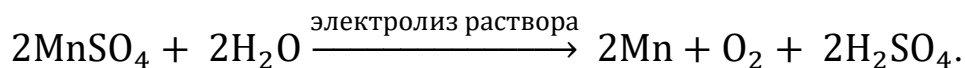


Жидкий алюминий собирается на дне электролизера.

Чистую медь получают электролизом раствора, на катоде выделяется медь, на аноде – кислород:



Марганец получают электролизом водного раствора сульфата марганца, на катоде выделяется марганец:

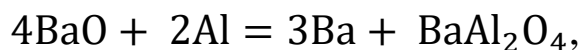


Основную массу марганца получают в виде ферромарганца при восстановлении смеси железных и марганцевых руд углем в электрических печах.

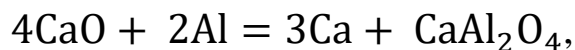
Чистое железо получают электролизом водных растворов или расплавов солей железа.

Пирометаллургия – это восстановление металлов из руд с помощью восстановителей (C, CO₂, H₂, Al и т. д.) при высокой температуре.

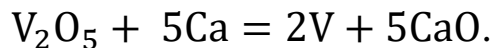
Барий в основном получают методом *алюмотермии*:



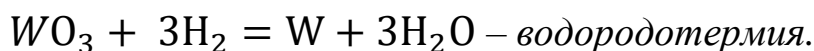
кальций получают алюмотермическим восстановлением оксида:



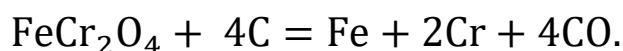
ванадий получают методом *металлотермии*:



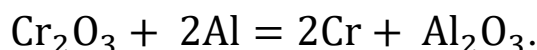
Для получения *молибдена* и *вольфрама* их руды (MoS₂, CaWO₄) подвергают обжигу и получившиеся в результате обжига высшие оксиды восстанавливают в токе сухого водорода до металлов:



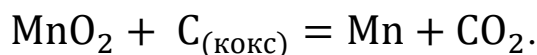
Хром обычно получают в виде сплава с железом (феррохром). Для этого хромит восстанавливают углем (*углетермия* или *карботермия*):



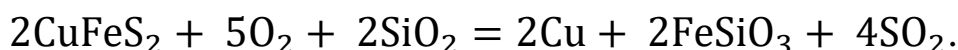
Относительно чистый хром получают методом *алюмотермии*:



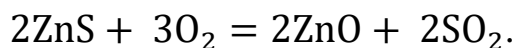
Марганец получают восстановлением пиролюзита углеродом или кремнием (в виде силикомарганца), реже – алюминием:



Пирометаллургический процесс получения меди из сульфидных руд типа CuFeS₂ (*халькопирит* или *медный колчедан*) выражается суммарным уравнением:



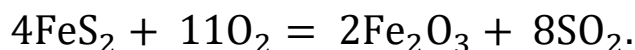
При переработке *цинковых руд* в результате их обогащения получают *цинковый концентрат*, который подвергают обжигу:



Оксид цинка сплавляют с коксом при температуре 1250–1350°C в огнеупорных ретортах:

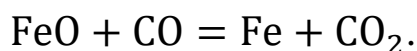
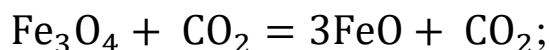
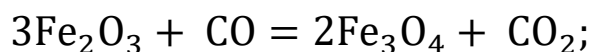


Производство *железа* основано на карботермическом восстановлении оксидных металлосодержащих руд. Сульфидные и другие руды вначале подвергают окислительному обжигу:



Восстановление оксидных руд осуществляется в доменных печах, при этом протекают следующие реакции:

доменный процесс при производстве чугуна:



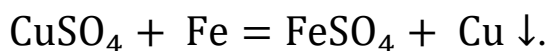
Чугун – сплав железа с углеродом (св. 2,14 %) и другими элементами. Углерод в чугуне может содержаться в виде цементита (карбид железа – Fe₃C) и графита. В зависимости от формы графита и количества цементита выделяют белый, серый, ковкий и высокопрочные чугуны. Чугуны содержат постоянные примеси (Si, Mn, S, P), а в некоторых случаях и легирующие элементы (Cr, Ni, V, Al и др.). Как правило, чугун хрупок, не обладает ковкостью, тягучестью. Основная масса чугуна перерабатывается в сталь.

Сталь – деформируемый (ковкий) сплав железа с углеродом (до 2 %) и другими элементами. Сталь – важнейший материал, применяемый в подавляющем большинстве отраслей промышленности. К стали, в зависимости от применения, предъявляют разнообразные требования. Существует большое число марок сталей, различающихся по химическому составу, структуре, физическим и механическим свойствам

Выплавку стали производят в конвертерных, мартеновских, электрических печах, отличающихся способом обогрева.

Гидрометаллургия – это выделение металлов из растворов их солей более активными металлами.

Гидрометаллургические методы получения меди основаны на селективном растворении медных минералов в разбавленных растворах серной кислоты или аммиака, из полученных растворов медь вытесняют металлическим железом:



6.2. Нефть и ее переработка

Нефть – это маслянистая, горючая жидкость темно-бурого цвета или черного с характерным запахом. Она легче воды ($\rho = 0,73–0,97$ г/см³).

По составу нефть – сложная смесь углеводородов, обычно это алканы, циклоалканы, ароматические, а также кислород-, азот- и серосодержащие соединения. Сырая нефть обычно не применяется, для получения технических продуктов ее подвергают переработке. Первичная переработка нефти – фракционная перегонка, вторичная переработка – переработка фракций.

Фракционная перегонка основана на различиях в температурах кипения углеводородов различной массы (табл. 13).

Таблица 13

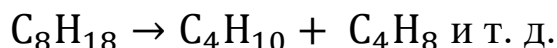
Основные фракции перегонки нефти

Фракция	Температура Кипения, °С	Число атомов углерода в молекуле	Применение
Газы	< 40	1–4	
Бензин	От 40 до 150–200	4–8	Авиационное, автомобильное топливо
Лигроин	120–240	5–12	Топливо для дизельных двигателей, растворитель в лакокрасочной промышленности, большое количество перерабатывают в бензин
Керосин	150–300	10–16	Горючее для реактивных и тракторных двигателей, бытовых нужд
Газойль (дизельное топливо)	230–400	14–22	Используют как моторное топливо
Мазут: смазочное масло гудрон	350–500 > 500	20–35 > 35	Жидкое котельное топливо. Для смазки механизмов. После частичного окисления для получения асфальта

При вторичных методах переработки нефти происходит изменение

структуры углеводородов, входящих в ее состав. Среди этих методов большое значение имеет *крекинг* (расщепление) углеводородов нефти для повышения выхода бензина.

Термический крекинг проводится при нагревании исходного сырья (мазута и т.д.) до 450–550 °С и давления 2–7 МПа. Молекулы углеводородов с большим числом атомов углерода расщепляются на молекулы с меньшим числом атомов как предельных углеводородов, так и непредельных:



Таким способом получают автомобильный бензин. Термический крекинг был открыт в 1891 г. русским инженером В.Г. Шуховым.

Каталитический крекинг происходит в присутствии катализаторов при температуре 450 °С и давлении 101,3 КПа, этим способом получают авиационный бензин. Такому виду крекинга подвергаются керосиновая и газойлевая фракции нефти. При каталитическом крекинге, помимо реакции расщепления, протекают реакции изомеризации. В результате последних образуются предельные углеводороды с разветвленным углеродным скелетом молекул, что улучшает качество бензина.

Риформинг (от англ. Reforming переделывать, улучшать) – промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов. При этом молекулы углеводородов в основном не расщепляются, а преобразуются.

Риформинг проводят в промышленной установке, имеющей нагревательную печь и не менее 3–4 реакторов, при температуре 350–520 °С и давлении в присутствии различных катализаторов: платиновых, платинорениевых и др. В результате риформинга бензиновых фракций нефти получают 80–85 % бензина с октановым числом 90–95, 1,5–2 % водорода и остальное количество – газообразные углеводороды. Большое значение имеет риформинг для производства ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов); ранее основным источником получения этих углеводородов была коксохимическая промышленность.

6.2. Синтез высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения (*полимеры*) характеризуются молекулярной массой от несколько тысяч до несколько миллионов. В состав высокомолекулярных соединений молекул (ВМС) (макромолекул) входят

тысячи атомов, соединенных химическими связями. Группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле, называется ее *структурным звеном*:



В формуле макромолекулы структурное звено обычно выделяют скобками: $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, где n – степень полимеризации.

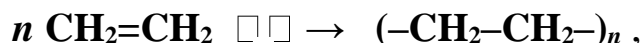
Степень полимеризации (n) – это число, показывающее, сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

Полимеры с высокой степенью полимеризации – *высокополимеры*, а с небольшой – *олигомеры*.

Обычные способы получения ВМС – это реакции полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – реакция образования ВМС путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи, которое осуществляется благодаря присоединению к кратным связям или за счет раскрытия циклов.

Например, полимеризация этилена представляет собой следующую реакцию:



Однако самопроизвольно кратные связи в мономере не раскрываются и частицы типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ на самом деле не существуют.

Полимеризация осуществляется как цепной процесс, толчок к которому дает какой-то инициатор. Инициаторами служат вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы. Такой радикал переходит в молекулу мономера в радикальную форму и тем самым дает толчок для цепной реакции полимеризации. Реакция идет с большой скоростью, чаще всего при низких температурах. Промежуточные продукты – неустойчивые частицы, поэтому рост цепи будет продолжаться до тех пор, пока не исчерпается весь мономер или не произойдет *обрыв цепи* – столкновение двух радикальных концов макромолекулы с взаимным насыщением свободных валентностей – или уничтожение радикала при столкновении с посторонней молекулой (примесью) или со стенкой сосуда.

Кроме радикальных, известны и реакции полимеризации, которые осуществляются по ионному механизму. Активными частицами служат положительные ионы (*катионная полимеризация*) или отрицательные ио-

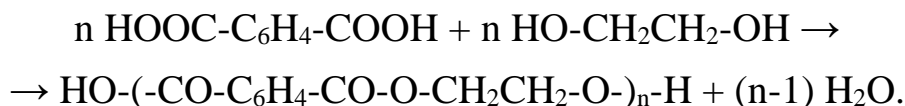
ны (анионная полимеризация).

Поликонденсация – процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

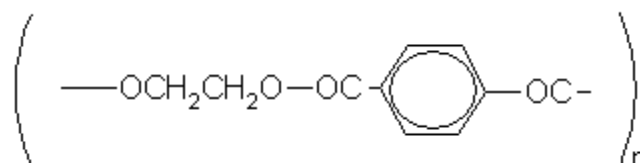
Например, получение капрона из ϵ -аминокапроновой кислоты:



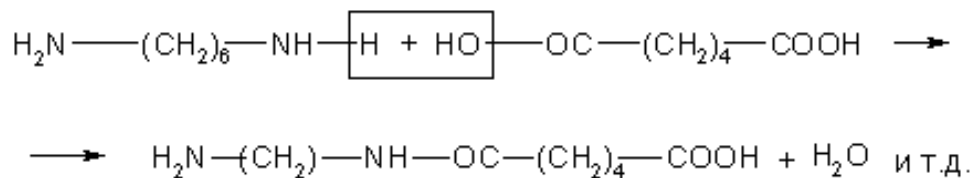
или лавсана из терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты и этиленгликоля:



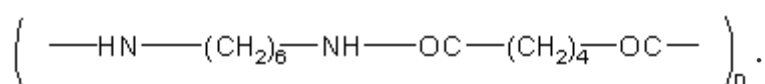
Образующийся линейный полимер представляет собой полиэфир, элементарное звено которого выглядит следующим образом:



или нейлон – полиамидное волокно, которое получают поликонденсацией гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$:



Элементарное звено нейлона имеет вид:



Процесс поликонденсации идет ступенчато: одна молекула присоединяется за другой. Все промежуточные продукты – устойчивые соединения, которые нужно активировать для осуществления дальнейшего присоединения. Активирование обычно осуществляется повышением температуры.

Одна из важных областей применения полимеров – изготовление волокон и тканей (рис. 3).

Волокна, для производства которых используют химические методы, составляют группу химических волокон. Они подразделяются на искусственные и синтетические.

Искусственные волокна получают химической модификацией природных материалов (хлопок, шерсть), тогда как для производства синтетических волокон используются только синтетические материалы – полимеры, среди которых два важнейших синтетических волокна – лавсан и нейлон.

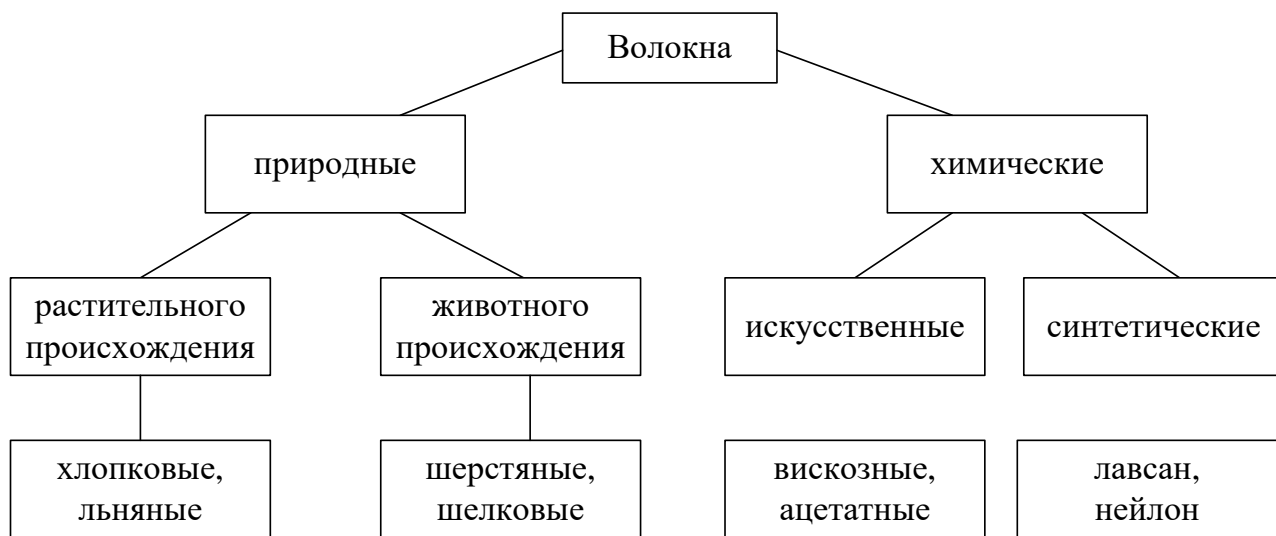


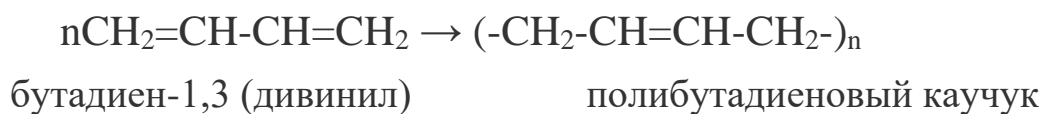
Рис. 3. Классификация волокон

Волокно, изготовленное из лавсана, обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

Нейлон и другие полиамидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Недостатками их являются высокая электризуемость и неустойчивость при нагревании. Поэтому одежду из нейлона нельзя гладить горячим утюгом.

Каучуки – продукты полимеризации диенов и их производных.

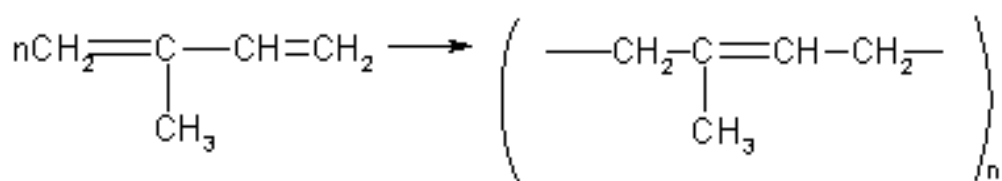
Впервые **синтетический каучук** был получен русским ученым С.В. Лебедевым в 1932 г. Процесс полимеризации, протекающий в присутствии катализатора (металлического натрия):



Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где $n = 1000 - 3000$.

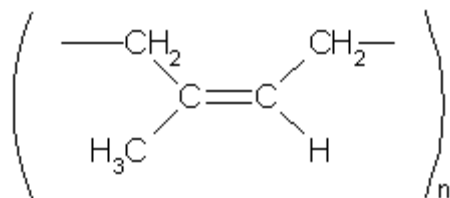
Натуральный каучук получают из латекса – сока некоторых тропических растений. Его строение можно установить по химическим свойствам: каучук присоединяет бром, бромоводород и водород, а при нагревании без доступа воздуха он распадается с образованием изопрена (2-метилбутадиена). Это означает, что каучук представляет собой непределенный полимер – полиизопрен. При более детальном изучении строения натурального каучука выяснилось, что каучук – линейный полимер изопрена, обладающий не только строго регулярным строением, но и определенной конфигурацией двойной связи.

Полиизопрен можно рассматривать как продукт полимеризации 2-метилбутадиена – 1,3 (изопрена):



полиметилбутадиеновый каучук

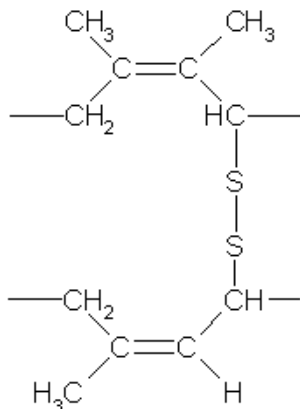
Молекулярная масса каучука изменяется от 100 тыс. до 3 млн. Каждое элементарное звено в полиизопрене может существовать в цис- и транс-формах. В натуральном каучуке почти все звенья имеют цис-конфигурацию:



Это означает, что натуральный каучук имеет стереорегулярное строение (в нем метильные группы расположены в строго определенном порядке), которым и обусловлены его ценные свойства. Наиболее важное физическое свойство каучука – эластичность, т. е. способность обратимо растягиваться под действием даже небольшой силы. Другое важное свойство – непроницаемость для воды и газов. Основным недостатком каучука – чувствительность к высоким и низким температурам. При нагревании каучук размягчается и теряет эластичность, а при охлаждении становится хрупким и также теряет эластичность. Эти недостатки можно преодолеть, если нагреть каучук вместе с серой. Этот процесс называется **вулканизацией каучука** и приводит к сшиванию полиизопреновых цепей

за счет образования между ними дисульфидных мостиков.

Полученный продукт называется *резиной*. Он имеет разветвленную пространственную структуру и поэтому менее эластичен, чем натуральный каучук, зато обладает значительно большей прочностью.



6.4. Задания для самостоятельной работы

6.4.1. Производство металлов

1. На основании каких свойств металлов проводится выбор способа их восстановления из природных веществ?
2. Назовите основные компоненты сырья в доменном процессе и укажите их назначение.
3. Какие процессы образует доменный шлак при выплавке чугуна?
4. Для чего в доменную печь вводят природный газ или жидкое топливо?
5. Назовите горные породы, которые используются в качестве алюминиевых руд.
6. Почему электролиз расплава глинозема является единственным промышленным методом производства алюминия?

6.4.2. Органический синтез

1. Какие вещества называются нефтепродуктами? Перечислите основные из них.
2. Приведите общую схему переработки нефти.
3. В чем принципиальное отличие перегонки, крекинга и риформинга?
4. Какие превращения претерпевают углеводороды различных классов при крекинге нефтепродуктов?
5. В чем преимущества каталитического крекинга перед термическим?

6.4.3. Высокомолекулярные соединения

1. Какие соединения относятся к высокомолекулярным? Дайте определения понятиям «полимер», «мономер», «степень полимеризации», «элементарное звено».
2. Приведите примеры высокомолекулярных соединений природного и синтетического происхождения.
3. Охарактеризуйте физические свойства полимеров.
4. Какие полимеры называют эластомерами, пластмассами, волокнами? Какие полимеры относятся к термопластичным, терморезистивным?
5. Дайте характеристику механическим, электрическим свойствам полимеров.
6. Какие добавки применяют для улучшения свойств полимеров?
7. Охарактеризуйте химические свойства полимеров. Чем может быть вызвана деструкция полимеров?
8. Какие методы синтеза полимеров известны?
9. Какие вещества служат инициаторами процесса полимеризации? Какие существуют типы полимеризации? Что такое сополимеризация?
10. Приведите примеры высокомолекулярных соединений, получаемых методами поликонденсации.
11. Чем различаются полиэтилен высокого давления и полиэтилен низкого давления по свойствам и методу получения?
12. Из каких основных операций состоит процесс получения химических волокон?

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ [1]

Электрод	Электродный процесс	Значение $E_{\text{и}a}^0 / \text{Me}^0$, В
$\text{Li}^0 / \text{Li}^+$	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}^0$	-3,045
$\text{Rb}^0 / \text{Rb}^+$	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}^0$	-2,925
K^0 / K^+	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}^0$	-2,924
$\text{Cs}^0 / \text{Cs}^+$	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}^0$	-2,923
$\text{Ca}^0 / \text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}^0$	-2,866
$\text{Na}^0 / \text{Na}^+$	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$	-2,714
$\text{Mg}^0 / \text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$	-2,363
$\text{Al}^0 / \text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}^0$	-1,663
$\text{Ti}^0 / \text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}^0$	-1,630
$\text{Mn}^0 / \text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}^0$	-1,179
$\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$	-0,763
$\text{Cr}^0 / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$	-0,744
$\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$	-0,440
$\text{Cd}^0 / \text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$	-0,403
$\text{Co}^0 / \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}^0$	-0,277
$\text{Ni}^0 / \text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$	-0,250
$\text{Sn}^0 / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^0$	-0,136
$\text{Pb}^0 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$	-0,126
$\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}^0$	-0,037
$\text{H}_2^0 / 2\text{H}^+$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2^0$	0
$\text{Bi}^0 / \text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}^0$	0,215
$\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	0,337
$\text{Cu}^0 / \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}^0$	0,520
$\text{Ag}^0 / \text{Ag}^+$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$	0,799
$\text{Hg}^0 / \text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}^0$	0,850
$\text{Pt}^0 / \text{Pt}^{2+}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}^0$	1,188
$\text{Au}^0 / \text{Au}^{3+}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}^0$	1,498
$\text{Au}^0 / \text{Au}^+$	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}^0$	1,692

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин, Н.В. Общая химия : учеб. для технических направлений и спец. вузов / Н.В. Коровин – М. : Высш. шк., 2007. – 558 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия : учеб. для вузов / Н.Л. Глинка – Л.: Химия, – 2007. – 650 с.
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. – Л.: Химия, 2007. – 280 с.
4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2001. – 743 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	4
1.1. Теория окислительно-восстановительных реакций.....	5
1.2. Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов	6
1.3. Окислительно-восстановительный потенциал. Направление окислительно-восстановительной реакции.....	7
1.4. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций	9
1.4.1. Метод электронного баланса.....	9
1.4.2. Метод ионно-электронного баланса (полуреакций)	10
1.5. Окислительно-восстановительные эквиваленты	11
1.6. Примеры решения задач	11
1.7. Индивидуальные задания	13
2. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.....	15
2.1. Типы электродов.....	18
2.2. Примеры решения задач	21
2.3. Индивидуальные задания	24
3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	28
3.1. Классификация гальванических элементов.....	29
3.1.1. Первичные источники энергии (гальванические элементы) ...	30
3.1.2. Вторичные источники энергии (аккумуляторы)	31
3.1.3. Топливные элементы.....	32
3.1.4. Концентрационные гальванические элементы.....	33
3.2. Примеры решения задач	34
3.3. Индивидуальные задания	36
4. ЭЛЕКТРОЛИЗ	38
4.1. Применение электролиза	39
4.2. Электролиз расплава	40

4.3. Электролиз раствора	40
4.4. Расчеты при электролизе	42
4.5. Примеры решения задач	43
4.6. Индивидуальные задания	46
5. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	47
5.1. Причина и механизмы коррозионных разрушений	47
5.2. Способы защиты металлов от коррозии	50
5.3. Примеры решения типовых задач	52
5.4. Индивидуальные задания	53
6. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА	56
6.1. Общие способы получения металлов	56
6.2. Нефть и ее переработка.....	59
6.2. Синтез высокомолекулярных соединений.....	60
6.4. Задания для самостоятельной работы	65
6.4.1. Производство металлов.....	65
6.4.2. Органический синтез.....	65
6.4.3. Высокомолекулярные соединения.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ	66
РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	67

Учебное издание

Муромцева Елена Владимировна

**ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ.
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Учебное пособие

2-е издание
переработанное и дополненное

Редактор *Э.Г. Долгавина*
Технический редактор *О.В. Сенчихина*

План 2011 г. Поз. 9.23. Подписано в печать 19.07.2011 г.
Формат 60×84¹/₁₆. Гарнитура «Times New Roman».
Уч.-изд. л. 4,4. Усл. печ. л. 4,1. Зак. 215. Тираж 250 экз. Цена 69 руб.

Издательство ДВГУПС
680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47.