

МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(МАДИ)

ХИМИЯ

РАСТВОРЫ, РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Под общей редакцией проф. И.М. Паписова

Утверждено
в качестве учебного пособия
редсоветом МАДИ

МОСКВА
МАДИ
2014

УДК 544.642
ББК 24.57
Х465

Рецензенты:

доцент кафедры химии и материаловедения АГЗ МЧС России,
канд. хим. наук *Л.Н. Андреева*;
профессор кафедры химии МАДИ,
д-р хим. наук *О.Е. Литманович*

Х465 Химия: растворы, растворы электролитов, электрохимические процессы: учеб. пособие / В.В. Грушина, Е.А. Елисеева, А.А. Литманович [и др.]; под ред. проф. И.М. Паписова. – 3-е изд., дополн. и перераб. – М.: МАДИ, 2014. – 144 с.

В пособии рассмотрены основные свойства растворов, растворов электролитов, электрохимических систем. Пособие содержит теоретический материал, справочные таблицы и примеры решения типовых задач, предлагаемых студентам МАДИ в тестовых и экзаменационных работах. Приведены варианты индивидуальных заданий по темам «Растворы», «Свойства растворов электролитов», «Окислительно-восстановительные реакции», «Электрохимические процессы», «Коррозия металлов».

Пособие рассчитано для использования студентами всех специальностей МАДИ, изучающих общий курс «Химия».

Все разделы учебного пособия написаны авторами совместно.

УДК 544.642
ББК 24.57

© МАДИ, 2014

1. РАСТВОРЫ

Растворами называются гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться.

Наиболее распространенный вид растворов – жидкие растворы. Любой раствор состоит из растворенного вещества и растворителя, т.е. среды, в которой это вещество равномерно распределено в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Например, в случае водного раствора соли растворитель – вода, а растворенное вещество – соль. Если оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве (пример – смесь воды и спирта).

Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Непостоянство состава раствора приближает их к механическим смесям, однако от последних они отличаются своей однородностью.

Отличие растворов от чистых веществ состоит в том, что индивидуальные вещества имеют определенные физические константы, например, температуры плавления и кипения, определенный химический состав, в то время как физические константы и состав растворов зависят от соотношения их компонентов. Например, плотность раствора соли в воде растет, а температура замерзания понижается с увеличением содержания соли. Чистые вещества при изменении их агрегатного состояния не изменяют своего химического состава, а при возвращении в исходное агрегатное состояние приобретают исходные характеристики.

Согласно гидратной теории Д.И. Менделеева, при образовании раствора частицы растворенного вещества вступают во взаимодействие с молекулами растворителя, образуя малоустойчивые соединения, называемые **сольватами** (или **гидратами** в случае водных растворов). В зависимости от природы растворенного вещества гидраты образуются за счет ион-дипольного взаимодействия (растворы веществ с ионной структурой, например, солей и полярных молекул;

например, HCl) и диполь-дипольного взаимодействия (растворы веществ с молекулярной структурой, например, спиртов).

Идеальным называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы. Соответственно образование этих растворов не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H = 0$) и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы, т.е. растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества.

1.1. Тепловой эффект растворения

Процесс образования раствора – растворение – заключается в разрушении взаимодействия между молекулами индивидуальных веществ и образовании новых межмолекулярных связей между компонентами раствора.

Количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля вещества в избытке растворителя, называется **теплотой растворения** этого вещества.

Образование раствора – процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_{\text{раст}}$):

$$\Delta G^\circ_{\text{раст}} = \Delta H^\circ_{\text{раст}} - T\Delta S^\circ_{\text{раст}} < 0. \quad (1.1)$$

Знак изменения энтропии растворения ($\Delta S^\circ_{\text{раст}}$) зависит от степени изменения порядка в системе до и после растворения. При растворении газов в жидкости энтропия системы уменьшается, а энтальпия увеличивается, поэтому растворение газов понижается при повышении температуры.

Знак изменения энтальпии системы при растворении ($\Delta H^\circ_{\text{раст}}$) определяется суммой тепловых эффектов всех процессов, сопровождающих растворение. При растворении твердого вещества разрушается его кристаллическая решетка и частицы вещества равномерно распределяются по всему объему раствора. Этот процесс требует затраты энергии, следовательно, $\Delta H^\circ_{\text{кр}} > 0$. Одновременно протекает процесс взаимодействия частиц растворенного вещества с водой с образованием гидратов, сопровождающийся выделением теплоты ($\Delta H^\circ_{\text{гидр}} < 0$).

Общий тепловой эффект растворения твердого вещества ($\Delta H^\circ_{\text{раст}}$) определяется соотношением тепловых эффектов этих процессов и может быть как положительным, так и отрицательным, либо равным нулю, как при растворении сахара в воде.

Растворение жидкостей и газов в большинстве случаев сопровождается выделением небольшого количества теплоты и, согласно принципу Ле Шателье, с понижением температуры их растворимость уменьшается.

1.2. Растворимость

При приготовлении раствора какого-либо вещества молекулы растворяемого вещества непрерывно переходят в раствор и благодаря диффузии равномерно распределяются по всему объему растворителя. Перешедшие в раствор молекулы растворенного вещества, ударяясь о поверхность еще не растворившегося вещества, снова входят в его состав. По мере возрастания концентрации раствора увеличивается скорость образования твердого вещества. При равенстве скоростей этих процессов в системе устанавливается равновесие ($\Delta G^\circ_{\text{раст}} = 0$):

вещество нерастворенное \leftrightarrow вещество в растворе,
при этом число молекул растворенного вещества, поступающих в раствор и уходящих из него в единицу времени становится равным.

Раствор максимальной концентрации, который при данной температуре может неопределенно долго находиться в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным**.

Концентрация насыщенного раствора называется **растворимостью**.

Растворимость выражается количеством граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г растворителя, либо количеством молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Раствор, концентрация которого при данной температуре меньше насыщенного, называется **ненасыщенным**.

Растворимость твердых веществ (например, солей), как правило, с понижением температуры уменьшается. Если медленно охлаждать насыщенный раствор, то можно получить **пересыщенный раствор**, т.е. раствор, концентрация которого больше растворимости ве-

щества при данной температуре. Пересыщенные растворы неустойчивы ($\Delta G^{\circ}_{\text{раст}} > 0$) и самопроизвольно или при внешнем воздействии (встряхивание, внесение кристаллов) переходят в состояние равновесия ($\Delta G^{\circ}_{\text{раст}} = 0$). При этом избыток растворенного вещества выпадает в осадок.

1.3. Концентрация растворов

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве или в определенном объеме раствора или растворителя.

В химии наиболее употребимы следующие способы выражения концентрации раствора: массовая доля (%) или процентная концентрация; молярная, молярная концентрация эквивалентов, моляльная концентрация, а также мольная доля.

Массовая доля – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$C = \frac{m}{m + g}, \quad (1.2)$$

где m – масса растворенного вещества (г), g – масса растворителя (г).

Если это отношение выражено в процентах, оно называется процентной концентрацией (по массе):

$$C = \frac{m}{m + g} \cdot 100\%. \quad (1.3)$$

Процентная концентрация – масса растворенного вещества, содержащаяся в 100 г раствора. Например, 15%-ный водный раствор соли – это раствор, в 100 г которого содержится 15 г соли и 85 г воды.

Молярная (моляная) доля растворенного вещества – отношение числа молей растворенного вещества к сумме числа молей всех веществ, находящихся в смеси или растворе:

$$N_2 = \frac{n_1}{n_2 + n_1}, \quad (1.4)$$

где n_1 – количество растворенного вещества (моль), n_2 – количество растворителя (моль).

Моль – количество вещества, которое содержит столько определенных структурных элементов (молекул, атомов, ионов и т.д.), сколько содержится в 0,012 кг углерода – 12.

Количество вещества – число структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым относится этот термин: «моль молекул», «моль ионов», «моль электронов» и т.п.

Молярная концентрация (молярность). Показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора, обозначается моль/л или формулой вещества, заключенной в квадратные скобки. Например, 1М H_2SO_4 означает, что в 1 л раствора содержится 1 моль серной кислоты, или $[\text{NaOH}] = 2$ моль/л – это раствор, содержащий 2 моля (или 80 г) гидроксида натрия в одном литре раствора.

Молярная концентрация эквивалентов (нормальность раствора). Показывает число молей эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора, обозначается $C_{\text{эк}}$. Например, $C_{\text{эк}} \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1$ моль экв/л – это раствор H_2SO_4 , содержащий 0,1 моля эквивалентов серной кислоты (или 4,9 г) в 1 л раствора.

Нормальность также обозначают буквами н или N, например, 2н HCl означает раствор, в 1 л которого содержится 2 молярных массы эквивалентов соляной кислоты.

Эквивалентом (обозначается буквой Э) называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Эквивалент кислоты равен молярной массе кислоты, деленной на ее основность, т.е. на число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл.

Эквивалент основания равен молярной массе основания, деленной на валентность металла.

Эквивалент оксида равен молярной массе оксида, деленной на произведение числа атомов элемента, входящих в состав молекулы, и валентности этого элемента.

Эквивалент соли равен молярной массе соли, деленной на произведение валентности металла и числа атомов металла в ее молекуле.

Например:

моль экв. H_2SO_4 ($M = 98$ г/моль) равен $\frac{98}{2} = 49$ г;

моль экв. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($M = 74$ г/моль) равен $\frac{74}{2} = 37$ г;

моль экв. Al_2O_3 ($M=102$ г/моль) равен $\frac{102}{2 \times 3} = 17$ г;

моль экв. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($M=342$ г/моль) равен $\frac{342}{2 \times 3} = 57$ г.

Растворы с молярной концентрацией эквивалентов широко применяются при проведении реакций между растворенными веществами. Пользуясь этой концентрацией, легко заранее рассчитать, в каких объемных соотношениях должны быть смешаны растворенные вещества, для того чтобы они прореагировали без остатка. Согласно закону эквивалентов **вещества взаимодействуют друг с другом (или замещают друг друга) в отношении их эквивалентов:**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2},$$

где $m_{1,2}$ и $\mathcal{E}_{1,2}$ – массы и эквиваленты веществ, соответственно.

Следовательно, для реакции всегда нужно брать такие объемы растворов, которые содержали бы одинаковое число молей эквивалентов растворенных веществ. При одинаковой молярной концентрации растворов объемы реагирующих веществ пропорциональны их $C_{\text{эк}}$. Если объемы затрачиваемых на реакцию растворов обозначить через V_1 и V_2 , а их молярные концентрации эквивалентов через $C_{\text{эк}1}$ и $C_{\text{эк}2}$, то зависимость между этими величинами выразится отношением:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{\text{эк}2}}{C_{\text{эк}1}} \text{ или } V_1 \cdot C_{\text{эк}1} = V_2 \cdot C_{\text{эк}2}, \quad (1.5)$$

т.е. *объемы реагирующих веществ обратно пропорциональны молярным концентрациям их эквивалентов.*

На основании этих зависимостей можно не только вычислить необходимые для проведения реакций объемы растворов, но и по объемам затраченных на реакцию растворов находить их концентрации.

Титр. Показывает массу растворенного вещества (г), содержащуюся в 1 мл раствора. Обозначается буквой Т.

Зная титр раствора, легко вычислить его молярную концентрацию эквивалента, и наоборот:

$$C_{\text{эк}} = \frac{T \cdot 1000}{\Theta}, \quad T = \frac{C_{\text{эк}} \cdot \Theta}{1000}.$$

Моляльная концентрация (моляльность). Показывает число молей растворенного вещества, содержащееся в 1000 г растворителя, обозначается C_m :

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g}, \quad (1.6)$$

где m – масса растворенного вещества, g – масса растворителя, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

1.4. Закон Рауля

Каждой жидкости при данной температуре соответствует определенное давление насыщенного пара p_0 .

Насыщенный пар – пар, находящийся в равновесии с жидкостью.

Предположим, что происходит испарение чистой жидкости (чистого растворителя) А (рис. 1.1 а).

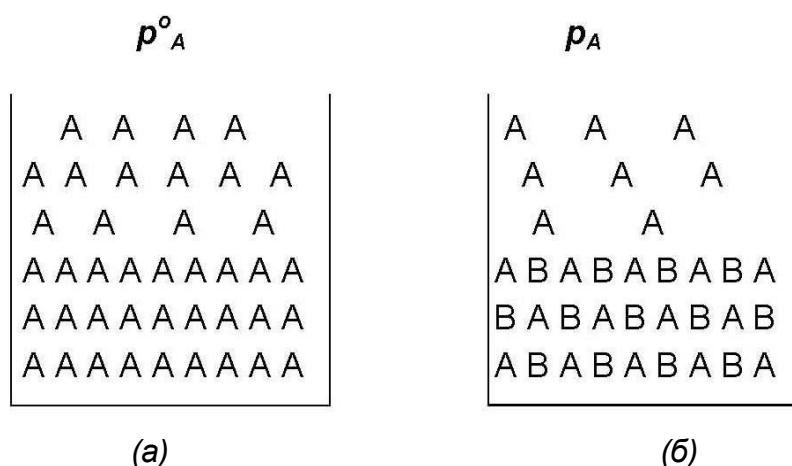
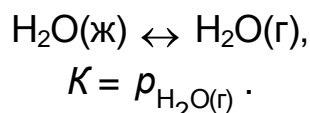


Рис. 1.1. Схема испарения чистого растворителя А (а) и растворителя из раствора, содержащего вещество В (б)

Константа равновесия процесса перехода молекул из жидкой фазы в газовую численно равна парциальному давлению насыщенного пара при данной температуре. Например, для воды:



В выражение константы равновесия концентрация жидкой фазы не входит, так как она постоянна.

При растворении в жидкости какого-либо нелетучего вещества В в веществе А число молекул А в единице объема уменьшается, а зна-

чит, снижается и их число на единице поверхности испаряющейся жидкости (рис. 1.1 б). Тем самым уменьшается скорость испарения и снижается парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором при той же температуре.

Причем парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его мольной доле:

$$p_A = N_A \cdot p_A^0, \quad (1.7)$$

где p_A^0 – парциальное давление насыщенного пара чистого растворителя А, N_A – мольная доля растворителя.

Это соотношение является одним из выражений закона Рауля.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (это другая формулировка закона Рауля):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = N, \quad (1.8)$$

где p_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; p – давление насыщенного пара растворителя над раствором; N – мольная доля растворенного вещества; n_1 – число молей растворенного вещества; n_2 – число молей растворителя.

Мольная доля (N_i) равна отношению числа молей данного вещества (n_i) к сумме числа молей всех веществ (включая растворитель) в растворе:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Закон Рауля применим только к растворам, близким к идеальным, когда оба компонента – растворитель и растворенное вещество – близки по строению и свойствам, и силы взаимного притяжения обоих компонентов примерно одинаковы.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества приводит к повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Согласно закону Рауля, давление водяного пара над водным раствором ниже, чем над водой. Поэтому кривая кипения для раствора лежит ниже, чем для воды (см. рис. 1.1). При переходе от воды к раствору изменяется также положение кривой замерзания. И кривая

кипения (рис. 1.2 а), и кривая замерзания (рис. 1.2 б) раствора расположены тем дальше от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор.

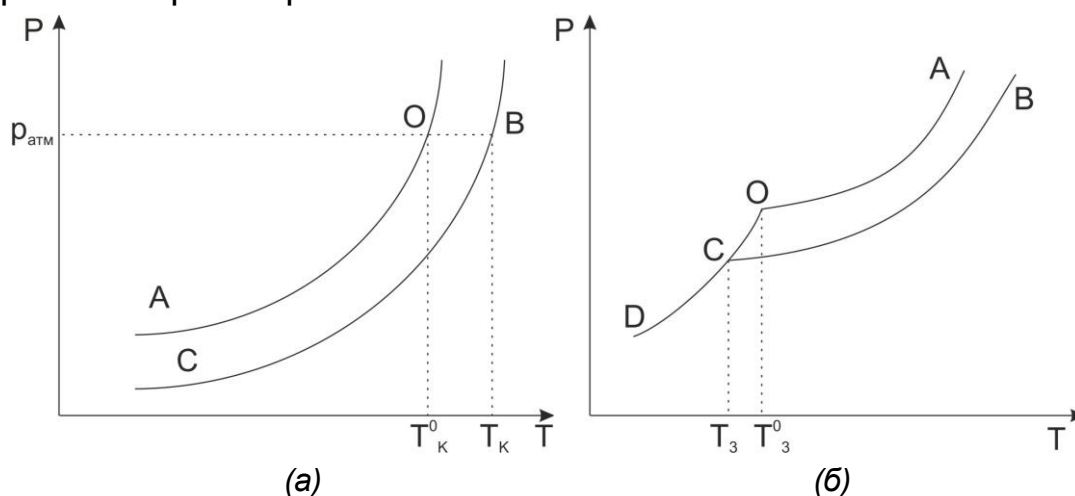


Рис. 1.2. Изменение температуры кипения (а) и замерзания (б) разбавленных растворов

Температура кипения жидкости $T_{\text{кип}}$ – это температура, при которой давление насыщенного пара ее достигает атмосферного давления ($P_{\text{атм}}$); для воды это 100°C (при давлении 101,3 кПа или $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$). Так как над раствором давление насыщенного пара растворителя ниже, то для того чтобы раствор закипел (кривая BC на рис. 1.2 а), его надо нагреть до более высокой температуры, чем чистый растворитель (кривая AO на рис. 1.2 а).

На рисунке 1.2 б кривая OD представляет зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA и BC – зависимости давления пара над чистым растворителем и раствором соответственно. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, температура, отвечающая этому условию, всегда будет более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя.

1.5. Следствия закона Рауля

1. Понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ и повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ раствора неэлектролита прямо пропорциональны количеству вещества, растворенному в данном количестве растворителя.

2. Эквимольные (т.е. содержащие одно и то же число молей эквивалентов вещества) количества растворенных веществ, будучи растворены в одном и том же количестве данного растворителя, одинаково понижают температуру его замерзания и одинаково повышают температуру его кипения.

Понижение температуры замерзания, вызываемое растворением одного моля вещества в 1000 г растворителя, есть величина постоянная для данного растворителя. Она называется **криоскопической константой** K_k растворителя. Точно так же и повышение температуры кипения, вызываемое растворением одного моля вещества в 1000 г растворителя, называется **эбулиоскопической константой** $K_э$ растворителя. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы зависят только от природы растворителя.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально их моляльной концентрации:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot C_m; \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_k \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g}. \quad (1.9)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_э \cdot C_m; \quad \Delta T_{\text{кип}} = K_э \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g}. \quad (1.10)$$

Приведенные формулы позволяют рассчитывать составы антифризов – растворов, не замерзающих до определенной температуры.

Из приведенных соотношений следует, что при растворении в 1000 г данного растворителя 1 грамм-моля любого неэлектролита $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ раствора будут одинаковыми независимо от природы растворенного вещества, а их значения равны:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k; \quad \Delta T_{\text{кип}} = K_э.$$

Приведенные формулы (1.9, 1.10) дают возможность не только определять температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов по их концентрациям, но и рассчитывать молекулярную массу растворенного вещества по температуре кипения или замерзания его растворов:

$$M = K_k \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot g}; \quad M = K_э \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot g}. \quad (1.11)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что представляют собой растворы и какими признаками химических соединений и механических смесей они обладают?

2. Что такое растворимость и от чего она зависит?
3. Что называется концентрацией раствора? Процентная, молярная, молярная концентрация эквивалентов и моляльная концентрации. Дайте определение понятий «массовая доля», «молярная доля».
4. Закон Рауля. Следствия из закона Рауля.
5. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя.

1.6. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитайте титр (г/мл), молярную (моль/л) и молярную концентрацию эквивалентов (моль экв/л) 17,5%-ного раствора серной кислоты, плотность которого $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$.

Решение.

1. Определяем количество серной кислоты в граммах, содержащееся в 1 л 17,5 %-ного раствора

а) находим массу 1 литра (1000 мл) раствора:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,12 = 1120 \text{ г};$$

б) рассчитываем массу серной кислоты, содержащуюся в 1120 г раствора:

в 100 г раствора содержится 17,5 г H_2SO_4 ;

в 1120 г раствора – x г H_2SO_4 ,

$$x = \frac{17,5 \cdot 1120}{100} = 196 \text{ г.}$$

2. Определяем титр раствора; для этого необходимо массу кислоты, содержащуюся в известном объеме раствора, разделить на объем раствора, выраженный в миллилитрах:

$$T = \frac{196}{1000} = 0,196 \text{ г.}$$

3. Рассчитываем молярную концентрацию раствора; для этого необходимо массу кислоты, содержащуюся в 1 л раствора, разделить на молярную массу ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), 98 г/моль:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{196}{98} = 2 \text{ моль/л.}$$

4. Находим молярную концентрацию эквивалентов раствора H_2SO_4 ; для этого необходимо массу кислоты, содержащуюся в 1 л раствора (196 г), разделить на эквивалентную массу ($\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$).

Эквивалентная масса H_2SO_4 равна ее молярной массе, деленной на количество атомов водорода:

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}; \quad \mathcal{E} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г.}$$

$$\text{Следовательно: } C_{\text{эк}} = \frac{196}{49} = 4 \text{ мольэкв/л.}$$

Молярную концентрацию эквивалентов также можно рассчитать, используя титр (Т) и эквивалентную массу (Э):

$$C_{\text{эк}} = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} = \frac{0,196 \cdot 1000}{49} = 4 \text{ моль экв/л.}$$

Ответ: $T = 0,196 \text{ г/мл}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ моль/л}$; $C_{\text{эк}} = 4 \text{ моль экв/л}$.

Пример 2. Рассчитайте, сколько миллилитров 96%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 1 л её раствора с молярной концентрацией, равной 0,5 моль/л.

Решение.

1. Рассчитываем массу H_2SO_4 (в граммах), необходимую для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией, равной 0,5 моль/л (молярная масса серной кислоты равна 98 г/моль):

в 1000 мл 0,5 молярного раствора содержится $98 \cdot 0,5 = 49 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$.

2. Определяем массу исходного (96%) раствора (в граммах), содержащего 49 г H_2SO_4 :

в 100 г раствора содержится 96 г H_2SO_4 ,

в x г раствора – 49 г H_2SO_4 .

$$x = \frac{100 \cdot 49}{96} = 51,04 \text{ г.}$$

3. Находим необходимый объем исходного раствора, разделив массу раствора на его плотность (ρ):

$$V = \frac{51,04}{1,84} = 27,74 \text{ мл.}$$

Ответ: для приготовления 1 л раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л необходимо 27,74 мл 96%-го раствора H_2SO_4 .

Пример 3. Раствор, приготовленный из 2 кг (m) этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и 8 кг (g) воды, залили в радиатор. Рассчитайте температуру замерзания раствора. Криоскопическая константа воды K_k равна $1,86 \text{ кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение.

1. Находим понижение температуры замерзания раствора, используя следствие из закона Рауля:

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m = K_k \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g}.$$

Молярная масса C_2H_5OH равна 46 г/моль, следовательно:

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot \frac{2 \cdot 10^3 \cdot 1000}{46 \cdot 8 \cdot 10^3} = 10,1^\circ C.$$

2. Находим температуру замерзания раствора:

$$T_3 = 0 - 10,1 = -10,1^\circ C.$$

Ответ: раствор замерзает при температуре $-10,1^\circ C$.

Пример 4. Рассчитайте, сколько граммов этилового спирта (C_2H_5OH) и воды необходимо взять для приготовления 1000 граммов раствора, не замерзающего до $-30^\circ C$? Криоскопическая константа воды K_k равна $1,86 \text{ кг} \cdot K \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение.

1. Используя следствие из закона Рауля

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m = K_k \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g},$$

находим отношение

$$\frac{m}{g} = \frac{\Delta T \cdot M}{K_k \cdot 1000} = \frac{30 \cdot 46}{1,86 \cdot 1000} = 0,74.$$

Молярная масса C_2H_5OH равна 46 г/моль. Учитывая, что

$$m + g = 1000 \text{ г},$$

определяем массу этилового спирта, исходя из соотношения

$$\frac{m}{g} = 0,74 = \frac{m}{1000 - m}. \quad m = 425,3 \text{ г}.$$

Масса воды, необходимой для приготовления раствора, равна:

$$g = 1000 - 425,3 = 574,7 \text{ г}.$$

Ответ: $m = 425,5 \text{ г}$, $g = 574,5 \text{ г}$.

1.7. Задачи для домашнего задания

1. Рассчитать титр T , молярную концентрацию эквивалентов $C_{\text{эк}}$, молярную и моляльную C_m концентрации растворов следующих веществ

№ задачи	Растворенное вещество	Концентрация раствора C , %	ρ , г/см ³
1.1	KOH	35	1,341
1.2	H ₂ SO ₄	6	1,040
1.3	HNO ₃	40	1,246

№ задачи	Растворенное вещество	Концентрация раствора С, %	ρ , г/см ³
1.4	NaOH	15	1,146
1.5	AlCl ₃	10	1,090
1.6	NaNO ₃	10	1,067
1.7	K ₂ CO ₃	40	1,414
1.8	HCl	35	1,174
1.9	KOH	15	1,138
1.10	H ₂ SO ₄	15	1,105
1.11	H ₃ PO ₄	40	1,254
1.12	HgCl ₂	5	1,041
1.13	KNO ₃	18	1,118
1.14	HClO ₄	20	1,128
1.15	H ₂ SO ₄	40	1,303
1.16	HCl	20	1,100
1.17	H ₂ SO ₄	25	1,178
1.18	AgNO ₃	8	1,069
1.19	CaCl ₂	14	1,120
1.20	CuSO ₄	16	1,180

2. Определить, сколько миллилитров исходного раствора кислоты потребуется для приготовления определенного объема раствора кислоты заданной концентрации

№ задачи	Объем заданного раствора кислоты, мл	Заданная концентрация раствора	Концентрация и плотность исходного раствора кислоты
2.1	200	[H ₂ SO ₄] = 0,2	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.2	200	[H ₂ SO ₄] = 0,1	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.3	200	C _{ЭК} H ₂ SO ₄ = 0,1	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.4	250	[H ₂ SO ₄] = 0,05	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.5	100	C _{ЭК} H ₂ SO ₄ = 0,2	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.6	250	[H ₂ SO ₄] = 0,02	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.7	250	C _{ЭК} H ₂ SO ₄ = 0,05	6% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0385 г/см ³
2.8	200	[H ₂ SO ₄] = 0,1	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.9	250	[H ₂ SO ₄] = 0,05	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.10	100	[H ₂ SO ₄] = 0,3	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.11	250	[H ₂ SO ₄] = 0,2	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.12	250	C _{ЭК} H ₂ SO ₄ = 0,1	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.13	100	C _{ЭК} H ₂ SO ₄ = 0,04	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.14	250	[H ₂ SO ₄] = 0,03	4% H ₂ SO ₄ , ρ = 1,0250 г/см ³
2.15	200	[HCl] = 0,2	3% HCl, ρ = 1,0132 г/см ³
2.16	250	C _{ЭК} HCl = 0,1	3% HCl, ρ = 1,0132 г/см ³
2.17	100	[HCl] = 0,1M	3% HCl, ρ = 1,0132 г/см ³
2.18	200	[HCl] = 0,05	3% HCl, ρ = 1,0132 г/см ³
2.19	100	[HCl] = 0,15M	3% HCl, ρ = 1,0132 г/см ³
2.20	250	C _{ЭК} HCl = 0,1	3% HCl, ρ = 1,0132 г/см ³

3. Определить температуру кипения $T_{\text{кип}}$ ($^{\circ}\text{C}$), температуру замерзания $T_{\text{зам}}$ ($^{\circ}\text{C}$) раствора, молярную массу растворенного вещества M (г/моль), массу растворенного вещества m (г).

№ задачи	Растворимое вещество		Растворитель						Раствор	Определить
	формула	масса, г	Название	масса, г	$T_{\text{кип}}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$K_3, \text{K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$	$T_3^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{кр}}, \text{K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$	$T_{\text{кип}}, T_{\text{зам}}, ^{\circ}\text{C}$	
3.1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	50	Вода	300 г	–	–	0	1,86	–	$T_{\text{зам}}, ^{\circ}\text{C}$
3.2	–	8	Диэтиловый эфир	100	35,6	2,02	–	–	$T_{\text{кип}} = 36,86$	$M, \text{г/моль}$
3.3	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	18	Вода	250	100	0,52	–	–	–	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$
3.4	–	2,09	Бензол	60	–	–	5,5	5,07	$T_{\text{зам}} = 4,25$	$M, \text{г/моль}$
3.5	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	8	Вода	25	100	0,52	–	–	–	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$
3.6	–	10	Вода	400	–	–	0	1,86	$T_{\text{зам}} = -1,45$	$M, \text{г/моль}$
3.7	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	–	Уксусная кислота	200	–	–	16,65	3,90	$T_{\text{зам}} = 14,7$	$m, \text{г}$
3.8	–	25	Вода	25	100	0,52	–	–	$T_{\text{кип}} = 101$	$M, \text{г/моль}$
4.9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	–	Вода	200	–	–	0	1,86	$T_{\text{зам}} = -1,5$	$m, \text{г}$
3.10	H_2O	24	Уксусная кислота	196	–	–	16,65	3,90	–	$T_{\text{зам}}, ^{\circ}\text{C}$
3.11	–	4,5	Вода	50	100	0,52	–	–	$T_{\text{кип}} = 100,26$	$M, \text{г/моль}$
3.12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	3	Бензол	102	–	–	5,5	5,07	–	$T_{\text{зам}}, ^{\circ}\text{C}$
3.13	CH_3OH	8	Тетрахлорметан	85	76,7	5,30	–	–	–	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$
3.14	C_{10}H_8	–	Ацетон	100	56	1,48	–	–	$T_{\text{кип}} = 57,15$	$m, \text{г}$
3.15	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	15	Вода	185	100	0,52	–	–	–	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$
3.16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15	Вода	65	–	–	0	1,86	–	$T_{\text{зам}}, ^{\circ}\text{C}$
3.17	–	10	Вода	15	–	–	0	1,86	$T_{\text{зам}} = -27^{\circ}\text{C}$	$M, \text{г/моль}$
3.18	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	5	Вода	25	–	–	0	1,86	–	$T_{\text{зам}}, ^{\circ}\text{C}$
3.19	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	15	Диэтиловый эфир	375	35,6	2,10	–	–	–	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$
3.20	–	3,24	Бензол	40	80,2	2,57	–	–	$T_{\text{кип}} = 81,01$	$M, \text{г/моль}$

1.8. Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задач	№ варианта	№ задач
1	1.1, 2.1, 3.1	11	1.11, 2.11, 3.11
2	1.2, 2.2, 3.2	12	1.12, 2.12, 3.12
3	1.3, 2.3, 3.3	13	1.13, 2.13, 3.13
4	1.4, 2.4, 3.4	14	1.14, 2.14, 3.14
5	1.5, 2.5, 3.5	15	1.15, 2.15, 3.15
6	1.6, 2.6, 3.6	16	1.16, 2.16, 3.16
7	1.7, 2.7, 3.7	17	1.17, 2.17, 3.17
8	1.8, 2.8, 3.8	18	1.18, 2.18, 3.18
9	1.9, 2.9, 3.9	19	1.19, 2.19, 3.19
10	1.10, 2.10, 3.10	20	1.20, 2.20, 3.20

1.9. Экспериментальная часть

Лабораторная работа №1 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ»

1. Приготовление раствора кислоты заданной концентрации из более концентрированного раствора.

Необходимые реактивы и химическая посуда: исходный раствор кислоты, дистиллированная вода, мерный цилиндр или бюретка, мерная колба заданного объема.

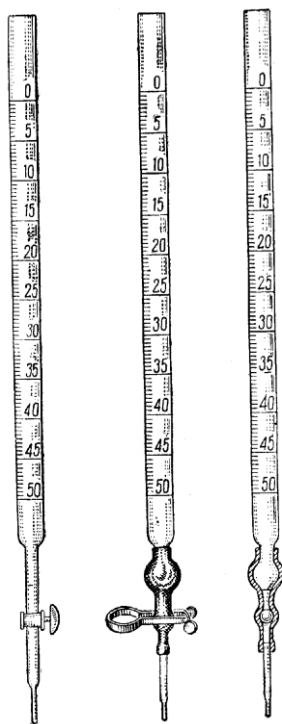


Рис. 1.3. Бюретки

Бюретка – прибор для точного отмеривания объемов жидкостей. Она представляет собой градуированную стеклянную трубку с краном внизу (рис. 1.3). Кран часто заменяют кусочком резиновой трубки со стеклянным шариком внутри. При сжатии пальцами трубки в том месте, где находится шарик, образуется складка и создается канал, через который может проходить жидкость (рис. 1.4).

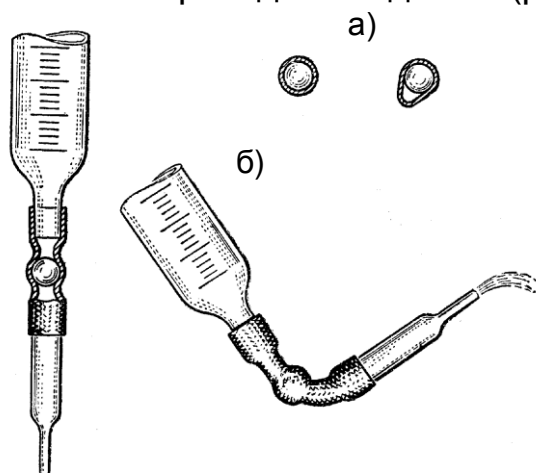


Рис. 1.4. Приспособление, заменяющее кран в бюретке, и обращение с ним:
а – создание канала для протекания жидкости,
б – удаление пузырька из «носика»

«Носик» бюретки всегда должен быть заполнен жидкостью, если в нем имеется пузырек воздуха, его следует удалить. Один из способов удаления пузырька показан на рис. 1.4, для этого поднимают носик вверх и нажимают на шарик. В начале работы уровень жидкости в бюретке устанавливают у нулевого деления. Отсчет показаний ведут по нижнему краю мениска.

Порядок выполнения работы

1. Получите у преподавателя задание.
2. Рассчитайте, сколько миллилитров исходного раствора кислоты потребуется для приготовления определенного объема заданного раствора (по условию задачи № 2 домашнего задания). Расчеты запишите в отчет.

Данные опыта и вычисления

Полученное задание:

- а) наименование кислоты
- б) заданная концентрация раствора $C_{\text{эк к-ты. теор}}$
- в) объем заданного раствора (мл)
- г) концентрация исходного раствора кислоты (%)

д) плотность исходного раствора кислоты (г/см^3)

Расчеты:

а) масса кислоты, необходимая для приготовления указанного в задаче объема кислоты, заданной концентрации (г)

б) масса исходного раствора кислоты, содержащая необходимое для приготовления заданного раствора, количество кислоты (г)

в) необходимый объем исходного раствора кислоты (мл)

г) теоретическая концентрация кислоты, выраженная через молярную концентрацию эквивалентов ($C_{\text{эк к-ты. теор.}}^*$, моль экв/л)

C^* – рассчитывается для вариантов, в которых заданная концентрация раствора кислоты выражена через молярную концентрацию (например, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2$ моль/л. В этом случае $C_{\text{эк к-ты. теор.}} = 2[\text{H}_2\text{SO}_4]$, так как $\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M/2$ (Э – эквивалентная масса, M – молярная масса кислоты, г/моль , 2 – основность кислоты). Для HCl – $C_{\text{эк к-ты. теор.}} = [\text{HCl}]$ ($M_{\text{HCl}} = \text{Э}_{\text{HCl}}$, основность HCl равна 1).

Методика работы

Рассчитанный объем исходного раствора кислоты отмерить с помощью мерного цилиндра или бюретки; внести в мерную колбу, соответствующую объему заданного раствора; перемешивая, добавить дистиллированной воды до отметки на мерной колбе (нижняя граница мениска жидкости должна установиться на кольцевой отметке мерной колбы).

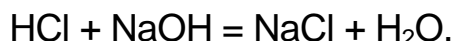
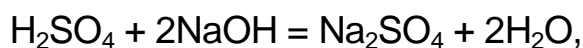
2. Титрование приготовленного раствора кислоты раствором щелочи

Необходимые реактивы химическая посуда: приготовленный в первой части лабораторной работы раствор кислоты, заданной концентрации $C_{\text{эк к-ты. теор.}}$; раствор щелочи NaOH , известной концентрации (T_{NaOH}); капельница со спиртовым раствором индикатора – фенолфталеина; бюретка, пипетка, резиновая груша, две конические колбы на 100 мл.

Пипетка – стеклянная градуированная или расширенная в средней части с меткой в верхней части трубка; нижняя часть пипетки заканчивается «носиком» небольшого диаметра. Чтобы наполнить пипетку, надо втянуть в нее резиновой грушей жидкость выше метки и быстро закрыть указательным пальцем правой руки ее верхнее отверстие. Вынув пипетку из раствора и держа ее над ним вертикально, ус-

тановить нижний край мениска жидкости в пипетке на нужной отметке. Перенести раствор в колбу для титрования.

Метод титрования основан на законе эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. В данном опыте речь идет о реакции нейтрализации – взаимодействии кислоты со щелочью – в результате которой образуются соль и вода:



В этом случае соотношение (1.5) можно записать так:

$$V_{\text{к}} \cdot C_{\text{эк. к-ты. экс.}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{эк. NaOH}}.$$

Откуда

$$C_{\text{эк. к-ты. экс.}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{эк. NaOH}}}{V_{\text{к}}}.$$

Методика работы

1. Пипеткой или мерным цилиндром отмерьте точный объем приготовленного раствора кислоты (по указанию преподавателя) и перенесите его в две конические колбочки (проводят два опыта для получения более точных данных). В каждую колбочку добавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина, в кислоте фенолфталеин бесцветный.

2. Налейте в бюретку раствор щелочи известной концентрации (T_{NaOH}) и установите уровень раствора в бюретке на нулевую отметку, которая находится вверху стеклянной трубочки бюретки.

3. Подставьте колбочку с раствором кислоты под бюретку с раствором щелочи и, перемешивая содержимое колбочки, по каплям добавляйте в нее раствор щелочи из бюретки до появления устойчивого малинового окрашивания. Опыт повторить дважды, каждый раз устанавливая уровень жидкости в бюретке на нулевую отметку.

4. Запишите объемы раствора щелочи NaOH в мл, пошедшие на титрование и вычислите молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора кислоты $C_{\text{эк. к-ты. экс.}}$.

Данные опыта и вычисления

1. Титр раствора NaOH, T_{NaOH} г/мл

2. Молярная концентрация эквивалента раствора NaOH $C_{\text{эк. NaOH}}$, моль экв/л

$$C_{\text{эк. NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{NaOH}}}.$$

3. Объем приготовленного раствора кислоты, взятый на титрование, V_K (по указанию преподавателя) (мл)

4. Объем раствора NaOH, пошедший на титрование:

$(V_{NaOH})_1$, (мл); $(V_{NaOH})_2$, (мл),

$$(V_{NaOH})^*_{cp} = \frac{(V_{NaOH})_1 + (V_{NaOH})_2}{2} = \text{..... (мл)}.$$

* Средний объем рассчитывается в том случае, если V_1 и V_2 отличаются меньше, чем на 0,5 мл. В противном случае п. 5 рассчитывается через V_1 и V_2 . В результате берется тот объем щелочи, который дает меньшую ошибку при расчете $C_{ЭК. К-ТЫ. ЭКС}$.

5. Молярная концентрация эквивалента приготовленного раствора кислоты $C_{ЭК. К-ТЫ. ЭКС}$ моль экв/л

$$C_{ЭК. К-ТЫ. ЭКС} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{ЭК. NaOH}}{V_K}.$$

$$6. \% \text{ ошибки} = \frac{C_{ЭК. К-ТЫ. ЭКС} - C_{ЭК. К-ТЫ. ТЕОР}}{C_{ЭК. К-ТЫ. ТЕОР}} \cdot 100\%.$$

Лабораторная работа №2

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ»

Методика работы

1. Налейте в бюретку до нулевой отметки раствор кислоты (HCl или H_2SO_4 по указанию преподавателя) известной молярной концентрации эквивалентов ($C_{ЭКВ. К-ТЫ}$). Возьмите четыре колбочки и налейте из бюретки в каждую из них по 10 мл раствора этой кислоты. Добавьте в каждую колбочку по 2–3 капли раствора фенолфталеина (в кислотном растворе фенолфталеин бесцветен).

2. Налейте в бюретку (для раствора щелочи) до нулевой отметки исследуемый раствор щелочи (NaOH).

3. Поставьте колбочку с раствором кислоты под бюретку со щелочью и медленно приливайте в нее раствор щелочи до появления устойчивого малинового окрашивания. Запишите объем щелочи, пошедший на титрование раствора кислоты в первой пробной колбочке.

4. Оттитруйте остальные три колбы. Титрование каждой колбочки начинайте при нулевом уровне раствора щелочи в бюретке.

5. Запишите полученные данные (объемы раствора щелочи NaOH в мл, пошедшие на титрование): V_1 , V_2 , V_3 . Определите среднее значение объема щелочи, пошедшего на титрование:

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}.$$

6. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов щелочи, используя закон эквивалентов:

$$V_{\text{к}} \cdot C_{\text{эк. к-ты. экс.}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{эк. NaOH}}.$$

Откуда

$$C_{\text{эк. NaOH}} = \frac{V_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{эк.к-ты}}}{V_{\text{NaOH}}}.$$

2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. Механизм процесса диссоциации

Электролитами называются вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Согласно теории электролитической диссоциации, эти вещества в растворах или расплавах распадаются (диссоциируют) на заряженные частицы – ионы.

Положительно заряженные ионы называются **катионами**, а отрицательно заряженные – **анионами**.

Возможность и степень распада вещества на ионы определяются природой растворенного вещества и растворителя. Электролиты представляют собой соединения, образованные за счет ионной или ковалентной полярной связи.

Когда кристалл соли, например, хлорид калия, попадает в воду, расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольные взаимодействия).

К катионам калия (K^+) молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-анионам (Cl^-) – положительными (рис. 2.1).

Иначе протекает диссоциация полярных молекул (рис. 2.2). Молекулы воды, притянувшиеся к полюсам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), дополнительно поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с тепловым движением окружающих молекул воды приводит к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

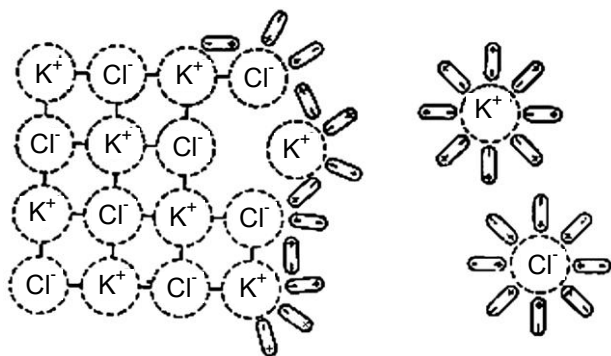


Рис. 2.1. Схема растворения соли KCl

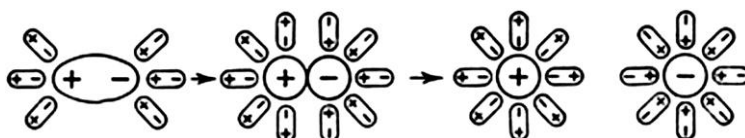


Рис. 2.2. Схема диссоциации полярных молекул в растворе

Согласно закону Кулона сила взаимодействия F двух зарядов e_1 и e_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга, выражается уравнением

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся заряды; она показывает, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме ($\varepsilon_{\text{вакуума}} = 1$).

Диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80,1$; этилового спирта $\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 25,2$; бензола $\varepsilon_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,3$. Чем больше ε растворителя, тем слабее притягиваются друг к другу противоположно заряженные ионы и тем интенсивнее идет диссоциация электролита на ионы.

2.2. Сильные и слабые электролиты

Диссоциация электролита количественно характеризуется степенью диссоциации. **Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, диссоциированных на ионы $N_{\text{дисс.}}$, к общему числу молекул растворенного электролита N .**

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N},$$

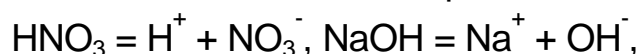
α – доля молекул электролита, распавшихся на ионы.

Степень диссоциации электролита зависит от многих факторов: природы электролита, природы растворителя, концентрации раствора, температуры.

По способности к диссоциации электролиты условно разделяют на сильные и слабые. Электролиты, которые в растворе существуют только в виде ионов, принято называть **сильными**. Электролиты, которые в растворенном состоянии находятся частично в виде молекул и частично в виде ионов, называются **слабыми**.

К сильным электролитам относятся почти все соли, некоторые кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HI , HClO_4 , гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (см. прил., табл. 3).

Процесс диссоциации сильных электролитов идет до конца:



и в уравнениях диссоциации ставятся знаки равенства.

Применительно к сильным электролитам понятие «степень диссоциации» носит условный характер. «Кажущаяся» степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$) ниже истинной (см. прил., табл. 3). С увеличением концентрации сильного электролита в растворе усиливается взаимодействие разноименно заряженных ионов. При достаточном приближении друг к другу они образуют ассоциаты. Ионы в них разделены слоями полярных молекул воды, окружающих каждый ион. Это сказывается на уменьшении электропроводности раствора, т.е. создается эффект неполной диссоциации.

Для учета этого эффекта введен коэффициент активности γ , который уменьшается с возрастанием концентрации раствора, изменяясь в пределах от 0 до 1. Для количественного описания свойств растворов сильных электролитов пользуются величиной, называемой **активностью** (a).

Под активностью иона понимают ту эффективную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях.

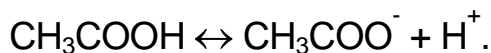
Активность иона (a) равна его молярной концентрации (C), умноженной на коэффициент активности (γ):

$$a = \gamma C.$$

Использование активности вместо концентрации позволяет применять к растворам закономерности, установленные для идеальных растворов.

К слабым электролитам относятся некоторые минеральные (HNO_2 , H_2SO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , HCN , H_3PO_4) и большинство органических кислот (CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.), гидроксид аммония NH_4OH и все малорастворимые в воде основания, органические амины.

Диссоциация слабых электролитов обратима. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. В соответствующих уравнениях диссоциации ставится знак обратимости (\leftrightarrow). Например, уравнение диссоциации слабой уксусной кислоты записывается так:



В растворе слабого бинарного электролита (KA) устанавливается следующее равновесие, характеризующееся константой равновесия, называемой константой диссоциации K_d :

$$KA \leftrightarrow K^+ + A^-,$$

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}.$$

Если в 1 л раствора растворено C молей электролита KA и степень диссоциации равна α , значит, продиссоциировало αC молей электролита и образовалось каждого иона по αC молей. В недиссоциированном состоянии остается $(C - \alpha C)$ молей KA .



$$C - \alpha C \quad \alpha C \quad \alpha C$$

Тогда константа диссоциации будет равна:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (2.1)$$

Так как константа диссоциации не зависит от концентрации, то выведенное соотношение выражает зависимость степени диссоциации слабого бинарного электролита от его концентрации. Из уравнения (2.1) видно, что уменьшение концентрации слабого электролита в растворе приводит к росту степени его диссоциации. Уравнение (2.1) выражает **закон разбавления Оствальда**.

Для очень слабых электролитов (при $\alpha \ll 1$), уравнение Оствальда можно записать следующим образом:

$$K_d \approx \alpha^2 C, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}. \quad (2.2)$$

Константа диссоциации для каждого электролита постоянна при данной температуре, она не зависит от концентрации раствора и характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем выше K_d , тем в большей степени электролит диссоциирует на ионы. Кон-

станты диссоциации слабых электролитов приведены в таблицы (см. прил., табл. 1).

2.3. Электролитическая диссоциация солей, кислот и гидроксидов

Основания и кислородсодержащие кислоты содержат связь R-OH, где R – атом элемента или атом, к которому присоединены другие группы (например, NH_4^+ , CH_3COO^-).

Различают основной и кислотный тип диссоциации:



При электролитической диссоциации происходит разрыв связей с наибольшей степенью ионности. Чем больше разность относительных электроотрицательностей (ОЭО) элементов, образующих связь, тем сильнее связь поляризована, т.е. тем большую степень ионности она имеет и тем легче происходит диссоциация на ионы. Например, в соединении NaOH разность ОЭО кислорода и натрия ($\Delta\text{ОЭО}_{\text{O-Na}}$) равна:

$$3,5 - 0,9 = 2,6.$$

Разность ОЭО кислорода и водорода ($\Delta\text{ОЭО}_{\text{O-H}}$) равна:

$$3,5 - 2,1 = 1,4.$$

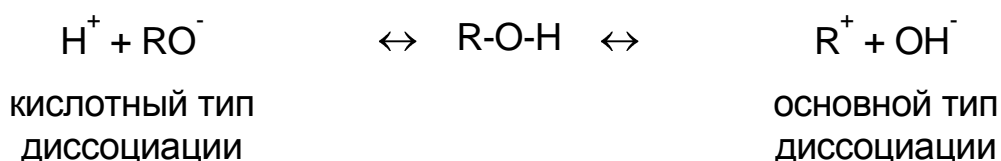
Степень ионности связи Na-O больше, чем у связи O-H. Поэтому NaOH диссоциирует по **основному типу** и является типичным основанием: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

В соединении HClO_4 :

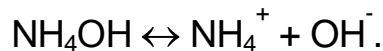
$$\Delta\text{ОЭО}_{\text{O-Cl}} = 3,5 - 3,0 = 0,5; \Delta\text{ОЭО}_{\text{O-H}} = 3,5 - 2,1 = 1,4.$$

Степень ионности связи Cl-O меньше, чем связи O-H. Соединение HClO диссоциирует по **кислотному типу** и является типичной кислотой: $\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$.

Если степени ионности связей O-R и O-H сравнимы по величине, то электролиты проявляют свойства и кислоты, и основания, т.е. имеют **двойственный** характер диссоциации. В нейтральной среде у таких электролитов устанавливается сложное равновесие:

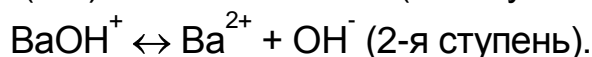
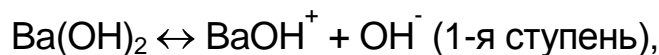


Основаниями (гидроксидами) с точки зрения электролитической диссоциации называются электролиты, которые в качестве анионов образуют только анионы гидроксила OH^- . Например:

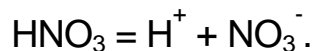


Основания многовалентных металлов диссоциируют ступенчато, а значит, такие гидроксиды будут иметь несколько констант диссоциации.

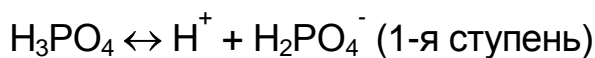
Например:



Кислотами, с точки зрения электролитической диссоциации, называются электролиты, которые в качестве катионов образуют только катионы водорода H^+ . Например:



Многоосновные слабые кислоты диссоциируют ступенчато. Например:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3},$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8},$$

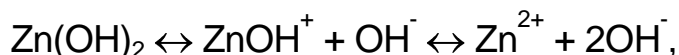


$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

Всегда $K_1 > K_2 > K_3$, т.е. многоосновная кислота при диссоциации по первой ступени ведет себя как более сильная кислота, чем по второй и третьей.

Амфотерные электролиты, с точки зрения электролитической диссоциации, участвуют в сложных ионных равновесиях, в которых образуются и катионы водорода, и анионы гидроксила, т.е. амфотерные электролиты в водных растворах в зависимости от характера среды могут диссоциировать как по типу основания, так и по типу кислоты.

Например, гидроксид цинка диссоциирует в кислой среде по типу основания:



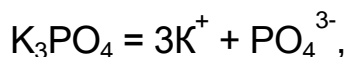
а в щелочной среде – по типу кислоты:



К амфотерным электролитам относятся: гидроксид цинка Zn(OH)_2 ; гидроксид свинца Pb(OH)_2 ; гидроксид олова Sn(OH)_2 ; гидроксид алюминия Al(OH)_3 ; гидроксид хрома Cr(OH)_3 и др.

Солями с точки зрения электролитической диссоциации, называются электролиты, которые диссоциируют с образованием катионов металла (или аммония NH_4^+) и анионов кислотного остатка.

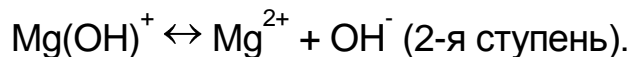
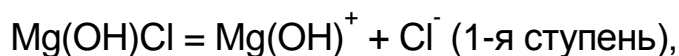
Например:



Кислые соли (продукты неполного замещения атомов водорода кислоты на металл) диссоциируют по ступеням. Например:



Основные соли (продукты неполного замещения гидроксильной группы основания на кислотный остаток) также диссоциируют по ступеням:



2.4. Смещение ионных равновесий

В растворе слабого электролита устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Согласно принципу Ле Шателье, изменяя концентрации участников равновесия, его можно смещать в нужном направлении.

Рассмотрим смещение ионного равновесия при диссоциации уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению

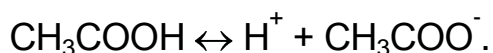


1. Если к раствору уксусной кислоты прибавить ее соль CH_3COONa , которая полностью диссоциирует на ионы:

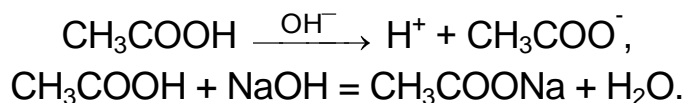


то в растворе появится добавочное количество одноименных ионов CH_3COO^- , и, согласно принципу Ле Шателье, произойдет смещение равновесия диссоциации уксусной кислоты влево, в сторону образования недиссоциированных молекул CH_3COOH .

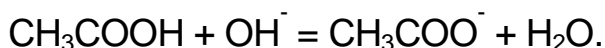
2. Удаляя из сферы равновесия слабого электролита одного из ионов, например, связывая его в слабо диссоциирующее соединение (H_2O), можно усилить диссоциацию этого электролита:



Так, связывая ионы H^+ уксусной кислоты в недиссоциированные молекулы воды путем введения в раствор ионов OH^- , равновесие диссоциации уксусной кислоты смещают вправо, вызывая этим дополнительную диссоциацию кислоты, и она полностью вступает в реакцию со щелочью:



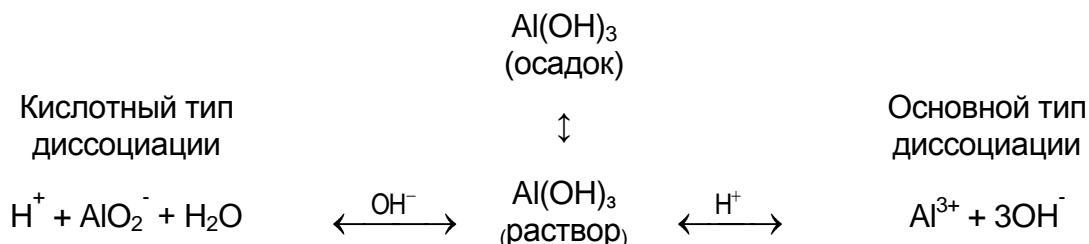
В сокращенном ионном виде реакция записывается так:



2.5. Ионные равновесия в растворах амфотерных электролитов

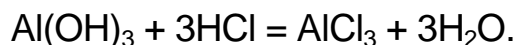
Амфотерные электролиты являются слабыми электролитами. Способность амфотерных электролитов практически полностью реагировать как с кислотами, так и со щелочами, образуя и в том, и в другом случае соли, связана с двойственным характером их диссоциации. В растворах амфотерных электролитов устанавливается сложное гетерогенное равновесие между осадком и раствором.

Например, диссоциацию амфотерного электролита – гидроксида алюминия можно выразить схемой:

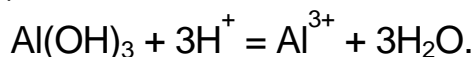
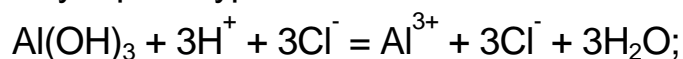


Если к раствору гидроксида алюминия добавлять кислоту (увеличивать концентрацию катионов водорода H^+), равновесие будет смещаться в сторону диссоциации по основному типу. Гидроксид алюминия будет вести себя как основание.

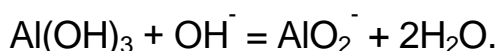
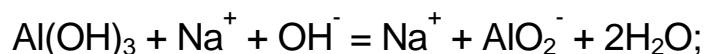
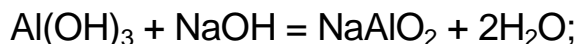
Этот процесс может быть выражен уравнением



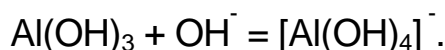
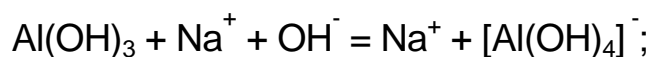
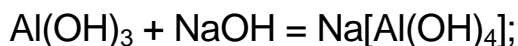
Ионно-молекулярные уравнения:



Если к раствору $Al(OH)_3$ добавлять щелочь, то увеличивается концентрация гидроксид-ионов (OH^-) и равновесие диссоциации гидроксида алюминия будет смещаться в сторону диссоциации по кислотному типу. Гидроксид алюминия будет вести себя как кислота:



В щелочных растворах алюминий находится в виде иона $[Al(OH)_4]^-$, ион AlO_2^- обнаружен только в растворах с $pH > 13$, поэтому последнюю реакцию можно записать в следующем виде:



Таким образом, **проявление амфотерными электролитами двойственных свойств (кислоты и основания) объясняется смещением равновесия при введении в раствор одноименных ионов.**

2.6. Ионное равновесие в гетерогенных системах.

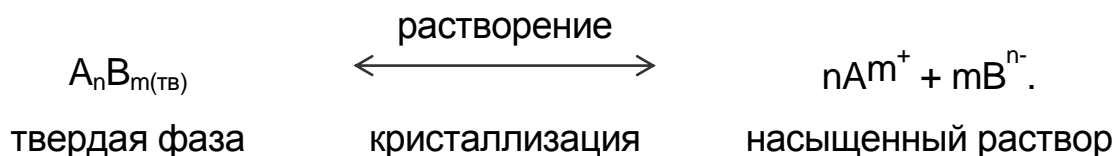
Произведение растворимости

В насыщенных растворах малорастворимых солей (все соли являются сильными электролитами), кристаллы которых построены из ионов, устанавливается равновесие между гидратированными ионами в растворе и ионами в кристаллах (твёрдая фаза).

Насыщенный раствор получается тогда, когда дальнейшее растворение данного вещества в растворе прекращается. В насыщен-

ном растворе концентрация этого вещества максимальна при данных условиях. **Концентрация вещества в его насыщенном растворе называется его растворимостью C_p .**

Растворимость выражается в моль/л или г/л. Так, в насыщенном растворе электролита A_nB_m , находящегося в равновесии с его твердой фазой, устанавливается следующее равновесие:



Поскольку в растворах сильных электролитов состояние ионов определяется их активностями, то константа равновесия этого процесса выразится следующим уравнением:

$$K = \frac{a^n A^{m+} \cdot a^m B^{n-}}{a_{A_nB_m}}.$$

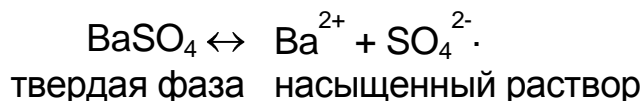
Прямой и обратный процессы являются гетерогенными, так как протекают на поверхности осадка. Знаменатель этой дроби, т.е. активность твердого вещества, есть величина постоянная, поэтому произведение $K \cdot a_{A_nB_m}$ тоже величина постоянная при данной температуре. Отсюда следует, что произведение активностей ионов тоже представляет собой постоянную величину, называемую произведением растворимости (ПР):

$$\text{ПР} = a^n \cdot A^{m+} \cdot a^m \cdot B^{n-}. \quad (2.3)$$

Произведение растворимости малорастворимого электролита равно произведению концентраций его ионов в насыщенном растворе в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Если сильный электролит малорастворим, то концентрация его ионов в насыщенном растворе незначительна и коэффициент активности близок к единице ($\gamma = 1$), поэтому активности заменяют молярными концентрациями ионов.

Например, в насыщенном растворе сульфата бария устанавливается равновесие:

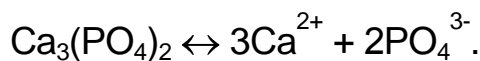


Произведение растворимости имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}.$$

Эта величина постоянна при данной температуре. Значения величин произведений растворимости малорастворимых солей и оснований для стандартных условий сведены в таблицы (см. прил., табл. 6).

В насыщенном растворе фосфата кальция устанавливается равновесие:



твёрдая фаза насыщенный раствор

Произведение растворимости имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ПК ионов электролита становится больше ПР, такой раствор называется **перенасыщенным**. При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, **условием образования осадка является превышение величины произведения концентраций (ПК) ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости:**

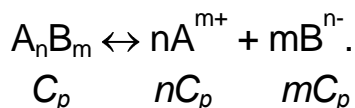
$$\text{ПК} > \text{ПР}.$$

В результате образования осадка концентрация другого иона, входящего в состав электролита, тоже изменяется. Устанавливается новое равновесие, при котором произведение концентраций ионов электролита вновь становится равным ПР. Условие **ПК = ПР** соответствует **насыщенному** раствору.

Если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов (например, связав его каким-либо другим ионом), произведение концентраций ионов будет меньше значения ПР, раствор станет **ненасыщенным**, а равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка. Следовательно, **растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентраций его ионов меньше значения ПР:**

$$\text{ПК} < \text{ПР}.$$

Рассмотрим гетерогенное равновесие, устанавливающееся между насыщенным раствором электролита (A_nB_m) и его осадком:



твёрдая фаза насыщенный раствор

Произведение растворимости связано с растворимостью C_p , выраженной в моль/л. Исходя из значений ПР можно вычислять растворимость малорастворимых электролитов, и наоборот, зная растворимость, рассчитывать ПР:

$$\text{ПР}_{A_n B_m} = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = (n C_p)^n \cdot (m C_p)^m = n^n \cdot m^m \cdot C_p^{n+m},$$

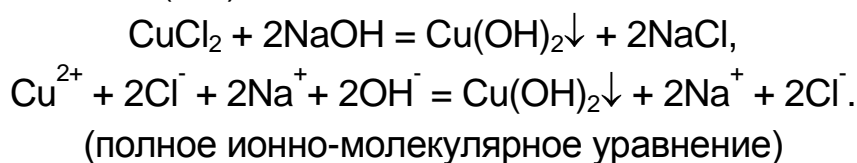
$$C_p = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}. \quad (2.4)$$

2.7. Смещение равновесий в ионных реакциях.

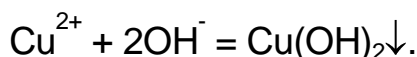
Направление ионных реакций

Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и идут в сторону образования газообразных или малорастворимых веществ (см. прил., табл. 6), или слабых электролитов.

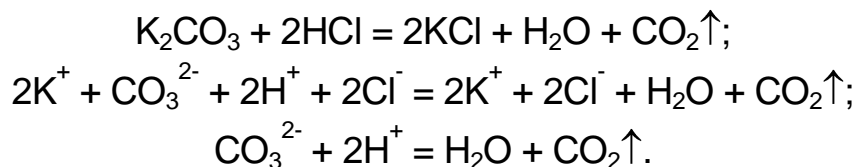
Например, при добавлении щелочи в раствор хлорида меди образуется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



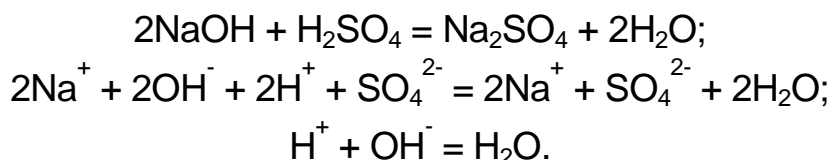
Равновесие сдвигается вправо из-за образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Сокращенное ионное уравнение отражает сущность ионной реакции:



Пример реакции, которая протекает в сторону образования одновременно газообразного продукта CO_2 и мало диссоциирующего вещества H_2O :



Пример ионной реакции, протекающей в сторону образования слабодиссоциирующего электролита, например H_2O :



В ионных или ионно-молекулярных уравнениях реакций с участием электролитов **сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества, записывают в виде молекул.**

Суммы электрических зарядов в левой и правой частях ионно-молекулярных уравнений должны быть равны.

2.8. Ионное произведение воды

Вода является очень слабым электролитом, диссоциирующим по уравнению $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Константа диссоциации воды при 22°C равна:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Доля молекул воды, диссоциированных на ионы, настолько мала, что концентрацию недиссоциированных молекул можно считать постоянной и равной числу молей воды в литре, т.е.

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Молярная масса воды равна 18 г/моль.

Подставив это значение в выражение константы диссоциации, получим

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \times 55,56 = 10^{-14}.$$

Эта постоянная величина называется **ионным произведением воды** ($K_{\text{H}_2\text{O}}$); она не зависит от присутствия в воде других ионов (но зависит от температуры). Всякий водный раствор, как и чистая вода, содержит ионы H^+ и OH^- и ни в каком случае $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ не могут быть равны нулю, так как при этом их произведение должно обратиться в нуль.

При растворении в воде какой-либо кислоты концентрация катионов водорода $[\text{H}^+]$ увеличивается, а концентрация $[\text{OH}^-]$ уменьшается, и наоборот. Величина ионного произведения при этом постоянная $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

При диссоциации чистой воды

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В кислой среде $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и соответственно $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Например, при $[HCl] = 0,1$ моль/л $pH = 1$.

В щелочной среде $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и соответственно $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Например, при $[KOH] = 0,1$ моль/л $pH = 13$.

2.9. Водородный показатель среды (pH)

Воспользовавшись одной из величин $[H^+]$ или $[OH^-]$, можно количественно охарактеризовать кислотные и щелочные свойства растворов. Обычно для этого используют концентрацию катионов водорода $[H^+]$, но эта величина выражается дробными и часто очень малыми числами, которыми неудобно оперировать. Поэтому для количественной характеристики кислотности или щелочности раствора пользуются особой величиной, называемой **водородным показателем pH**:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Тогда для нейтральной среды $pH = 7$, для кислотной среды $pH < 7$, для щелочной среды $pH > 7$.

В таблице 10 приложения показана взаимосвязь концентраций ионов $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH в кислых и щелочных растворах.

Одним из методов оценки величины pH является метод, основанный на применении индикаторов – веществ, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов $[H^+]$, т.е. величины pH раствора.

Изменение окраски каждого индикатора наблюдается только в некоторых пределах значений pH.

Интервал значений pH, в котором окраска индикатора изменяется в соответствии с изменением pH, называется **областью перехода** или **интервалом индикатора**.

2.10. Гидролиз солей

Гидролиз соли – это реакция взаимодействия соли с водой, приводящая, в зависимости от природы соли, к образованию кислоты и основания.

Таким образом, гидролиз – это процесс, обратный нейтрализации (реакции между кислотой и основанием с образованием воды, сопровождающейся выделением теплоты).



Так как большинство солей – сильные электролиты и находятся в водном растворе в виде ионов, то уравнения реакции гидролиза можно записать как реакцию между ионами, образующими соль, и молекулами воды.

Гидролиз – обратимый процесс, и поэтому только часть молекул соли, присутствующих в растворе, подвергается гидролизу. Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза β , представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул $C_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации молекул электролита C :

$$\beta = C_{\text{гидр}}/C.$$

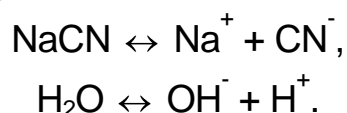
Степень гидролиза увеличивается с разбавлением раствора и повышением температуры, поскольку гидролиз – процесс эндотермический.

Кроме того, если в результате гидролиза образуются, например, летучие вещества, равновесие смещается вправо и гидролиз может пойти практически до конца.

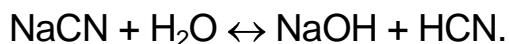
Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислот с основаниями, то возможны четыре варианта гидролиза солей.

1. **Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием** (NaCl, K₂SO₄, NaNO₃ и др.). Такие соли не подвергаются гидролизу, так как не взаимодействуют с водой с образованием слабых электролитов, и их растворы нейтральны (pH = 7).

2. **Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием** (KCN, CH₃COONa, Na₂CO₃ и др.). Гидролиз такой соли рассмотрим на примере цианида натрия. В системе, состоящей из NaCN и воды, происходят следующие процессы диссоциации:



В этом случае происходит связывание ионов H^+ с ионами CN^- в молекулы очень слабой синильной кислоты (HCN). В результате в растворе увеличивается концентрация ионов $[\text{OH}^-]$, так как произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ – величина постоянная. Поэтому раствор проявляет щелочные свойства (pH > 7). Уравнение гидролиза этой соли имеет вид:



В ионной форме $\text{Na}^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{HCN}$.

В сокращенной ионной форме $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$, ($\text{pH} > 7$).

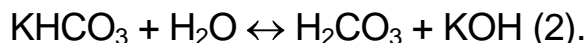
Гидролиз солей многоосновных слабых кислот идет обычно в несколько стадий, и продуктами гидролиза являются кислые соли.

Например, гидролиз карбоната калия идет в две стадии:



В ионной форме $2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{K}^+ + \text{OH}^-$.

В сокращенной ионной форме $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.



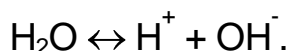
В ионной форме $\text{K}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{K}^+ + \text{OH}^-$.

В сокращенной ионной форме $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, ($\text{pH} > 7$).

Степень гидролиза от первой стадии к последующей уменьшается.

В результате гидролиза солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, их растворы обнаруживают щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

3. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием (ZnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Гидролиз такой соли рассмотрим на примере хлорида аммония:



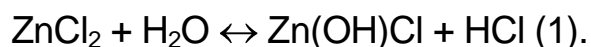
В этом случае происходит связывание ионов OH^- ионами NH_4^+ в молекулы слабого основания NH_4OH . В растворе преобладают ионы H^+ и проявляются кислотные свойства ($\text{pH} < 7$).

Уравнение гидролиза $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$.

В ионной форме $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

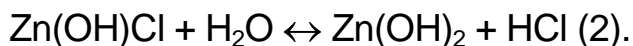
В сокращенной ионной форме $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$, ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз солей многовалентных металлов протекает по стадиям. На первой стадии образуется основная соль. Например, гидролиз ZnCl_2 идет в две стадии:



В ионной форме $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn(OH}^+) + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$.

В сокращенной форме $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{ZnOH}^+) + \text{H}^+$, ($\text{pH} < 7$).



В ионной форме $\text{Zn}(\text{OH}^+) + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

В сокращенной ионной форме $\text{Zn}(\text{OH}^+) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$, ($\text{pH} < 7$).

Следовательно, растворы солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, имеют кислотную реакцию ($\text{pH} < 7$).

4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием (NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Такие соли подвергаются гидролизу наиболее полно:



В этом случае образуются одновременно молекулы слабых электролитов NH_4OH и HCN и происходит связывание как ионов H^+ , так и ионов OH^- . Раствор будет проявлять слабокислотные или слабощелочные свойства в зависимости от того, кислота или основание имеет более высокое значение константы диссоциации.

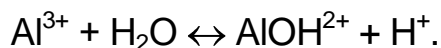
Раствор NH_4CN имеет слабощелочную реакцию, так как константа диссоциации NH_4OH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$) больше, чем у HCN ($K_d = 7,2 \cdot 10^{-10}$).

Уравнение гидролиза $\text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$.

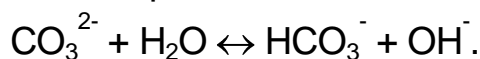
В ионной форме $\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$.

Совместный гидролиз солей. При совместном присутствии в растворе двух солей, одна из которых образована слабой кислотой, а другая – слабым основанием, идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, ибо ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O .

Например, нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – соль, образованная слабым основанием, гидролизруется следующим образом:

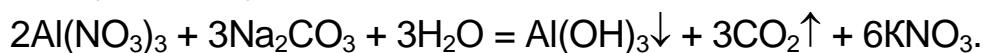


Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль, образованная слабой кислотой, гидролизруется следующим образом:

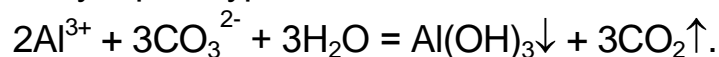


При сливании растворов этих солей гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца.

Молекулярное уравнение:



Ионно-молекулярное уравнение:



Процесс гидролиза практически заканчивается на первой – второй стадии из-за смещения равновесия в обратном направлении при увеличении или уменьшении pH, вызванном гидролизом.

Процессы гидролиза имеют большое значение на практике. Так, при схватывании портландцемента, наряду с гидратацией, большую роль играют процессы гидролиза солей, входящих в его состав. Например, при гидролизе силикатов кальция образуется гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), создавая сильнощелочную среду в порах цемента:



Щелочная среда обеспечивает коррозионную устойчивость и целостность стальной арматуры в железобетоне.

Вопросы для самоконтроля

1. Особенности растворов электролитов.
2. Механизм электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Понятие об активности сильного электролита.
3. Степень и константа диссоциации слабого электролита: зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.
4. Особенности равновесия в растворах труднорастворимых сильных электролитов. Произведение растворимости, понятие о насыщенных растворах.
5. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель (pH) раствора и способы его определения.
6. Ионное равновесие в растворах гидроксидов и кислот. Смещение равновесия.
7. Ионные равновесия в растворах амфотерных гидроксидов, смещение равновесия.
8. Гидролиз солей. Примеры гидролиза солей: а) многоосновных кислот и б) многовалентных металлов.
9. Совместный гидролиз солей. Примеры.

2.11. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Рассчитайте константу диссоциации уксусной кислоты.

Решение. Константу диссоциации уксусной кислоты определяем исходя из уравнения, отражающего закон разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0132} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида кальция, если известно, что степень диссоциации его в таком растворе равна 72%, а концентрация ионов хлора равна $[Cl^-] = 0,5$ моль/л.

Решение. Хлорид кальция – соль, сильный электролит, диссоциирует по уравнению:



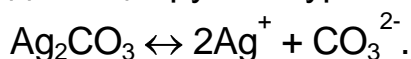
Из уравнения диссоциации видно, что из одного моля хлорида кальция при диссоциации образуется два моля ионов хлора, следовательно, 0,5 молей Cl^- образовалось при диссоциации 0,25 молей $CaCl_2$, что составляет 72% от всего присутствующего в растворе количества хлористого кальция.

Следовательно, концентрация раствора хлорида кальция равна:

$$[CaCl_2] = \frac{0,25 \cdot 100}{72} = 0,347 \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Произведение растворимости карбоната серебра Ag_2CO_3 при 25°C равно $6,15 \cdot 10^{-12}$. Рассчитайте растворимость этого вещества и концентрации ионов $[Ag^+]$ и $[CO_3^{2-}]$ в насыщенном растворе.

Решение. Ag_2CO_3 диссоциирует по уравнению:



При диссоциации ионов Ag^+ получается вдвое больше, чем ионов CO_3^{2-} , а концентрация ионов $[CO_3^{2-}]$ равна концентрации молекул Ag_2CO_3 в насыщенном растворе.

Выразим концентрации ионов серебра и карбоната через концентрацию соли Ag_2CO_3 в ее насыщенном растворе или, что то же самое, через растворимость соли (C_p), выраженную в моль/л:

$$[CO_3^{2-}] = [Ag_2CO_3] = C_{p(Ag_2CO_3)}; [Ag^+] = 2[Ag_2CO_3] = 2C_{p(Ag_2CO_3)};$$

$$ПР_{Ag_2CO_3} = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] = (2C_p)^2 \cdot C_p = 4C_p^3.$$

Отсюда

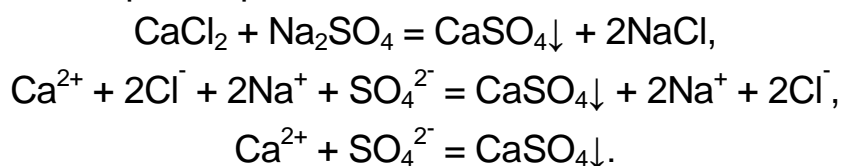
$$C_{p(Ag_2CO_3)} = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,15 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{p}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = 1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$[\text{Ag}^+] = 2 C_{\text{p}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = 2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 4. Произведение растворимости сульфата кальция при 25°C равно $6,1 \cdot 10^{-5}$. Определите, образуется ли осадок CaSO_4 при смешении равных объемов раствора хлорида кальция с концентрацией $[\text{CaCl}_2] = 0,1$ моль/л и раствора сульфата натрия с концентрацией $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение реакции, протекающей при смешении указанных растворов:



Произведение растворимости – характеристика насыщенного раствора малорастворимого электролита. Если произведение концентраций ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ после смешения растворов, содержащих эти ионы, будет больше, чем $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, то раствор станет перенасыщенным и осадок выпадет. Если произведение концентраций ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе меньше, чем $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, то раствор будет ненасыщенным и осадок не выпадет. При смешении равных объемов растворов объем смеси вдвое больше исходного, а концентрация каждого из растворенных веществ уменьшается вдвое, т.е. $[\text{CaCl}_2] = 0,05$ моль/л, а $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,005$ моль/л. Концентрации ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ соответственно равны: $[\text{Ca}^{2+}] = 0,05$ моль/л, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,005$ моль/л. Произведение концентраций ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ $\text{ПК}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4}$; $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

Так как в рассматриваемом случае $\text{ПК}_{\text{CaSO}_4} > \text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, то осадок CaSO_4 образуется.

Пример 5. Рассчитайте концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе с $\text{pH} = 12,4$. Определите характер среды.

Решение. По величине pH определяем концентрацию ионов водорода в растворе.

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\lg[\text{H}^+], \\ \lg[\text{H}^+] &= -12,4.\end{aligned}$$

Следовательно: $[H^+] = 10^{-12,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-13} = 3,98 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Исходя из ионного произведения воды $K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ находим $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-13}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{3,98 \cdot 10^{-13}} = 2,5 \cdot 10^{-2} = 0,025$ моль/л. Так как $[OH^-] > [H^+]$, то раствор имеет щелочной характер ($pH > 7$).

2.12. Задачи для домашнего задания

1. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакций между следующими веществами:

№ задачи	Уравнения реакций		
1.1	$K_2S + Pb(NO_3)_2$;	$Cr(OH)_3 + HCl$;	$Zn(OH)NO_3 + NaOH$
1.2	$CaCO_3 + HNO_3$;	$Sn(OH)_2 + HNO_3$;	$FeCl_3 + KOH$
1.3	$NH_4OH + FeCl_3$;	$Pb(OH)_2 + HNO_3$;	$Na_2HPO_4 + NaOH$
1.4	$Cu(NO_3)_2 + NaOH$;	$CuSO_4 + NaOH$;	$NaHCO_3 + HCl$
1.5	$Pb(NO_3)_2 + HCl$;	$Cr(OH)_3 + HNO_3$;	$ZnOHNO_3 + KOH$
1.6	$CaCl_2 + H_2SO_4$;	$Cr(OH)_3 + HCl$;	$KHS + H_2SO_4$
1.7	$Be(OH)_2 + HNO_3$;	$Be(OH)_2 + HNO_3$;	$CH_3COOH + NH_4OH$
1.8	$NaHSO_4 + NaOH$;	$Al(OH)_3 + HNO_3$;	$Pb(NO_3)_2 + AlCl_3$
1.9	$Al(OH)_2NO_3 + NaOH$;	$Be(OH)_2 + HCl$;	$Al + HCl$
1.10	$NaHCO_3 + NaOH$;	$Pb(OH)_2 + HCl$;	$H_2S + NH_4OH$
1.11	$MgOHCl + HCl$;	$Cr(OH)_3 + H_2SO_4$;	$Zn + H_2SO_4$
1.12	$AlCl_3 + AgNO_3$;	$Na_2SiO_3 + HCl$;	$NH_4Cl + Ca(OH)_2$
1.13	$BaCl_2 + H_2SO_4$;	$Al(OH)_3 + HCl$;	$Zn(NO_3)_2 + KOH$
1.14	$Ca(OH)_2 + HNO_3$;	$Pb(OH)_2 + HCl$;	$Na_2SO_3 + H_2SO_4$
1.15	$FeS + HCl$;	$Be(OH)_2 + HCl$;	$FeCl_3 + Na_2SO_4$
1.16	$(NH_4)_2CO_3 + HCl$;	$Sn(OH)_2 + HCl$;	$Na_2CO_3 + AlCl_3$
1.17	$Cu(OH)_2 + HNO_3$;	$Zn(OH)_2 + HNO_3$;	$K_2SO_3 + H_2SO_4$
1.18	$CuSO_4 + NaOH$;	$NaOH + H_2SO_4$;	$AgNO_3 + CuSO_4$
1.19	$CuOHCl + NaOH$;	$Sn(OH)_2 + H_2SO_4$;	$HClO_4 + NaOH$
1.20	$H_2CO_3 + KOH$;	$Pb(OH)_2 + H_2SO_4$;	$NaOCl + HNO_3$

2. Определить молярную концентрацию вещества, степень диссоциации (α) или константу диссоциации (K_d) первой степени:

№ задачи	Формула вещества	Концентрация, моль/л	Степень диссоциации α , %	Константа диссоциации K_d	Определить
2.1	$CaCl_2$	$[Cl^-] = 0,55$	70	—	$[CaCl_2]$
2.2	Na_2SO_4	$[Na^+] = 0,25$	90	—	$[Na_2SO_4]$
2.3	H_2SO_3	0,65	—	$1,6 \cdot 10^{-2}$	α
2.4	H_2SO_3	0,25	—	$1,6 \cdot 10^{-2}$	α
2.5	H_2SO_3	0,1	—	$1,6 \cdot 10^{-2}$	α
2.6	HCN	0,1	—	$7,9 \cdot 10^{-10}$	α
2.7	Na_2SO_4	$[Na^+] = 0,5$	60	—	$[Na_2SO_4]$
2.8	H_3PO_4	0,45	—	$7,5 \cdot 10^{-3}$	α

№ задачи	Формула вещества	Концентрация, моль/л	Степень диссоциации α , %	Константа диссоциации K_d	Определить
2.9	HClO	0,25	0,07	–	K_d
2.10	HF	0,17	7	–	K_d
2.11	NH ₄ OH	0,25	1,3	–	K_d
2.12	CH ₃ COOH	0,1	1,34	–	K_d
2.13	CH ₃ COOH	0,08	1,5	–	K_d
2.14	CH ₃ COOH	0,06	2,45	–	K_d
2.15	CH ₃ COOH	0,01	4,15	–	K_d
2.16	HClO ₂	0,25	–	$1,1 \cdot 10^{-2}$	α
2.17	CuSO ₄	[Cu ²⁺] = 0,05	80	–	[CuSO ₄]
2.18	H ₄ SiO ₄	0,01	–	$1,3 \cdot 10^{-10}$	α
2.19	H ₂ S	0,05	–	$1,0 \cdot 10^{-7}$	α
2.20	HClO	0,03	–	$2,95 \cdot 10^{-8}$	α

3. Определить концентрации ионов, растворимость (C_p) или произведение растворимости (ПР) вещества:

№ задачи	Формула вещества	C_p , моль/л	ПР	Определить
3.1	CaCO ₃	–	$6,9 \cdot 10^{-5}$	C_p , [Ca ²⁺]
3.2	PbBr ₂	$1,32 \cdot 10^{-2}$	–	ПР, [Br [–]]
3.3	Ag ₂ CrO ₄	10^{-4}	–	ПР, [Ag ⁺]
3.4	PbI ₂	$1,26 \cdot 10^{-3}$	–	ПР, [Pb ²⁺]
3.5	AgBr	–	$5,0 \cdot 10^{-13}$	C_p , [Ag ⁺]
3.6	Ag ₂ S	–	$1,6 \cdot 10^{-49}$	[Ag ⁺]
3.7	Fe(OH) ₃	$1,94 \cdot 10^{-10}$	–	ПР, [OH [–]]
3.8	PbCl ₂	–	$2,1 \cdot 10^{-5}$	C_p , [Cl [–]]
3.9	CaF ₂	$2,15 \cdot 10^{-4}$	–	ПР, [Ca ²⁺]
3.10	CaSO ₄	$6,63 \cdot 10^{-3}$	–	ПР, [Ca ²⁺]
3.11	AgBrO ₃	–	$5,5 \cdot 10^{-5}$	C_p , [Ag ⁺]
3.12	Fe(OH) ₂	–	$1,6 \cdot 10^{-15}$	C_p , [OH [–]]
3.13	Cr(OH) ₃	$1,24 \cdot 10^{-8}$	–	ПР, [OH [–]]
3.14	Zn(OH) ₂	$1,44 \cdot 10^{-6}$	–	ПР, [OH [–]]
3.15	Ag ₂ SO ₄	–	$2 \cdot 10^{-5}$	C_p , [Ag ⁺]
3.16	ZnCO ₃	$3,74 \cdot 10^{-6}$	–	ПР, [Zn ²⁺]
3.17	Ni(OH) ₂	–	$1,6 \cdot 10^{-14}$	C_p , [OH [–]]
3.18	CuS	$2,51 \cdot 10^{-18}$	–	ПР, [S ^{2–}]
3.19	PbCrO ₄	–	$2,8 \cdot 10^{-13}$	[CrO ₄ ^{2–}]
3.20	Mn(OH) ₂	–	$1,9 \cdot 10^{-13}$	[OH [–]]

4. Определить возможность образования осадка при смешении равных объемов вещества А и вещества Б:

№ задачи	Вещество А		Вещество Б		ПР осадка
	Формула	Концентрация, моль/л	Формула	Концентрация, моль/л	
4.1	CaCl ₂	0,01	Na ₂ SO ₄	0,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$
4.2	KOH	0,01	MgCl ₂	0,005	$1,96 \cdot 10^{-11}$

№ задачи	Вещество А		Вещество Б		ПР осадка
	Формула	Концентрация, моль/л	Формула	Концентрация, моль/л	
4.3	Pb(NO ₃) ₂	0,02	KI	0,03	8·10 ⁻⁹
4.4	KBr	0,15	Pb(NO ₃) ₂	0,001	9,2·10 ⁻⁶
4.5	HCl	0,2	AgNO ₃	0,004	1,6·10 ⁻¹⁰
4.6	AgNO ₃	0,005	K ₂ S	0,001	1,6·10 ⁻⁴⁹
4.7	SrCl ₂	0,25	H ₂ SO ₄	0,016	3,5·10 ⁻⁷
4.8	Pb(NO ₃) ₂	0,18	NaCl	0,002	2,1·10 ⁻⁵
4.9	AgNO ₃	0,004	KCl	0,006	1,6·10 ⁻¹⁰
4.10	Pb(NO ₃) ₂	0,12	Na ₂ S	0,004	3,6·10 ⁻²⁹
4.11	CaCl ₂	0,004	KF	0,03	4,0·10 ⁻¹¹
4.12	Ca(NO ₃) ₂	0,018	Na ₂ CO ₃	0,002	4,8·10 ⁻⁹
4.13	Na ₂ CO ₃	0,04	AgNO ₃	0,36	8,2·10 ⁻¹²
4.14	BaCl ₂	0,03	Na ₂ SO ₄	0,001	1,1·10 ⁻¹⁰
4.15	MgCl ₂	0,025	K ₂ CO ₃	0,03	1,0·10 ⁻⁵
4.16	AlCl ₃	0,004	NaOH	0,24	5,1·10 ⁻³³
4.17	CuCl ₂	0,001	NaOH	0,02	5,0·10 ⁻¹⁹
4.18	AgNO ₃	0,005	KBr	0,04	4,4·10 ⁻¹³
4.19	Pb(NO ₃) ₂	0,08	H ₂ SO ₄	0,002	1,6·10 ⁻⁸
4.20	CrCl ₃	0,006	KOH	0,005	6,7·10 ⁻³¹

5. Рассчитать pH растворов следующих веществ, определить концентрации ионов [H⁺] и [OH⁻] (моль/л) в раствор:

№ задачи	Формула вещества	Концентрация раствора, моль/л	Степень диссоциации α, %	pH	Определить
5.1	HNO ₃	0,02	100	–	pH, [H ⁺]
5.2	–	–	–	12,8	[H ⁺], [OH ⁻]
5.3	HCOOH	0,2	3	–	pH, [H ⁺]
5.4	NH ₄ OH	0,02	1,3	–	pH, [OH ⁻]
5.5	–	–	–	3,2	[H ⁺], [OH ⁻]
5.6	HF	0,1	0,1	–	pH, [H ⁺]
5.7	HBr	0,1	9	–	pH, [H ⁺]
5.8	CH ₃ COOH	0,02	3	–	pH, [H ⁺]
5.9	HCN	0,1	0,009	–	pH, [H ⁺]
5.10	–	–	–	4,8	[H ⁺], [OH ⁻]
5.11	CH ₃ COOH	0,03	1,3	–	pH, [H ⁺]
5.12	–	–	–	5,6	[H ⁺], [OH ⁻]
5.13	NaOH	0,0025	100	–	pH, [OH ⁻]
5.14	–	–	–	9,7	[H ⁺], [OH ⁻]
5.15	HCN	0,4	8	–	pH, [H ⁺]
5.16	–	–	–	6,86	[H ⁺], [OH ⁻]
5.17	CH ₃ COOH	0,01	4,2	–	pH, [H ⁺]
5.18	–	–	–	10,2	[H ⁺], [OH ⁻]
5.19	HCl	0,001	100	–	pH, [H ⁺]
5.20	–	–	–	8,45	[H ⁺], [OH ⁻]

6. Написать по стадиям в молекулярной и ионной формах реакции гидролиза следующих солей и указать характер среды (pH):

№ задачи	Формула солей	№ задачи	Формула солей
6.1	$K_2S; NH_4Cl$	6.11	$(NH_4)_2SO_4; Cu(NO_3)_2$
6.2	$Na_2SO_4; MgCl_2$	6.12	$FeCl_2; K_2SO_4$
6.3	$CuCl_2; AlOHCl_2$	6.13	$Pb(NO_3)_2; CaCl_2$
6.4	$K_2HSO_3; CH_3COONa$	6.14	$K_2SiO_3; ZnCl_2$
6.5	$BeCl_2; Na_2S$	6.15	$Mg(NO_3)_2; FeOHCl_2$
6.6	$K_2CO_3; CuOHCl$	6.16	$Cr(NO_3)_3; MgOHCl$
6.7	$AlCl_3; NaHSO_4$	6.17	$Fe(NO_3)_2; Na_2CO_3$
6.8	$ZnI_2; BaCl_2$	6.18	$Zn(NO_3)_2; Na_2SiO_3$
6.9	$(NH_4)_2CO_3; CrCl_3$	6.19	$AlBr_3; Na_2SO_3$
6.10	$FeCl_3; K_2HSiO_3$	6.20	$NaHCO_3; Fe(NO_3)_3$

2.13. Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задач
1	1.1, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1, 6.1
2	1.2, 2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2
3	1.3, 2.3, 3.3, 4.3, 5.3, 6.3
4	1.4, 2.4, 3.4, 4.4, 5.4, 6.4
5	1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5
6	1.6, 2.6, 3.6, 4.6, 5.6, 6.6
7	1.7, 2.7, 3.7, 4.7, 5.7, 6.7
8	1.8, 2.8, 3.8, 4.8, 5.8, 6.8
9	1.9, 2.9, 3.9, 4.9, 5.9, 6.9
10	1.10, 2.10, 3.10, 4.10, 5.10, 6.10
11	1.11, 2.11, 3.11, 4.11, 5.11, 6.11
12	1.12, 2.12, 3.12, 4.12, 5.12, 6.12
13	1.13, 2.13, 3.13, 4.13, 5.13, 6.13
14	1.14, 2.14, 3.14, 4.14, 5.14, 6.14
15	1.15, 2.15, 3.15, 4.15, 5.15, 6.15
16	1.16, 2.16, 3.16, 4.16, 5.16, 6.16
17	1.17, 2.17, 3.17, 4.17, 5.17, 6.17
18	1.18, 2.18, 3.18, 4.18, 5.18, 6.18
19	1.19, 2.19, 3.19, 4.19, 5.19, 6.19
20	1.20, 2.20, 3.20, 4.20, 5.20, 6.20

2.14. Экспериментальная часть

Лабораторная работа

«ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Опыт 1. Влияние природы растворителя на степень диссоциации

1. Налейте в пробирку из капельницы 8...10 капель спиртового раствора хлорида меди ($CuCl_2$) и прибавьте несколько капель воды до изменения окраски раствора.

Объясните это явление. Какую окраску вызывают ассоциированные ионы, а какую – гидратированные ионы меди?

2. Напишите уравнение диссоциации CuCl_2 с учетом установившегося равновесия. Укажите, в какую сторону сместится ионное равновесие при разбавлении.

Сделайте вывод о том, как влияет природа растворителя на степень диссоциации электролита.

Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень диссоциации электролита

1. Возьмите пробирку с водным раствором CuCl_2 (3–4 мл) и прибавьте к нему из капельницы концентрированной соляной кислоты до изменения окраски раствора. Чем вызвано это изменение?

2. Учитывая результаты первого опыта, определите, как влияет добавление HCl на ионное равновесие в растворе хлорида меди.

Покажите на уравнении диссоциации, в какую сторону смещается равновесие между свободными и ассоциированными ионами в растворе при введении в него одноименного иона.

Сделайте вывод о том, как изменяется степень диссоциации электролита при введении в его раствор одноименного иона.

Опыт 3. Уменьшение степени диссоциации основания при добавлении одноименного катиона

1. Налейте 1/4 объема пробирки дистиллированной воды, прибавьте 1–2 капли индикатора – фенолфталеина и 1 каплю раствора гидроксида аммония NH_4OH .

Что наблюдается? Какие ионы вызывают окрашивание раствора?

Напишите уравнение диссоциации NH_4OH с учетом установившегося равновесия и выражение константы его диссоциации.

2. Прибавляйте кристаллики соли NH_4Cl до обесцвечивания раствора.

Покажите на уравнении диссоциации NH_4OH , в какую сторону смещается равновесие между ионами и молекулами в растворе NH_4OH при введении одноименного иона NH_4^+ .

Опыт 4. Влияние одноименного иона на растворимость соли

1. Налейте 1/4 объема пробирки насыщенного раствора поваренной соли $\text{NaCl}_{(\text{нас.р-р})}$, прибавьте из капельницы концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается?

2. Составьте уравнение диссоциации хлорида натрия в насыщенном растворе. Укажите, как смещается ионное равновесие в присутствии одноименных ионов в гетерогенной системе.

Опыт 5. Амфотерные свойства гидроксида алюминия $Al(OH)_3$

1. Налейте 1/3 пробирки раствора соли алюминия – $Al_2(SO_4)_3$ и прибавьте несколько капель раствора NH_4OH .

Какое вещество выпадает в осадок? Приведите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. Половину содержимого пробирки перелейте в другую пробирку. После этого в первую пробирку прилейте кислоты (HNO_3), а во вторую – щелочи ($NaOH$) до растворения осадка.

Приведите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

3. Напишите уравнение диссоциации гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ по щелочному и кислотному типу и составьте выражения соответствующих констант диссоциации.

Определите, как влияет на установившееся в растворе равновесие прибавление кислоты, щелочи. Как изменяется при этом степень диссоциации $Al(OH)_3$ по кислотному и щелочному типам?

Опыт 6. Определение pH сильной и слабой кислот

1. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH раствора соляной кислоты ($C_{эк} = 0,1$ моль экв/л) и раствора уксусной кислоты ($C_{эк} = 0,1$ моль экв/л).

2. Рассчитайте концентрацию ионов $[H^+]$. Результаты запишите в таблицу:

Концентрация, моль экв/л	$C_{эк} HCl = 0,1$	$C_{эк} CH_3COOH = 0,1$
pH		
$[H^+]$		

Сделайте вывод о величинах степеней диссоциации в растворах соляной и уксусной кислот.

Напишите уравнения электролитической диссоциации этих кислот.

Опыт 7. Гидролиз солей

Определите pH растворов следующих солей: $NaCl$, Na_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, CH_3COONH_4 . Результаты занесите в таблицу:

Соль	pH	Соль	pH
$NaCl$		$Al_2(SO_4)_3$	
Na_2CO_3		CH_3COONH_4	

Напишите уравнения гидролиза указанных солей в молекулярной и ионно-молекулярных формах.

Сделайте вывод о том, какие соли подвергаются гидролизу. В каком случае гидролиз протекает наиболее полно?

Опыт 8. Совместный гидролиз солей

В пробирку с раствором сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Что наблюдается? Измерьте величину pH раствора. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения совместного гидролиза указанных солей. Сделайте вывод о том, как влияет совместное присутствие солей на гидролиз каждой из них (обратите внимание, что одна из солей образована сильной кислотой и слабым основанием, а вторая является продуктом взаимодействия слабой кислоты и сильного основания).

3. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называются **электрохимическими**. Их изучением занимается раздел физической химии, называемый **электрохимией**, который рассматривает системы, содержащие ионы (растворы или расплавы электролитов) и процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц и сопровождающиеся их переносом.

Электрохимические процессы подразделяются на *равновесные* – происходящие при отсутствии электрического тока или при его бесконечно малом значении и *неравновесные* – имеющие место при прохождении тока измеримых значений.

Электрохимические процессы имеют огромное практическое значение.

1. Химические источники тока:

- батареи (первичные источники тока);
- аккумуляторы (вторичные (возобновляемые)) источники тока;
- топливные элементы.

2. Электролиз:

- электроосаждение (гальванотехника);
- получение водорода и кислорода;
- получение чистых металлов из растворов;
- электролитическое рафинирование (очиска) чернового металла (Cu, Ag, Au, Pb, Sn и др.);

- электрохимическая размерная обработка;

3. Современные методы исследования и анализа:

- кулоно- и кондуктометрия;
- полярография;
- электрофорез;
- потенциометрия и др.

4. Другие применения:

- коррозия и методы защиты от нее;
- биоэлектрохимия;
- электрохимические методы защиты окружающей среды;
- электрохимические преобразователи информации (датчики, усилители, реле времени и др. (хемотроника)).

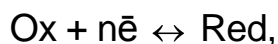
В основе электрохимических процессов лежат окислительно-восстановительные реакции (процессы).

3.1. Окислительно-восстановительные реакции

К реакциям окисления-восстановления относятся все реакции между простыми веществами, реакции горения (например, сгорание топлива в двигателях внутреннего сгорания, реактивных двигателях), реакции получения металлов из руд в металлургии, реакции разложения веществ и многие другие. Окислительно-восстановительные процессы играют огромную роль в природных биологических процессах (жизнедеятельность человека и животных, фотосинтез).

Реакции окисления-восстановления – это реакции, в которых происходит перераспределение электронной плотности между атомами реагирующих веществ (иногда – полный переход электронов).

В общем виде реакцию окисления-восстановления можно записать уравнением:



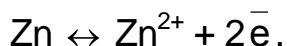
где Ox – окислитель; Red – восстановитель.

Окислители – атомы, ионы, молекулы, принимающие электроны.

Восстановители – атомы, ионы, молекулы, отдающие электроны.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, ионом или молекулой реагента. Например, реакция окисления цинка



Восстановление – это процесс присоединения электронов.

Например, реакция восстановления меди $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$.

Окислительно-восстановительные свойства элементов связаны со строением их атомов и определяются положением в периодической системе Д.И. Менделеева. Восстановительная способность элемента обусловлена слабой связью валентных электронов с ядром. Атомы металлов, содержащие на внешнем энергетическом уровне небольшое число электронов (от одного до трех), склонны к их отдаче, т.е. легко окисляются, выполняют в реакциях роль восстановителей. Чем больше радиус атома металла (следовательно, меньше сила притяжения электронов к положительно заряженному ядру), тем сильнее проявляются его восстановительные свойства. Самые сильные восстановители – наиболее активные металлы. Атомы неметаллов имеют от четырех до семи валентных электронов. Они легче присоединяют электроны, чем отдают. Чем меньше сродство его к электрону, тем сильнее проявляются его окислительные свойства. Самый сильный окислитель из неметаллов – фтор. В реакциях он способен только принимать электроны. Атомы других неметаллов могут не только принимать, но и отдавать электроны, а значит проявлять не только окислительные, но и восстановительные свойства.

Окислительно-восстановительную активность элементов характеризуют величиной их **относительной электроотрицательности**: чем она выше, тем сильнее выражена окислительная способность элемента, и чем ниже, тем ярче проявляется его восстановительная активность (прил., табл. 12).

Об окислительно-восстановительных свойствах атома в молекуле сложного вещества нельзя судить только по электроотрицательности соответствующего элемента, а необходимо учитывать и те изменения, которые произошли в его электронной оболочке при образовании сложного вещества. Смещение электронной плотности при образовании молекулы сложного вещества приводит к возникновению на образовавшихся атомах отрицательного и положительного зарядов. При образовании молекулы сложного вещества из простых веществ, как правило, изменяются степени окисления атомов.

3.1.1. Понятие о степени окисления

Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. **Под степенью окисления понимается условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.** Степень окисления обозначается арабской цифрой, которую ставят перед символом элемента, со знаком «+» или «-», соответствующим отдаче или приобретению электронов. Степень окисления представляет собой всего лишь удобную форму для учета переноса электронов, ее не следует рассматривать ни как эффективный заряд атома в молекуле (например, в молекуле LiF эффективные заряды Li и F равны соответственно +0,89 и -0,89, тогда как степени окисления +1 и -1), ни как валентность элемента (например в соединениях CH₄, CH₃OH, HCOOH, CO₂ валентность углерода равна 4, а степени окисления соответственно равны -4, -2, +2, +4).

Численные значения валентности и степени окисления могут совпадать по абсолютной величине лишь при образовании соединений с ионной связью. При определении степени окисления используют следующие правила:

1. Атомы элементов, находящихся в свободном состоянии или в виде молекул простых веществ, имеют степень окисления, равную нулю, например Fe, Cu, H₂, N₂ и т.п.

2. Степень окисления элемента в виде одноатомного иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона, например, $\overset{+1}{\text{Na}} \overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{+2}{\text{Cu}} \overset{-2}{\text{S}}$, $\overset{+3}{\text{Al}} \overset{-1}{\text{F}_3}$.

3. Водород в большинстве соединений имеет степень окисления +1, за исключением гидридов металлов (NaH, LiH), в которых степень окисления водорода равна -1.

Наиболее распространенная степень окисления кислорода в соединениях -2, за исключением пероксидов (Na₂O₂, H₂O₂ – степень окисления кислорода равна -1) и F₂O (степень окисления кислорода равна +2).

Для элементов с непостоянной степенью окисления ее значение можно рассчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. В сложном

ионе эта сумма равна заряду иона. Например, степень окисления атома хлора в молекуле HClO_4 , вычисленная исходя из суммарного заряда молекулы $[1 + x + 4(-2)] = 0$, x – степень окисления атома хлора), равна +7. Степень окисления атома серы в ионе SO_4^{2-} равна +6.

Окислительно-восстановительные свойства элемента зависят от степени его окисления. У атомов одного и того же элемента различают **низшую, высшую и промежуточные степени окисления**. Зная степень окисления элемента в соединении, можно предсказать, окислительные или восстановительные свойства это соединение проявляет.

В качестве примера рассмотрим серу S и ее соединения H_2S , SO_2 и SO_3 .

Связь между электронной структурой атома серы и его окислительно-восстановительными свойствами в этих соединениях наглядно представлена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Формула вещества	Электронная формула	Окислительно-восстановительные свойства	
H_2S	$\overset{-2}{\text{S}} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$\overset{-2}{\text{S}} - 2e^- \rightarrow \overset{0}{\text{S}}; \overset{-2}{\text{S}} - 6e^- \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}; \overset{-2}{\text{S}} - 8e^- \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$ восстановитель	
S	$\overset{0}{\text{S}} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$\overset{0}{\text{S}} + 2e^- \rightarrow \overset{-2}{\text{S}}$ окислитель	$\overset{0}{\text{S}} - 4e^- \rightarrow \overset{+4}{\text{S}};$ $\overset{0}{\text{S}} - 6e^- \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$ восстановитель
SO_2	$\overset{+4}{\text{S}} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$	$\overset{+4}{\text{S}} + 4e^- \rightarrow \overset{0}{\text{S}};$ $\overset{+4}{\text{S}} + 6e^- \rightarrow \overset{-2}{\text{S}}$ окислитель	$\overset{+4}{\text{S}} - 2e^- \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$ восстановитель
SO_3	$\overset{+6}{\text{S}} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$	$\overset{+6}{\text{S}} + 2e^- \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}; \overset{+6}{\text{S}} + 6e^- \rightarrow \overset{0}{\text{S}};$ $\overset{+6}{\text{S}} + 8e^- \rightarrow \overset{-2}{\text{S}}$ окислитель	

В молекуле H_2S атом серы имеет устойчивую октетную конфигурацию внешнего энергетического уровня $3s^2 3p^6$ и поэтому не может больше присоединять электроны, но может их отдавать.

Состояние атома, в котором он не может больше принимать электроны, называется низшей степенью окисления.

В низшей степени окисления атом теряет окислительную способность и может быть только восстановителем.

В молекуле SO_3 все внешние электроны атома серы смещены к атомам кислорода. Следовательно, в этом случае атом серы может только принимать электроны, проявляя окислительные свойства.

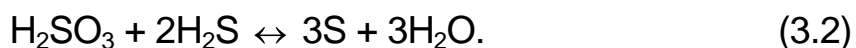
Состояние атома, в котором он потерял все валентные электроны, называется высшей степенью окисления.

Атом, находящийся в высшей степени окисления, может быть только окислителем.

В молекуле SO_2 и элементарной сере S атом серы находится в промежуточных степенях окисления, т.е., имея валентные электроны, атом может их отдавать, но, не имея завершеного p -подуровня, может и принимать электроны до его завершения.

Атом элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, что определяется его ролью в конкретной реакции.

Так, например роль сульфит-аниона SO_3^{2-} в следующих реакциях различна:

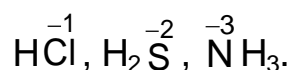


В реакции (7.1) сульфит-анион SO_3^{2-} в присутствии сильного окислителя KMnO_4 играет роль восстановителя; в реакции (3.2) сульфит-анион SO_3^{2-} – окислитель, так как H_2S может проявлять только восстановительные свойства.

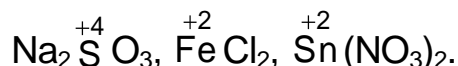
Таким образом, **восстановителями** могут быть:

1. Простые вещества, атомы которых обладают низкими значениями энергии ионизации и электроотрицательности (в частности, металлы).

2. Сложные вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления:



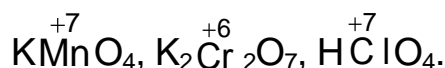
3. Сложные вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления:



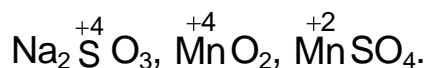
Окислителями могут быть:

1. Простые вещества, атомы которых обладают высокими значениями сродства к электрону и электроотрицательности – неметаллы.

2. Сложные вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления:



3. Сложные вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления:



3.1.2. Окислительно-восстановительные пары и их количественная характеристика

В окислительно-восстановительной реакции атомы окислителя и атомы восстановителя находятся в двух степенях окисления каждый, образуя окислительно-восстановительную пару (ОВП).

Рассмотрим в качестве примера обратимую реакцию:



Исходные и полученные в результате реакции ионы образуют две окислительно-восстановительные пары: $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ и $\text{J}_2/2\text{J}^-$, в которых Br_2 и J_2 являются окисленными, а Br^- и J^- – восстановленными формами. В числителе ОВ пары принято ставить атом в более высокой степени окисления в знаменателе – в более низкой степени окисления.

Состояние атома, отвечающее более низкой степени окисления, представляет его восстановленную форму, а более высокой степени окисления – его окисленную форму.

Восстановленная и окисленная формы каждого элемента характеризуются различной активностью, что зависит, прежде всего, от природы элемента, температуры, концентрации (если реакция проте-

кает в растворе), давления (если один или несколько компонентов реакции – газы), характера среды и пр.

Окислительно-восстановительная способность пары может быть количественно оценена величиной окислительно-восстановительного потенциала.

Электрохимические потенциалы окислительно-восстановительных реакций определяются с помощью окислительно-восстановительных (редокси-) электродов.

Для водных растворов при температуре 25°C (298 К) и концентрациях окисленных и восстановленных форм, равных 1 моль/л, величины, характеризующие их активность, называются стандартными окислительно-восстановительными потенциалами (E°), которые измеряются в вольтах (В).

В приложении представлена таблица стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 9), в которой приведены окислительно-восстановительные пары (ОВП), т.е. окисленная (числитель) и восстановленная (знаменатель) формы атома (иона) и значения E° .

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем.

Чем выше значение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода, тем более сильным окислителем будет его окисленная форма.

Чем ниже значение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода, тем более сильным восстановителем будет его восстановленная форма.

3.1.3. Направление окислительно-восстановительных реакций

Самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции, как и любой другой реакции, сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя (ΔE°) связана со стандартной энергией Гиббса (ΔG°) соотношением:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ, \quad (3.3)$$

где n – число принятых (или отданных) в ходе реакции электронов; F – число Фарадея (96500 Кл); ΔE° – изменение стандартного окислительно-восстановительного потенциала в ходе процесса, $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окис.}} - E^\circ_{\text{восст.}}$.

Из уравнения (3.3) следует, что возможность самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции определяется значением ΔE° .

Если изменение стандартного окислительно-восстановительного потенциала имеет положительное значение ($\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окис.}} - E^\circ_{\text{восст.}} > 0$), то $\Delta G < 0$ и реакция может протекать в прямом направлении.

Если $\Delta E < 0$, то $\Delta G > 0$ и прямая реакция в данных условиях невозможна, а возможна лишь обратная реакция.

В качестве примера рассмотрим реакцию:



Состоянию олова и железа в этой реакции соответствуют окислительно-восстановительные пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, значения E° для которых равны +0,15 В и +0,77 В соответственно (см. прил., табл. 9).

В молекуле FeCl_3 атом железа находится в высшей степени окисления и, следовательно, способен быть только окислителем. Атом олова в молекуле SnCl_2 имеет промежуточную степень окисления и в присутствии сильного окислителя (FeCl_3) является восстановителем.

Разность $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окис.}} - E^\circ_{\text{восст.}} = 0,77 - 0,15 = 0,62$ В величина положительная, следовательно, в стандартных условиях данная реакция будет осуществляться в прямом направлении. Соотношение в величинах $E^\circ_{\text{окис.}}$ и $E^\circ_{\text{восст.}}$ определяет и глубину протекания процесса: чем больше разность этих величин, тем полнее превращение.

Часто реакции окисления-восстановления не доходят до конца, и в системе устанавливается равновесие, характеризуемое константой равновесия, которая может быть вычислена по уравнению

$$\ln K = \frac{\Delta E^\circ n F}{RT},$$

где K – константа равновесия; $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окис.}} - E^\circ_{\text{восст.}}$ – изменение стандартного окислительно-восстановительного потенциала; n – число отданных (принятых) электронов в ходе реакции; F – число Фарадея, равное 96500 Кл; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

3.1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции – задача более сложная, чем в случае реакций обмена, так как в

реакции могут участвовать более двух реагентов (окислитель, восстановитель и среда) и образоваться несколько продуктов. Продукты реакции можно определить теоретически, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, или экспериментально, анализируя состав реакционной системы.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо:

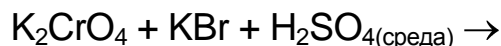
1. Выбрать окислитель и восстановитель.
2. Определить, учитывая характер среды, какие вещества, кроме окислителя и восстановителя, будут участвовать в реакции, и какие продукты могут быть получены.
3. Подобрать коэффициенты в уравнении реакции.

Существует несколько способов составления окислительно-восстановительных реакций. Наибольшее применение нашли метод электронно-ионного баланса и метод электронного баланса.

Метод электронно-ионного баланса основан на использовании значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов при выборе окислителя и восстановителя, составлении электронно-ионных уравнений и последующем суммировании двух уравнений, записанных для процессов окисления и восстановления, в ионно-молекулярное уравнение.

Преимущество этого метода заключается в отсутствии необходимости использования степени окисления атомов и в отчетливом отражении характера среды.

Рассмотрим пример составления окислительно-восстановительной реакции:



Решение следует осуществлять поэтапно:

1. *Выписываются все ионы, присутствующие в растворе:*



2. *Осуществляется выбор окислителя и восстановителя.*

Из таблицы окислительно-восстановительных потенциалов (прил., табл. 9) выпишем ОВпары (с учетом кислотного характера среды, H_2SO_4) для ионов K^+ , CrO_4^{2-} , Br^- . Для ионов среды H^+ и SO_4^{2-} ОВП не рассматриваются, так как степень окисления этих ионов в ходе реакции не изменяется. Характер среды оказывает влияние только на

окислительно-восстановительную способность окислителя и восстановителя.

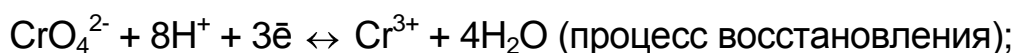
ОВпары	Уравнение процесса восстановления	$E^{\circ}, В$
K^{+}/K°	$K^{+} + e \leftrightarrow K$	-2,92
$CrO_4^{2-}/Cr^{3+}(H^{+})$	$CrO_4^{2-} + 8H^{+} + 3e \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	1,48
$Br_2 / 2 \underline{Br^{-}}$	$Br_2 + 2e \leftrightarrow 2Br^{-}$	1,09

Ионы-окислители подчеркнем одной чертой, а восстановители – двумя.

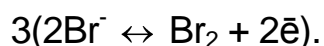
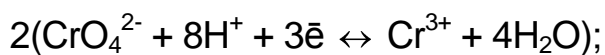
Выбор окислителя осуществляется из числа ионов (K^{+} , CrO_4^{2-}), находящихся в числителе ОВпары. *Окислителем* будет тот из них, для которого E° имеет наибольшее значение - ион CrO_4^{2-} . Восстановитель выбирается из числа ионов, находящихся в знаменателе ОВпары с наименьшим значением E° . В рассматриваемой реакции ион Br^{-} является *восстановителем*.

3. *Определяются продукты реакции.* Продуктами окислительно-восстановительной реакции являются соответственно ионы окисленной и восстановленной форм в выбранных ОВпарах, т.е. окислитель CrO_4^{2-} восстанавливается до иона Cr^{3+} , восстановитель Br^{-} окисляется до молекулярного брома Br_2 .

Для выбранных восстановителя и окислителя из таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (прил., табл. 9) выписать соответствующие уравнения реакций, причем для восстановителя записывается реакция окисления, а для окислителя – процесс восстановления:

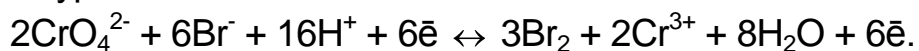


4. *Подбор коэффициентов* осуществляется с помощью реакций, приводимых в таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Поскольку в табличных реакциях соблюдается закон сохранения массы и заряда (число атомов элементов и суммарные заряды в обеих частях уравнения равны), то для нахождения стехиометрических коэффициентов суммарной реакции необходимо первую реакцию ум-

ножить на 2, а вторую на 3. С учетом стехиометрических коэффициентов складывают левые и правые части обеих реакций и получают суммарное уравнение:



5. Записывают реакцию в молекулярном виде, добавляя в правую и левую части суммарного ионно-молекулярного уравнения одинаковое число ионов, не участвующих в процессах окисления и восстановления:



а) исходные вещества записывают с выбранными коэффициентами;

б) перед молекулой H_2SO_4 ставится коэффициент 8, так как в каждой молекуле H_2SO_4 содержится 2 иона водорода;

в) коэффициенты перед веществами, атомы которых не участвуют в окислительно-восстановительной реакции, определяются методом подбора;

г) катионы Cr^{3+} , а также катионы K^+ , не участвующие в окислительно-восстановительной реакции, с анионами среды SO_4^{2-} образуют сульфаты этих металлов.

6. Правильность подобранных коэффициентов определяется балансом кислорода в обеих частях уравнения ($2 \times 4 + 8 \times 4 = 40 = 12 + 8 + 5 \times 4$). Баланс кислорода в обеих частях уравнения подтверждает правильность составленного уравнения реакции.

Метод электронного баланса применим для составления уравнений окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в растворах и расплавах, так и в твердых и газообразных системах. Данный метод основан на уравнивании числа отданных и принятых электронов исходя из изменения степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах и последующем составлении схемы электронного баланса. Вопрос о продуктах реакции может быть решен или экспериментально, или теоретически, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (E°).

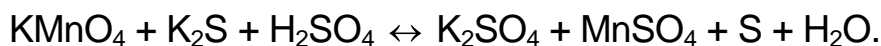
Задача состоит в подборе и расстановке коэффициентов.

Коэффициенты подбирают методом электронного баланса с помощью электронных уравнений, учитывая правила сохранения числа атомов каждого элемента в реакции и сохранения заряда.

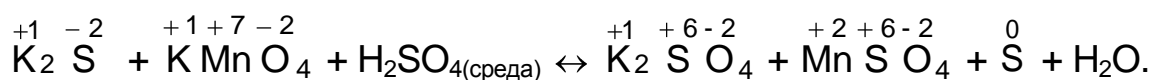
Число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковое.

Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Рассмотрим пример составления окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия (KMnO_4) и сульфидом калия (K_2S) в кислой среде (H_2SO_4):



1. Определяем степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции:

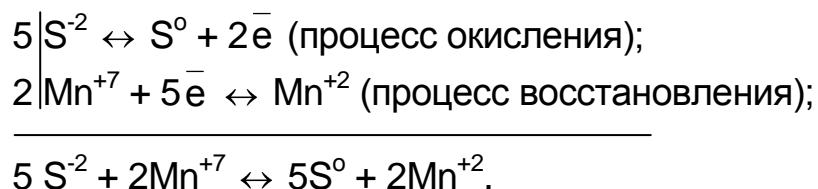


В данной реакции изменяются степени окисления атомов серы от -2 до 0 и марганца от $+7$ до $+2$.

2. Выбираем восстановитель и окислитель:

Так как в данной реакции степень окисления серы повышается, а марганца понижается, то K_2S – восстановитель, а KMnO_4 – окислитель.

3. Определяем число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, и записываем схему перехода электронов, состоящую из уравнений процессов окисления и восстановления:



Для нахождения стехиометрических коэффициентов суммарной реакции первую реакцию умножаем на 5, вторую – на 2, так как число отданных восстановителем электронов должно равняться числу электронов, принятых окислителем. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не изменяют свою степень окисления, находим методом подбора.

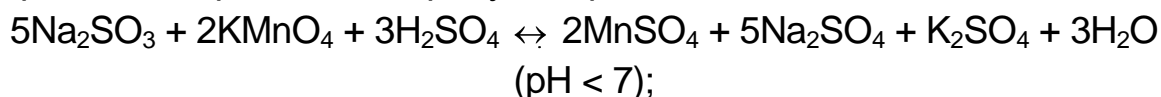
4. Записываем уравнение реакции с учетом найденных коэффициентов:



Правильность подобранных коэффициентов определяем балансом кислорода в обеих частях уравнения ($8 + 32 = 8 + 24 + 8$).

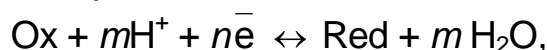
3.1.5. Влияние среды на характер окислительно-восстановительных реакций

В зависимости от pH среды меняется характер протекания окислительно-восстановительного процесса между одними и теми же реагентами. Например, взаимодействие восстановителя сульфита натрия (Na_2SO_3) с окислителем перманганатом калия (KMnO_4) в кислотной ($\text{pH} < 7$), нейтральной ($\text{pH} = 7$) и щелочной ($\text{pH} > 7$) среде приводит к образованию различных продуктов реакций:



Это объясняется тем, что в соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительная способность систем зависит не только от активности окисленной и восстановленной форм вещества, но и от pH среды для реакций с участием ионов H^+ и OH^- .

В общем виде для реакции:

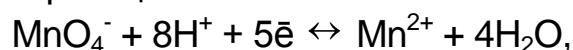


потенциал вычисляется по уравнению Нернста (3.4):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}}. \quad (3.4)$$

Стандартный потенциал E° относится к значению $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л.

Например, для реакции:



в которой ионы MnO_4^- являются окисленной формой вещества, а ионы Mn^{2+} – восстановленной формой вещества, потенциал определяется уравнением:

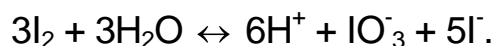
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (3.5)$$

Под знаком логарифма в уравнении отсутствует активность воды, которая при электродных реакциях остается практически постоянной и вводится в значение E° . Учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-}^\circ + 0,012 \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,094 \text{pH}. \quad (3.6)$$

Как видно, окислительно-восстановительный потенциал мало зависит от активностей ионов MnO_4^- и Mn^{2+} и существенно меняется с изменением pH раствора.

Влияние pH среды оказывает влияние и на направление окислительно-восстановительной реакции. Так, реакция

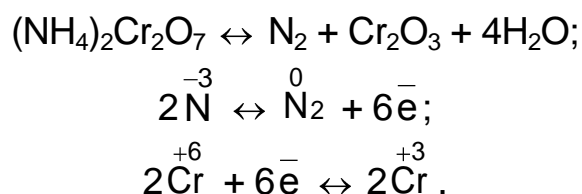


в зависимости от характера среды может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Прибавление к раствору кислоты (понижение pH) вызывает увеличение концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и в соответствии с принципом Ле Шателье смещает равновесие в сторону обратной реакции. Прибавление щелочи (повышение pH) смещает равновесие в направлении прямой реакции.

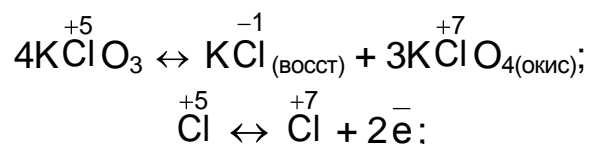
3.1.6. Виды реакций окисления-восстановления

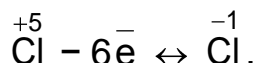
1. **Межмолекулярные** реакции. Данные реакции протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав различных веществ. Все рассмотренные выше реакции относятся к этому типу.

2. **Внутримолекулярные** реакции. К этому типу относятся такие реакции окисления-восстановления, в которых два разных атома в молекуле вещества могут быть по отношению друг к другу окислителем и восстановителем. Обычно это реакции разложения веществ, например



3. Реакции **диспропорционирования**, или **самоокисления-самовосстановления**. В окислительно-восстановительных реакциях этого вида принимают участие атомы одного и того же элемента. Такие реакции возможны в тех случаях, когда в состав сложного вещества входит атом, находящийся в промежуточной степени окисления, который способен отдавать и принимать электроны, переходя один – в состояние более высокой степени окисления, другой – в состояние более низкой степени окисления:





Вопросы для самоконтроля

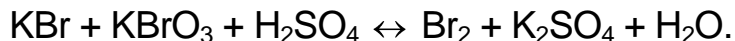
1. Понятие об окислительно-восстановительных процессах. Определение понятий: окисление, восстановление, окислитель, восстановитель.

2. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства элементов в периодах и группах периодической системы?

3. Степени окисления элементов в простых и сложных веществах. Высшая и низшая степени окисления элемента. Как отражается изменение степени окисления элемента на его окислительно-восстановительных свойствах? Приведите примеры.

4. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Как с его помощью можно оценить силу окислителя и восстановителя? Критерий самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции.

5. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:

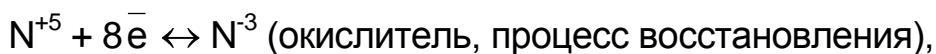


6. Виды окислительно-восстановительных реакций.

3.1.7. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Укажите, какие из приведенных соединений HNO_3 , NO , NH_3 могут проявлять только окислительные, только восстановительные и как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. HNO_3 – всегда окислитель, так как содержит азот (N^{+5}) в высшей степени окисления:



NO – может быть и окислителем, и восстановителем, так как содержит азот в промежуточной степени окисления (N^{+2}):



NH_3 – всегда восстановитель, так как содержит азот в низшей степени окисления (N^{-3}):



$\text{N}^{-3} + \bar{e} \nrightarrow$ (окислительная способность отсутствует).

Пример 2. Объясните, возможны ли окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ?

Решение.

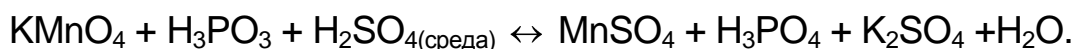
а) Степень окисления серы в H_2S равна -2 , степень окисления йода в HI -1 . Так как и сера, и йод находятся в низших степенях окисления, то оба вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут.

б) В H_2S сера имеет низшую степень окисления S^{-2} ; в H_2SO_3 сера находится в промежуточной степени окисления S^{+4} .

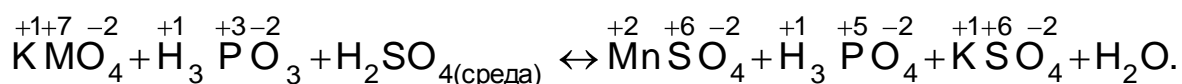
Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем.

в) степень окисления серы в H_2SO_3 равна $+4$, хлор в HClO_4 имеет высшую степень окисления $+7$. Реакция между H_2SO_3 и HClO_4 возможна, H_2SO_3 в этом случае проявляет восстановительные свойства.

Пример 3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



Решение. Определяем степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции:

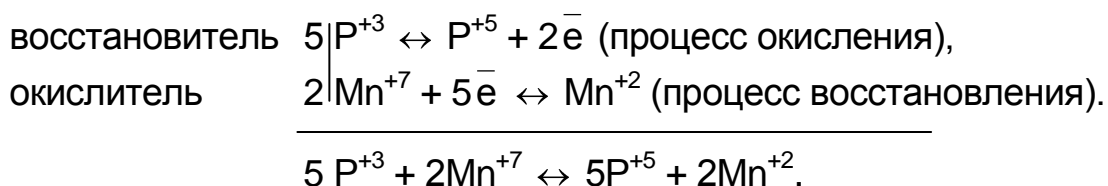


Осуществляем выбор окислителя и восстановителя.

Окислитель – KMnO_4 (степень окисления марганца в реакции понижается).

Восстановитель – H_3PO_3 (степень окисления фосфора в ходе реакции повышается).

Составляем уравнения электронного баланса для окислителя и восстановителя:



Стехиометрические коэффициенты определяем методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Общее число

электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Наименьшее общее кратное для отданных (2) и принятых (5) электронов равно 10. Для восстановителя и продукта его окисления получаем коэффициент 5, для окислителя и продукта его восстановления – коэффициент 2. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находим методом подбора. Уравнение реакции будет иметь вид:



Правильность подобранных коэффициентов определяем балансом кислорода в обеих частях уравнения ($8 + 15 + 12 = 8 + 20 + 4 + 3$).

3.1.8. Задачи для домашнего задания

1. Определить степени окисления атомов элементов, входящих в состав следующих соединений:

№ задачи	Вещества
1.1	K_2S , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CO_3 , FeO , SO_2
1.2	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, KCrO_4 , H_2SiO_3 , Fe , PH_3
1.3	PbO_2 , KClO_3 , LiNO_3 , Mn , H_2SiO_3
1.4	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2MnO_4 , NO , HCl , H_2
1.5	CrO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O_2 , LiH
1.6	HNO_3 , PH_3 , Na_3PO_4 , H_2O_2 , Ca
1.7	Na_3AsO_4 , Zn , MnO_2 , H_2O , H_2S
1.8	OF_2 , CaH_2 , NH_2OH , H_3BO_3 , $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
1.9	As_2S_3 , KClO_3 , KOCl , Ca , HIO_3
1.10	I_2 , K_2CrO_4 , CuS , NH_4Cl , NaH
1.11	H_3PO_4 , NaNO_3 , K_2SO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Mg
1.12	Na , HMnO_4 , H_2SO_4 , FeCl_3 , NO_2
1.13	CuCl_2 , KMnO_4 , S , K_2SO_4 , HBr
1.14	Br_2 , CrCl_3 , NaNO_2 , HI , K_2CrO_4
1.15	NaNO_3 , Al , PbS , H_3PO_3 , O_2
1.16	CaH_2 , MnO_2 , Al_2SO_4 , F_2 , H_3AsO_4
1.17	NH_3 , Ca , AlCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2O_3
1.18	HClO_3 , K , Na_2CrO_4 , CaSO_4 , Cl_2
1.19	K_2S , CuSO_4 , MnCl_2 , Cu , H_2SO_3
1.20	MnO_2 , HgCl_2 , H_3SbO_3 , $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, PbO_2

2. Какие окислительно-восстановительные процессы происходят при следующих превращениях в указанных рядах (составить ионно-электронные схемы)?

№ задачи	Ряды превращений
2.1	$\text{AsO}_3^- \rightarrow \text{AsO}_2^-$; $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$; $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$
2.2	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$
2.3	$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$; $\text{PO}_3^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$; $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

№ задачи	Ряды превращений
2.4	$\text{ZnO}_2^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}$
2.5	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$
2.6	$\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_4^-$
2.7	$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}; \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{PO}_2^{3-}; \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2$
2.8	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3; \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}; \text{S}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
2.9	$\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$
2.10	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}; \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}; \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}$
2.11	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}; \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}; \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$
2.12	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}; \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3; \text{PO}_2^{3-} \rightarrow \text{PH}_3$
2.13	$\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5; \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3; \text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
2.14	$\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
2.15	$\text{Mn} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$
2.16	$\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$
2.17	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$
2.18	$\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$
2.19	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}; \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2; \text{S}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
2.20	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

3. Для следующих окислительно-восстановительных реакций составить уравнения электронного баланса и подобрать коэффициенты:

№ задачи	Уравнения реакций
3.1	$\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.2	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.3	$\text{Fe} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
3.4	$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.5	$\text{Sn} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
3.6	$\text{FeSO}_4 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.7	$\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH}_{(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
3.8	$\text{NaI} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.9	$\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.10	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.11	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{среда})} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
3.12	$\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.13	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{среда})} \leftrightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$
3.14	$\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.15	$\text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaCl}$
3.16	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.17	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{J} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.18	$\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3.19	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{среда})} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
3.20	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH}_{(\text{среда})} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

4. Определить, в каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие окислительно-восстановительные реакции:

№ задачи	Уравнения реакций
4.1	$2\text{CrCl}_3 + 3\text{Br}_2 + 16\text{NaOH} \leftrightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaBr} + 6\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$
4.2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \leftrightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$
4.3	$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HBr} \leftrightarrow 5\text{Br}_2 + 2\text{KBr} + 2\text{MnBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
3.4	$10\text{HNO}_3 + 4\text{Zn} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
4.5	$2\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
4.6	$10\text{HNO}_3 + 4\text{Ca} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
4.7	$3\text{FeS} + 8\text{HNO}_3 \leftrightarrow 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
4.8	$6\text{P} + 5\text{HClO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
4.9	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
4.10	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Sn} + 2\text{HCl}$
4.11	$3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
4.12	$2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
4.13	$2\text{KCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \leftrightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
4.14	$\text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH}$
4.15	$2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaNO}_2 + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
4.16	$4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) \leftrightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
4.17	$5\text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 5\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + 8\text{HCl}(\text{разб.})$
4.18	$\text{Pb} + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
4.19	$\text{SnCl}_4 + 2\text{KI} \leftrightarrow \text{SnCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$
4.20	$2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2$

3.1.9. Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задачи	№ варианта	№ задачи
1	1.1, 2.1, 3.1, 4.1	11	1.11, 2.11, 3.11, 4.11
2	1.2, 2.2, 3.2, 4.2	12	1.12, 2.12, 3.12, 4.12
3	1.3, 2.3, 3.3, 4.3	13	1.13, 2.13, 3.13, 4.13
4	1.4, 2.4, 3.4, 4.4	14	1.14, 2.14, 3.14, 4.14
5	1.5, 2.5, 3.5, 4.5	15	1.15, 2.15, 3.15, 4.15
6	1.6, 2.6, 3.6, 4.6	16	1.16, 2.16, 3.16, 4.16
7	1.7, 2.7, 3.7, 4.7	17	1.17, 2.17, 3.17, 4.17
8	1.8, 2.8, 3.8, 4.8	18	1.18, 2.18, 3.18, 4.18
9	1.9, 2.9, 3.9, 4.9	19	1.19, 2.19, 3.19, 4.19
10	1.10, 2.10, 3.10, 4.10	20	1.20, 2.20, 3.20, 4.20

3.1.10. Экспериментальная часть

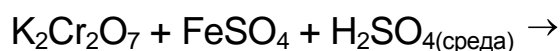
Лабораторная работа

«ИЗУЧЕНИЕ ОКСИЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ»

Опыт 1. Окислительное действие сложного иона

1. В пробирку налить 2 мл раствора бихромата калия, добавить 1,5 мл разбавленной серной кислоты H_2SO_4 для придания кислотного характера среды и небольшими порциями прибавлять раствор сульфата железа (II) FeSO_4 до появления зеленой окраски. Зеленая окраска раствора обусловлена наличием ионов хрома Cr^{3+} .

2. Написать уравнение реакции:



Продуктами реакции являются сульфаты Fe^{3+} , Cr^{3+} , K^+ и вода.

3. Определить степени окисления элементов, входящих в состав исходных веществ и продуктов реакции. Указать, какую роль в связи с этим они могут играть в реакции окисления – восстановления.

4. Выбрать восстановитель и окислитель.

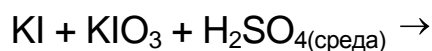
5. Составить уравнение электронного баланса, подобрать нужные коэффициенты в уравнении реакции.

Опыт 2. Влияние различных степеней окисления иода на его роль в окислительно-восстановительных реакциях

Цель опыта – оценить возможность взаимодействия KI с KIO_3 в кислой среде.

1. В пробирку налить 2 мл раствора KIO_3 , добавить 1 мл разбавленной серной кислоты и небольшими порциями добавить 2 мл раствора KI . Что наблюдается? Внести 2...3 капли раствора крахмала. На образование какого вещества указывает появление синего окрашивания раствора?

2. Написать уравнение реакции:



Продуктами реакции являются йод, сульфат калия и вода.

3. Установить степень окисления иода в молекулах и на основании этого определить роль каждой молекулы в реакции окисления – восстановления.

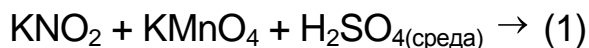
4. Составить уравнение электронного баланса, подобрать нужные коэффициенты в уравнении реакции.

5. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данная реакция?

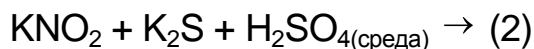
Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства атомов, находящихся в промежуточной степени окисления

1. В две пробирки налить по 2 мл раствора нитрита калия KNO_2 , добавить 1 мл разбавленной серной кислоты для создания характера среды. В одну пробирку добавить небольшими порциями раствор перманганата калия KMnO_4 , а в другую – сульфида калия K_2S до появления видимых признаков изменения растворов.

2. Написать уравнения реакций:



В первой реакции KNO_2 превращается в KNO_3 , кроме того, образуются сульфаты Mn^{2+} , K^+ и вода.



Во второй реакции выпадает в осадок сера S , выделяется окись азота NO , образуется сульфат калия и вода.

3. Определить степени окисления элементов, входящих в состав исходных веществ и продуктов реакции. Почему KNO_2 может проявлять свойства и окислителя, и восстановителя?

4. Указать роль KNO_2 в каждой реакции.

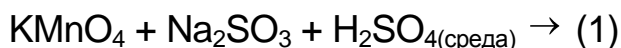
5. Составить уравнение электронного баланса, подобрать нужные коэффициенты в уравнениях реакций.

Опыт 4. Влияние среды на характер окислительно-восстановительных реакций

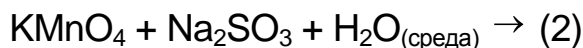
1. В три пробирки налить по 2–3 мл раствора перманганата калия KMnO_4 . Для создания нужного характера среды в первую пробирку добавить 1–2 мл разбавленной серной кислоты, во вторую – такой же объем воды, в третью – концентрированный раствор едкого калия (30%-ный раствор KOH).

В каждую пробирку приливать небольшими порциями (при взбалтывании) раствор сульфита натрия Na_2SO_3 . Наблюдать и отмечать происходящие изменения. Обратит внимание на то, что реакция в щелочной среде происходит в две стадии.

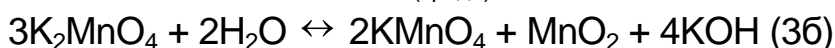
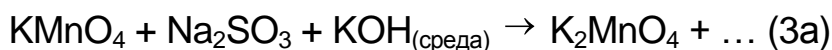
2. Написать уравнения реакций:



В первой реакции Na_2SO_3 превращается в Na_2SO_4 , кроме того, образуются сульфаты Mn^{2+} , K^+ и вода.



В нейтральной среде Na_2SO_3 превращается в Na_2SO_4 , образуются диоксид марганца MnO_2 и гидроксид калия KOH .



В щелочной среде на первой стадии Na_2SO_3 превращается в Na_2SO_4 , образуются манганат калия K_2MnO_4 и вода.

3. По положению марганца в периодической системе элементов определить его возможные степени окисления. Указать степень окис-

ления атома марганца в молекуле KMnO_4 и на основании этого определить роль KMnO_4 в окислительно-восстановительных реакциях.

4. Определить степень окисления атома серы в Na_2SO_3 . Указать, какую роль в связи с этим Na_2SO_3 может играть в реакции окисления – восстановления в паре с KMnO_4 ?

5. На основании проделанных опытов сделать вывод, в какой среде процесс восстановления протекает наиболее интенсивно.

6. Составить уравнение электронного баланса, подобрать нужные коэффициенты в уравнениях реакций.

3.2. Электродные процессы

3.2.1. Основные понятия, определения

Электродными процессами называются физико-химические процессы, которые протекают на границе раздела проводников электрического тока первого и второго рода и сопровождаются переходом через эту границу заряженных частиц (ионов, электронов).

Все электродные процессы подразделяются на две группы:

1) процессы возникновения разности потенциалов и, следовательно, постоянного электрического тока в результате протекания химической реакции. Устройства, в которых реализуется это явление, называют химическими источниками тока (например, гальванические элементы, аккумуляторы);

2) химические процессы, протекающие при пропускании постоянного электрического тока через электролит. Это явление называют *электролизом*, а устройства, в которых оно реализуется, – электролизерами.

Эти две группы процессов взаимнообратимы и представляют собой окислительно-восстановительные реакции, которые, в отличие от обычных ОВР характеризуются пространственным разделением (катодное восстановление, анодное окисление) участников реакции и направленным движением электронов и ионов.

Катодные процессы связаны с восстановлением молекул или ионов реагирующего вещества, *анодные* – с окислением реагирующего вещества и с растворением.

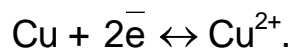
Любая электрохимическая система состоит из *внутренней* и *внешней* цепей. *Внутренняя цепь* включает два **электрода**, про-

странство между которыми часто разделено пористой полупроницаемой перегородкой (диафрагмой).

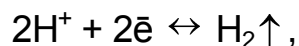
Внешняя цепь представляет собой металлический проводник, обеспечивающий прохождение электрического тока (перенос электрических зарядов) между электродами.

Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость и находящиеся в контакте с ионным проводником. Обычно электроды – это металлические пластины или сетки, на которые нанесены реагенты – активные вещества, непосредственно участвующие в *токообразующей реакции*. Ионными проводниками служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты.

Типы электродов. Электрохимические электроды подразделяют на два основных типа: обратимые электроды и необратимые электроды. На обратимых электродах при изменении направления тока протекает та же реакция, но в обратном направлении. На необратимых электродах при перемене направления тока возникает новый химический процесс. Примером обратимого электрода служит медь, находящаяся в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} . Электродный процесс проходит либо в прямом, либо в обратном направлениях:



Медь, находящаяся в растворе кислоты, является уже примером необратимого электрода. В этом случае в зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит восстановление ионов водорода:



либо окисление ионов меди:



В зависимости от свойств веществ и заряженных частиц, участвующих в электрохимических процессах, и характера равновесий обратимые электроды классифицируются на следующие классы:

Ионно-металлический электрод 1-го рода. Это металл (не-металл), помещенный в раствор, погруженный в электролит, содержащий ионы этого же элемента. Электрод обозначается символом Me/Me^{n+} . Черта раздела означает границу раздела металла и раствора

электролита. Эти электроды являются основой конструкций большинства гальванических элементов.

Ионно-металлический электрод 2-го рода. Это металл и его нерастворимая соль, помещенные в электролит, содержащий анион этой соли, например Ag, AgCl/Cl⁻. Хлорсеребряный электрод широко применяется в измерениях ЭДС для практических целей.

Окислительно-восстановительный электрод – платиновая пластина, погруженная в раствор смеси веществ, содержащей химический элемент в различных степенях окисления. С помощью таких электродов определяются электрохимические потенциалы окислительно-восстановительных реакций.

В рассмотренных выше ионно-металлических электродах через границу раздела фаз переходят ионы металлов. В окислительно-восстановительном электроде через границу раздела фаз переходят электроны.

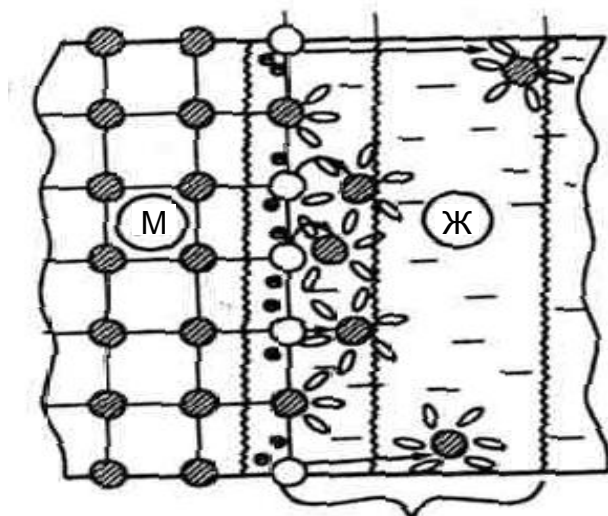
Ионообменные (ионоселективные) электроды – мембранные конструкции, содержащие растворы солей, ионы которых могут проходить сквозь мембрану. Применяются для измерения концентраций ионов.

Реакции в электрохимических процессах являются гетерогенными, так как протекают на границе раздела фаз (например, металл/вода или металл/раствор электролита). При этом происходит перенос заряда и вещества через границу раздела фаз «твердое вещество/жидкость».

При погружении металлической пластины, свободной от оксидной пленки, в воду или раствор электролита начинается взаимодействие ионов поверхностного слоя металла, находящихся в узлах решетки, с компонентами раствора, главным образом с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате часть ионов поверхностного слоя металла переходит в раствор в виде гидратированных ионов ($Me^{n+} \cdot mH_2O$), а на металле остаются электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами.

На поверхности раздела фаз образуется *двойной электрический слой*, строение которого напоминает строение конденсатора, состоящего из двух противоположно заряженных обкладок (рис. 3.1).

Двойной электрический слой возникает в результате перехода заряженных частиц через границу раздела металл/раствор, т.е. в результате обмена ионами между поверхностью металла и раствором.



Двойной электрический слой

Рис. 3.1. Схема возникновения двойного электрического слоя и электродного потенциала на границе металл/электролит; ⦿ – катионы металла, расположенные в узлах кристаллической решетки; O – пустоты в кристаллической решетке; ⊗ – гидратированные катионы металла, перешедшие в раствор; \bullet – избыточные электроны, оставшиеся в металле после ухода катионов

При его формировании, например, в случае металлической пластины, погруженной в воду, протекают следующие процессы:

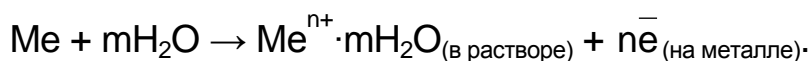
1) отрыв положительно заряженных ионов (катионов), находящихся на поверхности металла и расположенных в узлах его кристаллической решетки, от поверхности и переход их в жидкую фазу:



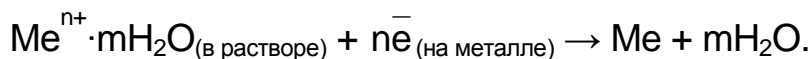
где Me – атом металла, Me^{n+} – ион металла, n – заряд иона металла, \bar{e} – электрон.

При этом в фазе металла нарушается баланс зарядов. Избыток электронов, оставшихся в металле, заряжает его поверхность отрицательно. Этот процесс является следствием взаимодействия катионов с полярными молекулами воды, ориентированными своими отрицательными заряженными концами к поверхности металла;

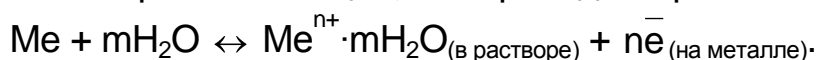
2) гидратация катионов полярными молекулами воды в объеме жидкой фазы (или в общем случае сольватации молекулами растворителя):



Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. Протекает обратная реакция – восстановление ионов металла с осаждением их на поверхности металла:



Ионы металла (Me^{n+}) находятся под действием силы притяжения их молекулами воды и силы, стремящейся «втянуть» ионы обратно в металл, т.е. одновременно протекают два противоположных процесса: растворение и кристаллизация, что приводит к равновесию



Равновесие имеет динамический характер, так как прямой и обратный процессы идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях.

На границе металл/раствор в условиях равновесия, за счет процессов растворения-осаждения металла, возникает двойной электрический слой и соответствующий ему скачок потенциала – электродный потенциал (E), а уравнение процесса, описывающее его возникновение – уравнением электродного процесса.

3.2.2. Электродный потенциал

Все межфазные скачки потенциала – электрические разности потенциала на границе раздела двух фаз определяются работами переноса единичного положительного заряда. В реальных процессах участвуют реальные заряженные частицы – электроны, ионы.

Состояние равновесия характеризуется равенством электрохимических потенциалов ионов металла в двух фазах (в растворе и в фазе металла):

$$\tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}} = \tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}}, \quad (3.7)$$

где $\tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}}$, $\tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}}$ – электрохимический потенциал ионов металла (Me^{n+}) в фазе металла и в растворе.

Электрохимический потенциал представляет собой сумму химического потенциала заряженной частицы $\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}}$ и работы переноса заряда (nFE^{Me}) внутри фазы.

Химический потенциал характеризует состояние какого-нибудь рассматриваемого компонента i в фазе данного состава при определенных внешних условиях и определяется равенством:

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_o,$$

где $\mu_o = f_i(T) + RT$ – химический потенциал, при активности компонента $i = 1$ моль/л; a – активность компонента i , $a = c_i \cdot \gamma$ (для разбавленных растворов $\gamma = 1$ и $a = c$ ($c_i = \frac{n_i}{V}$ – концентрация компонента i , моль/л, n_i – число молей компонента i , V – общий объем, л); T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Химический потенциал – функция состояния, определяющая направление и предел самопроизвольного перехода компонента i из одной фазы в другую при соответствующих превращениях (например, путем растворения, испарения, кристаллизации и т.д.).

При постоянном давлении и температуре:

$$\left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{p, T, n_i} = \mu_i,$$

где μ_i – изменение энергии Гиббса, соответствующее изменению числа молей i -го вещества на единицу.

Тогда уравнение (3.7) приобретает вид:

$$\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}} + nFE^{\text{Me}} = \mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}} + nFE^{\text{p-p}},$$

где $\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}}$ – химический потенциал, n – заряд иона металла, F – число Фарадея, E^{Me} и $E^{\text{p-p}}$ – электродные потенциалы ионов металла в двух фазах.

Отсюда равновесный электродный потенциал на границе металл/раствор соли металла равен:

$$\Delta E = E^{\text{Me}} - E^{\text{p-p}} = \frac{\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}} - \mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}}}{nF}. \quad (3.8)$$

Активность Me^{n+} – ионов в кристаллической решетке металла постоянна, поэтому и их химический потенциал в фазе металла постоянен. Химический же потенциал этих ионов в растворе зависит от их активности согласно уравнению:

$$\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}} = (\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{o}})^{\text{p-p}} + RT \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}},$$

где $(\mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{o}})^{\text{p-p}}$ – химический потенциал при $\alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}} = 1$ моль/л.

Подставляя значения химических потенциалов в выражение (3.8), получаем:

$$\Delta E = \frac{(\mu_{\text{Me}^{n+}}^0)^0 - \mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}},$$

или

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}},$$

где ΔE^0 – стандартный электродный потенциал при $\alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}} = 1$ моль/л, В; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Вт} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная $96485,35 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; n – число молей электронов, участвующих в электродном процессе.

Полученное выражение называется *уравнением Нернста*.

Знак и величина электродного потенциала на границе металл/раствор соли зависит от природы металла (ΔE^0), температуры и активности ионов в растворе ($\alpha_{\text{Me}^{n+}}^{\text{p-p}}$).

Абсолютное значение разности потенциалов на границе металл/раствор электролита принципиально измерить нельзя никакими средствами, так как она возникает между двумя фазами разной природы (твердый металл/жидкий раствор). Однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов, приняв один из них за электрод сравнения.

Поэтому для сравнения электродных потенциалов выбираются стандартные условия: (температура – 298 К, давление – $1,013 \cdot 10^5$ Па, активность одноименного иона в растворе равна 1 моль/л).

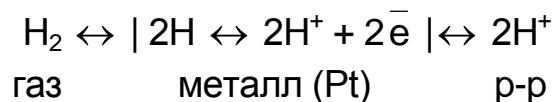
В качестве электрода сравнения, согласно международному соглашению, используют *стандартный водородный электрод*.

3.2.3. Стандартный водородный электрод

Конструктивно *стандартный водородный электрод* состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем электролитической платины – платиновой чернью, контактирующей с газообразным водородом под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и раствором серной кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л (рис. 3.2).

В водородном электроде происходит реакция, аналогичная реакциям, протекающим на поверхности металлических электродов.

Платина (Pt) играет роль инертного проводника, а ее поверхностный слой адсорбирует (концентрирует) водород. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя на платине электроны:



При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода.

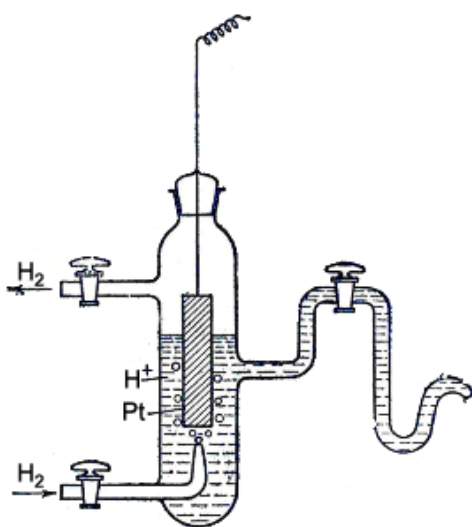


Рис. 3.2. Схема стандартного водородного электрода

На поверхности пластины устанавливается следующее равновесие: $2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{H}_2$.

Возникающую при равновесии разность потенциалов между стандартным водородным электродом и раствором серной кислоты называют потенциалом стандартного водородного электрода. Схематически водородный электрод обозначают $2\text{H}^+ | \text{H}_2 (\text{Pt})$, где вертикальная черта – поверхность раздела фаз.

Электродный потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль ($E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ В}$).

3.2.4. Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов)

Стандартным электродным потенциалом (E°_{298}) называется электродный потенциал, определенный относительно стандарт-

ного водородного электрода в стандартных условиях, т.е. при концентрации (активности) ионов металла в растворе 1 моль/л и температуре 25°C (298 K).

Для определения стандартных электродных потенциалов металлов (E°_{298}) составляется гальванический элемент из двух элементов: стандартного водородного электрода и электрода, представляющего собой металлическую пластину, погруженную в раствор соли этого металла с концентрацией (активностью) ионов 1 моль/л.

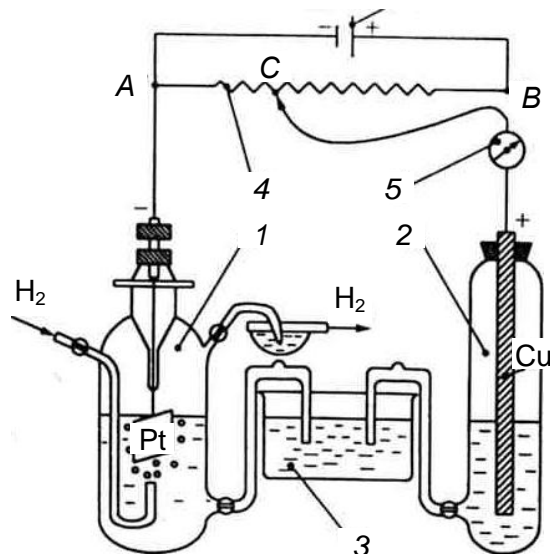


Рис. 3.3. Ячейка для измерения электродного потенциала металла:
1 – стандартный водородный электрод; 2 – металлический электрод;
3 – электролитический мостик; 4 – реостат; 5 – гальванометр

Измерение осуществляют методом компенсации в условиях обратимой работы элемента (при отсутствии тока в цепи).

ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов положительного электрода (катода) и отрицательного электрода (анода). Так как потенциал водородного электрода принимается равным нулю, то относительный потенциал определяемого электрода будет равен ЭДС элемента.

Знак электродного потенциала характеризует активность металла относительно водорода. Металлы имеют электродные потенциалы со знаком «минус», если их активность выше активности водорода и «плюс», если они менее активны, чем водород.

Стандартные электродные потенциалы металлов являются характеристикой активности металлов. Стандартные электродные потенциалы металлов, расположенные в ряд по мере возрастания значений стандартных электродных потенциалов, представляют собой

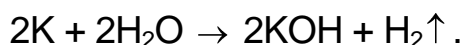
ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов) (прил., табл. 10). В электрохимический ряд включен водород, т.к. он, как и металлы, может существовать в виде катионов H^+ .

Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру окислительно-восстановительной способности металла и его ионов. Металлы в виде простых веществ – восстановители, ионы металлов – окислители.

Все металлы, стоящие выше водорода, имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, ниже – положительные.

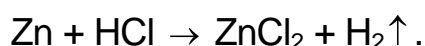
Чем более отрицателен электродный потенциал, тем выше способность металла посылать ионы в раствор и тем сильнее проявляет себя металл как восстановитель (например, Li, Na, K). И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем большей окислительной способностью обладают его ионы.

Активные металлы начала ряда, а также щелочные и щелочно-земельные вытесняют водород из воды, Например,



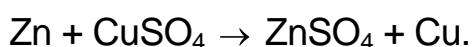
Металлы, расположенные между магнием и кадмием, обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, обладающие защитным действием.

Все металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют его из растворов кислот с концентрацией (активностью) ионов водорода 1 моль/л. Например,



Если электродный потенциал металла имеет положительный знак, то металл является окислителем по отношению к водороду и не вытесняет его из растворов кислот с концентрацией ионов водорода 1 моль/л.

Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Направление реакции определяется при этом их взаимным положением в ряду напряжений – каждый предыдущий металл вытесняет все последующие из растворов их солей. Например,



Чем больше разница в значениях стандартных электродных потенциалов двух металлов, тем больше ЭДС составленного из них гальванического элемента.

3.2.5. Потенциалы металлических электродов

Потенциал металлического электрода зависит от природы металла, концентрации (активности) ионов металла в растворе, температуры. Если условия отличаются от стандартных, например, если концентрация ионов металла в растворе не равна 1 моль/л, то электродный потенциал металла не является стандартным и его либо определяют экспериментально, либо вычисляют.

При экспериментальном определении составляется гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым – стандартный водородный электрод (рис. 3.3):

(катод) Pt, H₂/2H⁺ || Meⁿ⁺/Me (анод),

и определяется его электродвижущая сила как разность равновесных потенциалов катода и анода ($\text{ЭДС} = |E_{\text{к}} - E_{\text{а}}|$). Так как потенциал стандартного водородного электрода равен нулю ($E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ В}$), то ЭДС элемента будет равна потенциалу измеряемого электрода.

Для вычисления электродного потенциала в нестандартных условиях применяют *уравнение Нернста*:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}. \quad (3.9)$$

Так как металл – твердое вещество и вступает в реакцию только с поверхности, его концентрация постоянна и не должна входить в уравнение. Поэтому для вычисления электродных потенциалов металла уравнение Нернста приобретает более простой вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}, \quad (3.10)$$

где E° – стандартный электродный потенциал, В; R – газовая постоянная, равная 8,314 Вт·с/моль·К; T – температура, К; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла, моль/л.

При подстановке числовых значений R , F и стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$ и при переходе к десятичным логарифмам, уравнение Нернста принимает еще более простой вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}}. \quad (3.12)$$

Уравнение Нернста для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ($\alpha_{\text{Me}^{n+}} \approx [\text{Me}^{n+}]$), имеет вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (3.13)$$

3.2.6. Потенциалы газовых электродов

Газовые электроды могут быть обратимыми относительно анионов (**кислородный**) или относительно катионов (**водородный**). Газовые электроды состоят из металлического проводника (Pt или металлов платиновой группы), контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов, а также является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов.

Равновесие на **водородном электроде** выражается уравнением $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{H}_2$. Уравнение Нернста для расчета потенциала водородного электрода имеет следующий вид:

$$E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^{+}}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (3.14)$$

где $E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ}$ – стандартный потенциал водородного электрода, равный нулю; $\alpha_{\text{H}^{+}}$ – активность ионов H^{+} в электролите; p_{H_2} – парциальное давление водорода.

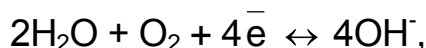
Подставляя числовые значения R , F , стандартной температуры, равной $T = 298 \text{ K}$, и учитывая, что $\lg \alpha_{\text{H}^{+}} = -\text{pH}$, уравнение Нернста при $p_{\text{H}_2} = 1$ приобретает вид:

$$E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}. \quad (3.15)$$

Кислородный электрод состоит из платиновой пластинки, контактирующей с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^{-}):



Если на кислородном электроде протекает реакция по уравнению



то выражение равновесного потенциала при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид:

$$E_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-} = E_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\alpha_{\text{OH}^-}^4}. \quad (3.16)$$

Так как активность воды в ходе реакции изменяется незначительно, то ее считают величиной постоянной и уравнение для расчета потенциала кислородного электрода при подстановке значений R , F и $T = 298 \text{ K}$ приобретает вид:

$$E_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-} = E_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + 0,0147 \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{\alpha_{\text{OH}^-}^4}. \quad (3.17)$$

где $E_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0$ – стандартный потенциал кислородного электрода, равный $0,401 \text{ В}$ (при $\alpha_{\text{OH}^-} = 1 \text{ моль/л}$).

Проведя ряд преобразований, получаем уравнение Нернста для расчета кислородного электрода в виде:

$$E_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,229 - 0,059\text{pH}. \quad (3.18)$$

Зависимости значений равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов от pH приведены в приложении (табл. 11).

3.2.7. Потенциалы окислительно-восстановительных электродов

Окислительно-восстановительные электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окисленную и восстановленную формы вещества. Материал электрода и простые вещества, например, газы, в электродных процессах не участвуют.

Металлической фазой в окислительно-восстановительный электроде служит инертный металл платина (Pt), погруженная в раствор смеси веществ, содержащей химический элемент в различных степенях окисления. Например, электрод, записанный в виде Pt/Fe³⁺, Fe²⁺ означает платиновую пластинку в растворе со смесью солей железа (II) и железа (III). На поверхности платины происходит обмен электронами между ионами Fe³⁺ и Fe²⁺.

К металлу в окислительно-восстановительных электродах предъявляются те же требования, что и к металлическому проводнику в газовых электродах.

В общем виде равновесие на электроде записывается уравнением:

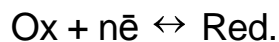


Схема электрода соответственно может быть записана в форме:



где Ox – окисленная форма вещества; Red – восстановленная форма вещества.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от концентраций (активностей) и окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм системы. Уравнение Нернста для расчета потенциала окислительно-восстановительного электрода имеет вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

или

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}.$$

При составлении уравнений для расчета потенциалов всех типов электродов используются следующие приемы:

- приводится уравнение конкретного электродного процесса (в виде реакции восстановления) в ионно-молекулярном виде с материальным балансом и балансом зарядов;

- записывается уравнение Нернста в общем виде;

- в записанное уравнение Нернста из предыдущего пункта подставляются числовые значения констант R и F , учитывая переход от натуральных логарифмов к десятичным ($\ln = 2,3 \lg$) при $T = 298\text{K}$, и применяются следующие допущения:

- 1) твердые формы, малорастворимые газы с $p = 1$ атм, молекулы растворителя исключаются из написания уравнения Нернста, так как их активности равны единице;

- 2) относительные активности компонентов для разбавленных растворов заменяют их концентрациями, а относительные летучести газов (относительные активности) при небольших давлениях – их относительными парциальными давлениями;

3) редокс-системы часто записываются в виде дроби, причем окисленная форма – в числителе, а восстановленная – в знаменателе.

3.2.8. Химические источники тока

Химические источники тока (ХИТ) – электрохимические устройства, в результате работы которых химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую энергию постоянного тока. По признаку обратимости электрохимической реакции химические источники тока делятся на *гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы*.

– **гальванические элементы** – первичные (необратимые ХИТ однократного использования);

– **электрические аккумуляторы** (вторичные ХИТ) – устройства многократного действия, сочетающие в себе гальванический элемент и электролизер;

– **топливные элементы** – перспективные химические источники тока (электрохимические генераторы), способные непрерывно работать за счет постоянного подвода к электродам новых порций реагентов и отвода продуктов реакции.

Основными характеристиками ХИТ являются *электродвижущая сила (ЭДС), напряжение, мощность, энергия*, которую они отдают во внешнюю цепь, *саморазряд*.

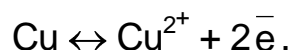
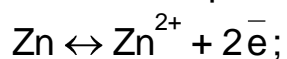
Химические источники тока должны иметь: как можно большее значение ЭДС; максимально высокие удельные мощность и емкость; по возможности меньшую разность между напряжением источника тока и его ЭДС; максимально низкий саморазряд (потеря емкости ХИТ при разомкнутой цепи).

Гальванические элементы – устройства, в которых энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую. Они состоят из двух электродов, имеющих различный электродный потенциал, электролита, который дает возможность перемещаться ионам от одного электрода к другому, и металлического проводника для перемещения электронов, направленный поток которых приводит к возникновению электрического тока.

Рассмотрим механизм возникновения электрического тока на примере медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля – Якоби). Он состоит из двух электродов – цинкового и медного,

погруженных в соответствующие растворы сульфатов цинка и меди, которые разделены полупроницаемой перегородкой 1 (*внутренняя цепь*) (рис. 3.4). Электроды соединены друг с другом металлическим проводником (*внешняя цепь*) через гальванометр 2.

Если цепь замкнута, то происходят процессы гидратации ионов металлов на обоих электродах и устанавливается химическое равновесие между металлом и его ионами в растворе:



Металлы приобретают разный по величине заряд, так как Zn и Cu имеют различную активность, которая может быть оценена с помощью стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}).$$

Таким образом, концентрация свободных электронов на этих электродах различна. При замыкании внешней цепи происходит выравнивание этих концентраций, и электроны по внешнему проводнику перемещаются от Zn электрода к Cu электроду. Концентрация электронов на цинковом электроде уменьшается, что приводит к смещению равновесия на границе Zn/ZnSO₄ в сторону образования катионов Zn²⁺, т.е. происходит процесс растворения цинка ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$).

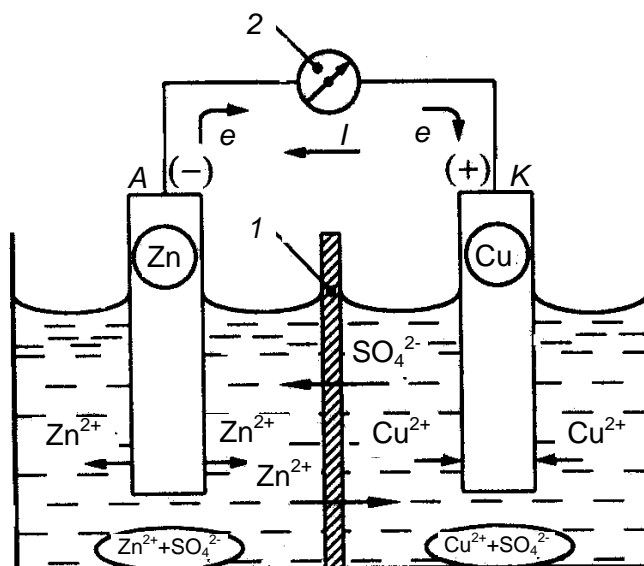


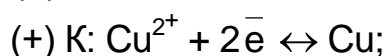
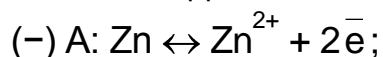
Рис. 3.4. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Процесс окисления в электрохимии называется анодным процессом, а сам электрод – анодом.

Концентрация свободных электронов на медном электроде увеличивается в результате поступивших электронов с цинка и равновесие на границе Cu/CuSO_4 смещается в сторону образования металлической меди ($\text{Cu} \leftarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$), т.е. происходит процесс восстановления меди.

Процесс восстановления в электрохимии называется катодным процессом, а сам электрод – катодом.

На Zn – аноде происходит процесс окисления, в результате которого цинк переходит в раствор в виде катионов, на Cu – катоде – процесс восстановления ионов меди:

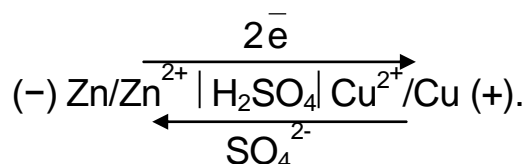




Таким образом, при работе гальванического элемента одновременно происходят процессы окисления и восстановления.

В гальваническом элементе происходит движение ионов (SO_4^{2-}) во внутренней цепи и электронов (2e^-) во внешней, т.е. возникает электрический ток.

Схематически работа гальванического элемента записывается следующим образом:



В скобках указываются знаки электродов, причем анод записывается слева, катод – справа. Стрелки указывают направление движения электронов во внешней цепи и ионов SO_4^{2-} во внутренней.

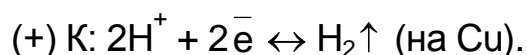
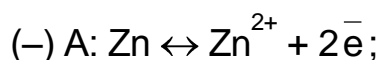
Среди большого разнообразия гальванических элементов можно выделить три основных типа.

1. Два различных металла находятся в растворах своих солей.

К этому типу относится рассмотренный гальванический **элемент Даниэля–Якоби**.

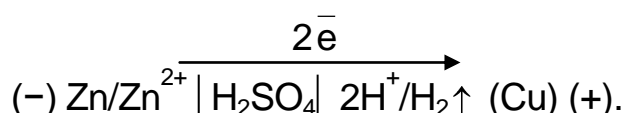
2. Два различных металла находятся в одном электролите.

Примером такого элемента может служить **элемент Вольта**, состоящий из двух пластин (Zn и Cu), находящихся в растворе серной кислоты. При его работе происходят следующие процессы:



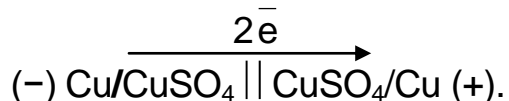
В процессе работы в элементе Вольта медный электрод насыщается водородом и образует «водородный электрод», потенциал которого меньше ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0,00 \text{ В}$), чем потенциал меди ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,34 \text{ В}$). Кроме того, водород, скопившийся на поверхности медного электрода, затрудняет дальнейшее протекание катодного процесса ($2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2 \uparrow$). В результате этого разность потенциалов уменьшается и в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается.

Схема гальванического элемента Вольта:



3. Два одинаковых электрода находятся в растворах своих солей с различной концентрацией ионов металла в электролите. Такой элемент называется **концентрационным**.

Схема медного концентрационного гальванического элемента:



Роль анода выполняет электрод, находящийся в более разбавленном растворе, так как его электродный потенциал имеет более низкое значение по сравнению со вторым электродом. ЭДС такого гальванического элемента зависит только от соотношения концентраций потенциалопределяющих ионов (в данном случае от концентрации CuSO_4).

Как источники электрической энергии концентрационные гальванические элементы практического значения не имеют.

Основными характеристиками всех видов химических источников тока являются ЭДС, напряжение, емкость, энергия, которую они могут отдавать во внешнюю цепь.

Электродвижущая сила (ЭДС). Прохождение электрического тока в гальваническом элементе сопровождается переносом электронов во внешней цепи и ионов во внутренней цепи. Затрачиваемая на это электрическая работа ($A_{\text{электр.}}$) равна произведению перенесенного заряда ($n \cdot F$) на разность потенциалов гальванического элемента (ΔE).

Максимальная полезная работа, которую может совершить система при протекании реакции при постоянных давлении и температуре, равна убыли энергии Гиббса:

$$A_{\max} = n \cdot F \cdot \Delta E = -\Delta G_{p,T}.$$

В изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) максимальная работа гальванического элемента – это *максимальная разность потенциалов ΔE между катодом (E_k) и анодом (E_a) в условиях обратимой работы.*

Таким образом, ЭДС элемента есть *максимальная разность между равновесными электродными потенциала катода и анода:*

$$\Delta E = E_k - E_a. \quad (3.20)$$

Если при этом электроды находятся в стандартных условиях, то

$$\Delta E^0 = E_k^0 - E_a^0, \quad (3.21)$$

где ΔE^0 – стандартная ЭДС элемента, а E_k^0 и E_a^0 – стандартные электродные потенциалы катода и анода соответственно.

Измерение ЭДС обычно проводят компенсационным методом в обратимых условиях при отсутствии тока в цепи.

Прямым измерением разности потенциалов на клеммах элемента с помощью обычного вольтметра можно получить значение напряжения U , которое не равно ЭДС элемента.

Напряжение – *разность между электродами работающего гальванического элемента* (в необратимых условиях работы). Напряжение элемента $U < \text{ЭДС}$ на величину перенапряжения η и величину омического падения напряжения во внешней и внутренней цепях $I(r_1 + r_2)$:

$$U = \text{ЭДС} - \eta - I(r_1 + r_2),$$

где η – перенапряжение (поляризация элемента, равная сумме катодной η_k и анодной η_a поляризаций); I – ток; r_1 , r_2 – сопротивления соответственно внешней и внутренней цепей электрохимической системы.

Поляризация – явление отклонения потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении через систему электрического тока. В результате поляризации потенциал анода смещается в положительную сторону, потенциал катода – в отрицательную сторону и в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается.

Если в поляризации повинен анодный процесс (потенциал анода увеличивается, т.е. анод становится менее активным, например, за

счет образования на нем оксидных и других защитных пленок), то говорят об анодной поляризации.

Если это уменьшение происходит за счет затруднений в протекании катодной реакции (потенциал катода уменьшается), то поляризация называется *катодной*. Такой вид поляризации наблюдается в элементе Вольта.

Поляризация – вредное явление для гальванических элементов. Поэтому ее стараются устранить или уменьшить.

Процесс уменьшения поляризации называют *деполяризацией*, а вещества, которые уменьшают поляризацию – *деполяризаторами*. Например, для устранения катодной поляризации применяются сильные окислители, потенциал которых значительно выше, чем у водорода, такие как MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. Деполяризаторами-восстановителями являются, например Na_2SO_3 , Na_2PO_3 и др.

Аккумуляторы – гальванические элементы, которые на основе обратимых электрохимических реакций могут многократно накапливать химическую энергию и отдавать ее для потребления в виде электрической энергии постоянного тока.

Аккумуляторы – устройства многоразового действия, сочетающие в себе гальванический элемент и электролизер. Под воздействием внешнего постоянного тока в них аккумулируется (накапливается) химическая энергия, которая затем превращается в электрическую энергию в результате окислительно-восстановительной реакции.

Процесс накопления химической энергии называют *зарядом аккумулятора*, процесс ее превращения в электрическую – *разрядом аккумулятора*. В первом случае аккумулятор работает как электролизер, во втором – как гальванический элемент.

Устройство и принцип действия всех аккумуляторов одинаковы. Основное отличие состоит в материале электродов и типе электролита. На аноде, как при разряде, так и при заряде протекает процесс окисления, на катоде – процесс восстановления.

Наиболее распространенными являются кислотные и щелочные аккумуляторы.

Кислотный аккумулятор (*свинцовый аккумулятор*) представляет собой пластины в виде отливок из хартблея (твердого свинца с примесью сурьмы) ячеистой структуры, собранные в батареи и помещенные в баки из эбонита или полипропилена с электролитом. В

ячейки пластин предварительно запрессовывается смесь оксида свинца (PbO) с глицерином, обладающая способностью затвердевать в виде глицерата свинца. Электролитом служит раствор серной кислоты с концентрацией 35...40%. Анодная и катодная части разделены токонепроводящим сепаратором.

Схема кислотного аккумулятора:



При взаимодействии оксида свинца с H_2SO_4 образуется PbSO_4

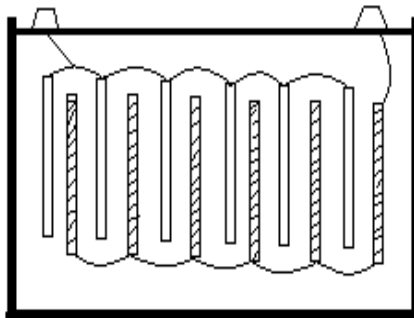
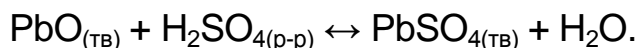
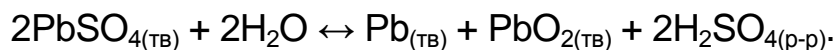
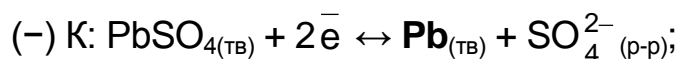


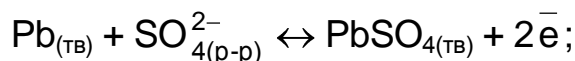
Рис. 3.5. Схема кислотного аккумулятора

При первичном и последующих зарядах аккумулятора, когда он работает как электрохимическая ячейка, PbSO_4 на катоде превращается в свинец Pb, а на аноде – в диоксид свинца PbO_2 .

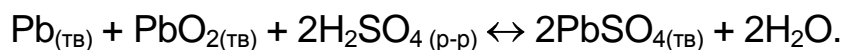
При работе аккумулятора – его разряде, когда он работает как химический источник тока, на электродах протекают электродные процессы в обратном направлении:



Электродные реакции в свинцовом аккумуляторе можно представить в виде:



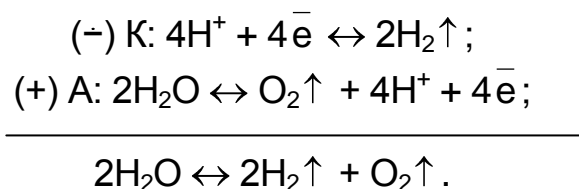
→ «разряд»



← «заряд»

По мере его разряда расходуются материалы катода (PbO_2), анода (Pb) и электролит – серная кислота. Напряжение на зажимах аккумулятора падает, и его необходимо заряжать. Свинцовый аккумулятор не должен разряжаться до полного расходования активности веществ. Если это произойдет, то станет невозможной его перезарядка (аккумулятор можно разряжать до 1,8 В). Для заряда аккумулятор подключают к внешнему источнику тока, направление тока противоположно разрядному.

Во время заряда аккумулятора растет напряжение на его полюсах. В конце оно достигает такого значения, что начинается электролиз воды, сопровождающийся выделением водорода на катоде и кислорода – на аноде:



Так называемое «кипение» электролита является признаком окончания заряда свинцового аккумулятора.

Стандартные величины потенциалов для электродов свинцового аккумулятора имеют следующие значения: $E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}} = -0,356 \text{ В}$,

$$E^\circ_{\text{PbO}_2, \text{SO}_4^{2-}, 4\text{H}^+/\text{PbSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}} = +1,685 \text{ В}.$$

ЭДС аккумулятора как химического источника тока рассчитывается по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E^\circ_{\text{PbO}_2, \text{SO}_4^{2-}, 4\text{H}^+/\text{PbSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}} + \\ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}^4 \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \end{aligned}$$

ЭДС аккумулятора зависит от концентрации (активности) серной кислоты, которая возрастает при заряде аккумулятора и уменьшается при его разряде. О степени разряда аккумулятора судят по концентрации электролита, т.е. концентрации H_2SO_4 . На практике с помощью ареометра обычно измеряется не концентрация кислоты, а ее плотность. При плотности $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ аккумулятор разряжен на 50%,

при $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$ аккумулятор разряжен полностью. Используя концентрированные растворы H_2SO_4 , можно было бы увеличить ЭДС аккумулятора, однако при концентрации H_2SO_4 больше 39% резко уменьшается электропроводность растворов и увеличивается растворимость свинца, поэтому оптимальными являются 32...39%-ные растворы H_2SO_4 .

ЭДС заряженного аккумулятора приблизительно равна 2 В. Если последовательно соединить 6 элементов, то получится обычный автомобильный аккумулятор с ЭДС = 12 В.

Заряженный аккумулятор может быть сразу использован по назначению. При хранении же из него выливают электролит и промывают водой. В таком виде он может находиться до 2-х лет, и для его использования достаточно лишь залить электролит. При хранении незаряженного аккумулятора с раствором серной кислоты происходит его «сульфатирование» – образование на пластинках большого количества PbSO_4 . Когда кислотный аккумулятор работает, давая ток, PbSO_4 осаждается в очень мелкозернистой форме на поверхности электродов. Когда же аккумулятор выключен, мелкозернистый слой рекристаллизуется и образуются более крупные кристаллы, которые могут закупорить поры электрода, уменьшая его поверхность, или отрываться от электрода. Это может быть основной причиной выхода аккумулятора из строя.

Преимущества свинцового аккумулятора – высокий КПД (около 80%), высокая ЭДС и относительно малое ее изменение при разряде, большая электрическая емкость, устойчивость в работе.

Недостатки – большая масса и, следовательно, малая удельная емкость, саморазряд аккумулятора при хранении, малый срок службы (2...5 лет), а также токсичность свинца и сильные окислительные свойства H_2SO_4 . Совершенствование свинцовых аккумуляторов идет по пути изыскания новых сплавов свинца для решеток, препятствующих образованию и выпадению шлама, кристаллизации сульфата свинца, облегченных и прочных материалов корпусов и улучшения качества сепараторов.

Щелочные аккумуляторы различаются по материалу пластин отрицательно заряженного электрода. Наиболее распространенные из них кадмий – никелевые (Cd–Ni) и железо – никелевые (Fe–Ni) ак-

кумуляторы. Активная масса положительных пластин состоит в основном из гидратированного оксида никеля (III). Кроме того, в ней содержится графит, добавляемый для увеличения электропроводности. Электролитом служит раствор KOH (20%), содержащий небольшое количество LiOH. ЭДС заряженного аккумулятора (Cd–Ni) приблизительно равна 1,3 В.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие при работе щелочного аккумулятора (Cd–Ni), могут быть представлены следующими уравнениями:

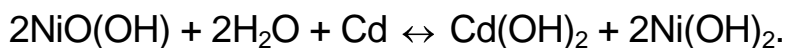
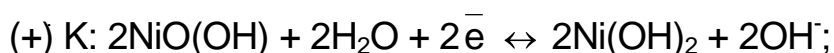
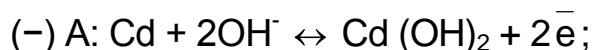


Схема (Cd–Ni) щелочного аккумулятора:



В отличие от свинцового аккумулятора срок службы щелочных аккумуляторов порядка 10 лет. Они хорошо выдерживают перегрузку и длительное время пребывания в разряженном состоянии. Однако меньшая ЭДС и более высокая стоимость не позволяют во многих случаях заменить ими свинцовые аккумуляторы. Щелочные аккумуляторы выпускаются промышленностью различной удельной ёмкости (0,5–120 А·ч).

В настоящее время в связи с ограничением применения кадмия активизировались работы по созданию не кадмиевых аккумуляторов с большим разрядным током.

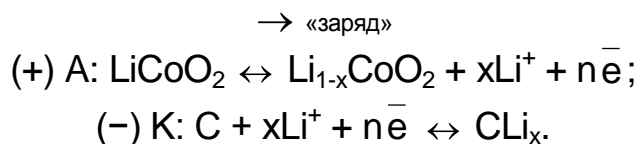
Литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Наиболее часто в мобильных устройствах (ноутбуки, мобильные телефоны и др.) применяют литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Это связано с их преимуществом по сравнению с широко использовавшимися ранее никель-кадмиевыми (Cd–Ni) и никель-металлгидридными (Ni–MH) аккумуляторами.

У (Li-ion) аккумуляторов значительно лучше параметры. Однако следует учитывать, что Cd–Ni аккумуляторы способны обеспечивать большие токи разряда.

В качестве отрицательных пластин в Li-ion аккумуляторах применяется графит, положительных электродов – оксиды лития с кобальтом (Co) или марганцем (Mn). Электролитом служат соли лития.

Процессы заряда и разряда сводятся к переносу ионов лития ($x\text{Li}^+$) от одного электрода к другому.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах Li-ion аккумулятора, могут быть представлены следующими уравнениями:



\leftarrow «разряд»

Топливные элементы (ТЭ) – перспективные химические источники тока (электрохимические генераторы), способные непрерывно работать за счет постоянного подвода к электродам новых порций реагентов и отвода продуктов реакции.

Топливными элементами называются устройства, в которых химическая энергия окисления топлива превращается в электрическую энергию.

ТЭ относятся к первичным химическим источникам тока с непрерывной подачей реагентов (окислителя и восстановителя) и непрерывным удалением продуктов сгорания.

Сгорание топлива (окисление) практически во всех ТЭ происходит на поверхности инертных электродов ($\text{C}_{\text{графит}}$, Pt, Ag, Ni и др.), содержащих катализаторы.

В качестве топлива (восстановителя) используют жидкие или газообразные водород, гидразин, гидриды металлов, оксид углерода, различные углеводороды, метиловый спирт и др. спирты. Твердое топливо – уголь, кокс, торф обладает малой реакционной способностью и может быть окислено при температуре выше 1000°C . Электролитами являются водные растворы кислот или щелочей, расплавленные карбонаты или гидриды металлов. Как правило, природные виды топлива подвергаются предварительной обработке для получения электрохимически активных веществ.

На практике наиболее часто применяется водородно-кислородный топливный элемент со щелочным электролитом (30–40% раствор KOH) (рис. 3.6). Устройство элемента чрезвычайно простое. В герметически закрытом сосуде установлено два пористых, металлических (чаще всего никелевых) электрода, разделенных слоем раствора гид-

роксида калия (натрия). В ТЭ подаются газообразный водород и кислород.

Схема водородно-кислородного ТЭ имеет следующий вид:

A (-), Me, H₂/KOH, NaOH/O₂, Me, (+) K,

где Me – проводник первого рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода (например, специально обработанные Ni, Co, металлы группы Pt).

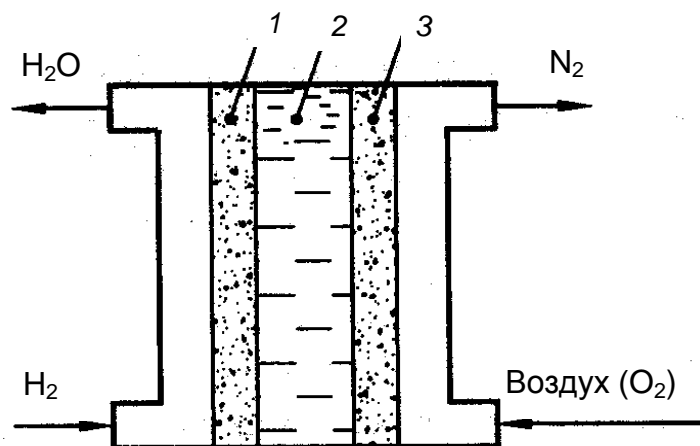
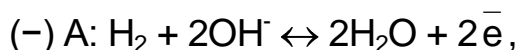


Рис. 3.6. Схема водородно-кислородного топливного элемента:

1 – анод; 2 – электролит (раствор KOH); 3 – катод

Элемент работает при 50...70°C, при атмосферном давлении. На электродах протекают следующие реакции:

на аноде – окисление водорода

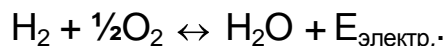


на катоде – восстановление кислорода



Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе – движение ионов OH⁻ от катода к аноду.

Уравнение токообразующей реакции имеет вид:



Таким образом, в водородно-кислородном ТЭ протекает процесс сгорания водорода с образованием воды. В результате протекания этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия превращается в электрическую энергию постоянного тока.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы протекают на границе металла с раствором электролита?

2. Стандартный водородный электрод и стандартный электродный потенциал металла.
3. По какому принципу построен ряд напряжений металлов, о каких свойствах металла можно судить по положению его в ряду?
4. Вычисление электродных потенциалов металлов при нестандартных условиях. Уравнение Нернста.
5. Механизм возникновения тока в гальваническом элементе.
6. Схема действия гальванического элемента Даниэля-Якоби ($\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4/\text{Cu}$).
7. Схема действия гальванического элемента Вольта $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid 2\text{H}^+/\text{H}_2 (\text{Cu})$.
8. Концентрационный гальванический элемент (принцип действия).
9. Окислительно-восстановительные процессы, происходящие при работе свинцового (кислотного) и щелочного (Cd–Ni) аккумуляторов.

3.2.9. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Укажите, с какими из указанных растворов (FeSO_4 , CuSO_4 и Na_2SO_4) будет взаимодействовать никель при стандартных условиях? Приведите уравнения возможных реакций.

Решение. Возможность взаимодействия металла с раствором соли и вытеснения из данного раствора металла, входящего в эту соль, можно определить на основании значений стандартных электродных потенциалов металлов (ряд напряжений). Каждый металл этого ряда вытесняет (восстанавливает) из растворов солей только те металлы, ионы которых расположены за ним, т.е. имеют более высокие значения электродных потенциалов. Из табличных данных (прил., табл. 10) находим значения $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ для никеля и металлов, ионы которых входят в состав солей: $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$; $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ В}$.

Следовательно, из предлагаемых растворов солей никель способен вытеснить только медь, так как $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$.

Уравнение реакции имеет вид:



восстановитель $\mid \text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$ (процесс окисления);

окислитель $\mid \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$ (процесс восстановления).

Пример 2. Рассчитайте электродный потенциал меди, находящейся в растворе сульфата меди с концентрацией ионов $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$ моль/л.

Решение. Электродный потенциал металла вычисляется по уравнению Нернста. В табл. 10 приложения находим значение стандартного электродного потенциала $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$ В.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,001 = 0,25 \text{ В.}$$

Пример 3. Вычислите электродный потенциал для водородного электрода при температуре 25°C и парциальном давлении H_2 1 атм, рН которого равен 3.

Решение. Уравнение Нернста для расчета потенциала водородного электрода в разных средах: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}$. Вычисляем потенциал водородного электрода при $\text{рН} = 3$. $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 3 = -0,017 \text{ В}$.

Пример 4. Вычислите потенциал кислородного электрода в растворе с концентрацией ионов $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ моль/л при температуре 25°C и парциальном давлении O_2 1 атм.

Решение. Уравнение Нернста для расчета потенциала кислородного электрода в разных средах:

$$E_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = E^{\circ}_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} + 0,059 \text{ рОН.}$$

Учитывая, что $\text{рН} + \text{рОН} = 14$ и $\text{рН} = -\lg[\text{H}^+]$, рассчитываем потенциал кислородного электрода: $E_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = 0,4 + 0,059 \cdot 13 = 1,167 \text{ В}$.

Пример 5. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3/\text{Ag}$ при концентрации раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, равной 0,1 моль/л и концентрации раствора $[\text{AgNO}_3] = 0,001$ моль/л.

Решение.

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,44 + (-0,0295) = -0,4695 \text{ В;}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8 + 0,059 \lg 10^{-2} = +0,682 \text{ В.}$$

Следовательно, железный (Fe) электрод является анодом, серебряный (Ag) – катодом. ЭДС = $E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = +0,682 - (-0,4695) = 1,1515 \text{ В}$.

3.2.10. Задачи для домашнего задания

1–8. Укажите, с какими из перечисленных растворов стандартной концентрации будет взаимодействовать приведенный в таблице металл? Ответ обоснуйте, используя стандартные значения электродных потенциалов металлов. Приведите ионно-электронные уравнения возможных процессов.

№ задачи	Металл	Стандартные растворы солей
1	Zn	Na_2SO_4 , MgCl_2 , CuSO_4 , AlCl_3 , AuCl_3
2	Mg	CuCl_2 , K_2SO_4 , MnSO_4 , NaNO_3
3	Al	MgCl_2 , CuSO_4 , Na_2SO_4 , AgNO_3
4	Ni	FeCl_2 , CoCl_2 , SnCl_2 , CuCl_2 , K_2SO_4
5	Fe	CuSO_4 , MgSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , AgNO_3
6	Cu	MnSO_4 , SnSO_4 , AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2
7	Cu	FeCl_3 , CoCl_2 , SnCl_2 , AgNO_3 , K_2SO_4
8	Sn	CuSO_4 , MgCl_2 , MnSO_4 , Na_2SO_4 , AgNO_3
9	Cr	K_2SO_4 , FeCl_2 , CuSO_4 , MgCl_2
10	Ni	MnSO_4 , SnSO_4 , AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2

11–14. Вычислите электродный потенциал металла ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$), находящегося в растворах солей, содержащих собственные ионы, с концентрацией ионов металла $[\text{Me}^{n+}]$ моль/л. Укажите, на какую величину изменится электродный потенциал, если увеличить концентрацию раствора соли в 10 раз?

№ задачи	Металл	Раствор соли	Концентрация ионов металла $[\text{Me}^{n+}]$, моль/л
11	Mn	MnCl_2	0,01
12	Zn	ZnSO_4	0,1
13	Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,001
14	Cr	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,1
15	Cu	CuSO_4	0,01
16	Fe	FeSO_4	0,1
17	Fe	FeCl_3	0,001
18	Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,01
19	Al	AlCl_3	0,001
20	Cd	CdCl_2	0,002

20–21. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух водородных электродов в растворах с концентрациями:

№ варианта	(C ₁) 2H ⁺ /H ₂ 2H ⁺ /H ₂ (C ₂)
20	(pH = 2) 2H ⁺ /H ₂ 2H ⁺ /H ₂ (pH = 12)
21	(pOH = 4) 2H ⁺ /H ₂ 2H ⁺ /H ₂ (pH = 10)

Укажите, к какому типу относится данный гальванический элемент?

23–26. Рассчитайте потенциал водородного электрода (2H⁺/H₂) при различных концентрациях раствора:

№ варианта	[H ⁺], моль/л	№ варианта	[H ⁺], моль/л
23	10 ⁻²	25	10 ⁻³
24	10 ⁻¹²	26	10 ⁻⁷

Назовите металлы, которые будут подвергаться коррозии с водородной деполяризацией в этих условиях.

27–31. Вычислите электродвижущую силу гальванического элемента. Определите направление движения электронов во внешней цепи:

27. Sn/Sn²⁺ (0,01 моль/л) || (0,1 моль/л) Sn²⁺/Sn.

28. Cu/Cu²⁺ (1 моль/л) || (0,01 моль/л) Cu²⁺/Cu.

29. Cr/Cr³⁺ (0,1 моль/л) || (0,01 моль/л) Fe²⁺/Fe.

30. Al/Al³⁺ (0,1 моль/л) || (0,01 моль/л) Mg²⁺/Mg.

31. Ni/Ni²⁺ (0,01 моль/л) || (0,01 моль/л) Sn²⁺/Sn.

32–36. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах данных гальванических элементов? На основании стандартных электродных потенциалов рассчитайте величину ЭДС и выберите гальванический элемент с наибольшей электродвижущей силой:

32. Cu/Cu(NO₃)₂ || Pb(NO₃)₂/Pb; Cr/CrCl₃ || CuCl₂/Cu.

33. Ni/NiCl₂ || AlCl₃/Al; Co/CoCl₂ || AlCl₃/Al; Zn/ZnCl₂ || AlCl₃/Al.

34. Cr/CrCl₃ || NiCl₂/Ni; Cr/CrCl₃ || CoCl₂/Co; Cr/CrCl₃ || CuCl₂/Cu.

35. Zn/Zn(NO₃)₂ || AgNO₃/Ag; Zn/Zn(NO₃)₂ || Cu(NO₃)₂/Cu.

36. Pb/Pb(NO₃)₂ || Fe(NO₃)₂/Fe; Pb/Pb(NO₃)₂ || Ni(NO₃)₂/Ni.

37–40. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых металл (см. прил., табл. 10) является положительным электродом, в другом – отрицательным. Укажите, какие окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах данных гальванических элементов?

№ варианта	Металл	№ варианта	Металл
37	Fe	39	Sn
38	Ni	40	Cu

3.2.11. Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задачи	№ варианта	№ задачи
1	11, 30	11	1, 21
2	12, 29	12	2, 39
3	13, 28	13	3, 38
4	14, 27	14	4, 37
5	15, 26	15	5, 36
6	16, 25	16	6, 35
7	17, 24	17	7, 34
8	18, 23	18	8, 33
9	19, 22	19	9, 32
10	20, 40	20	10, 31

4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

4.1. Классификация коррозионных процессов

Коррозия – самопроизвольное разрушение металла вследствие его окисления при взаимодействии с окружающей средой.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах при данных внешних условиях, вследствие чего почти все они встречаются в природе в окисленном состоянии: в виде оксидов, сульфидов, силикатов, алюминатов, сульфатов и т.д.

С точки зрения термодинамики коррозия металлов – самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Чем отрицательнее значение ΔG , тем выше термодинамическая возможность коррозионного процесса.

Термодинамика позволяет определить только возможность или невозможность протекания коррозии, но не дает принципиальных представлений о скорости и механизме этого процесса. Поэтому при изучении процесса коррозии важнейшее значение имеют также кинетические закономерности.

Коррозия протекает на границе двух фаз «металл/окружающая среда», т.е. является многостадийным гетерогенным процессом и подчиняется законам химической кинетики для гетерогенных реакций.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают **химическую** и **электрохимическую коррозию**. Особый вид коррозии представляет электрическая коррозия (электрокоррозия), вызываемая блуждающими электрическими токами.

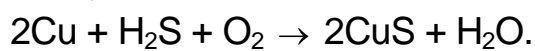
4.2. Химическая коррозия

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. Сущность процессов химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла к окислителю.

На практике химическая коррозия встречается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов горения топлива и др.) и жидких неэлектролитов (органических растворителей, жидкого топлива).

Входящие в состав жидкого топлива углеводороды и органические растворители не активны по отношению к металлам и не разрушают их. Коррозионную активность сообщают нефти растворенные в ней сернистые соединения (меркаптаны) – (R–SH), которые вызывают коррозию Cu, Ni, Co, Pb, Sn и других металлов с образованием их меркаптидов (M–(SR)_n).

Присутствие воды увеличивает коррозионную активность сырой нефти, содержащей тиоспирты и сероводород. H₂S реагирует с Fe, Pb, Cu, Ag с образованием сульфидов:

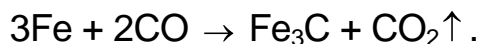


Наиболее распространенным видом химической коррозии является *газовая коррозия*. Коррозия металлов обычно протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла, и поэтому ее часто называют высокотемпературной газовой коррозией. Это коррозия лопаток турбин, сопел ракетных двигателей, элементов электронагревателей, а также коррозия в процессах термической обработки в металлургической промышленности (при горячей прокатке, закалке, ковке). К коррозионным газовым агентам относятся O₂, H₂O, CO₂, SO₂, H₂S, Cl₂ и др.

Коррозия под действием продуктов сгорания топлива. Продукты сгорания топлива (угля, мазута и др.) в большинстве случаев содержат значительные количества соединений серы и ванадия. Под действием соединений серы железоуглеродистые сплавы подвергаются межкристаллитной коррозии из-за большего числа дефектов в кристаллических решетках сульфидов по сравнению с решетками оксидов.

С повышением содержания в продуктах сгорания топлива оксида углерода (II) заметно снижается скорость газовой коррозии углеро-

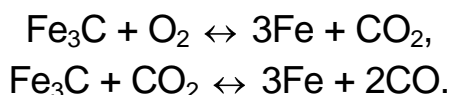
дистых и низколегированных сталей, однако при очень высоких его концентрациях возможно науглероживание поверхности:



Науглероживание поверхности стали происходит и при нагревании ее в атмосфере углеводородов.

Коррозия железа, стали, чугуна в атмосфере, содержащей O_2 , CO_2 , H_2O . При нагревании железа и сталей на их поверхности образуется окалина, имеющая сложное строение. Из-за большего объема образующихся оксидов компонентов чугуна размеры детали увеличиваются, а ее прочность снижается.

В стали и чугуне наряду с окислением железа происходит взаимодействие карбида железа с кислородом и кислородосодержащими реагентами:



При этом поверхностный слой обедняется углеродом (так называемое обезуглероживание), что ухудшает механические и антикоррозионные свойства.

Для защиты от газовой коррозии применяют *жаростойкое легирование* (например, хромом, алюминием, кремнием), *защитные покрытия* (главным образом, металлические и термодиффузионные покрытия алюминием, хромом и жаростойкие эмали), а также различные защитные атмосферы (Ar , N_2 , $\text{N}_2 - \text{CO}_2$ и др.).

Примером химической коррозии в неэлектролитах служит разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания. Борьбу с химической коррозией в жидких неэлектролитах ведут путем подбора устойчивых в данной среде металлов и сплавов (например, алюминий и его сплавы).

Наибольший вред приносит электрохимическая коррозия.

4.3. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия протекает в средах с хорошей ионной проводимостью. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

Этот вид коррозии наиболее распространен. К электрохимической коррозии относится взаимодействие металлов с жидкими элек-

тролитами (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавленными солями и щелочами), влажным воздухом, почвой и т.д.

Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в среде электролита.

Величина равновесного потенциала зависит от температуры и активности реагирующих веществ и может быть рассчитана по уравнению Нернста (уравнение 3.12):

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}].$$

Значения стандартных потенциалов для некоторых металлов приведены в приложении (табл. 10).

Электрохимическая коррозия очень часто является следствием образующихся на металле *микрোগальванических* элементов за счет дифференциации его поверхности на катодные и анодные участки. Причины этого могут быть различны:

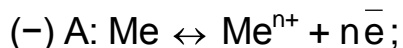
а) *неоднородность металла* (неоднородность сплава по химическому и фазовому составу, наличие примесей в металле, оксидных и других пленок на его поверхности и др.);

б) *неравномерное распределение окислителя на границе металл/электролит*, например, различная влажность или аэрация;

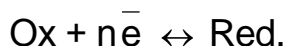
в) *неоднородность наложения внешних условий* (неодинаковая температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений одной и той же детали и др.).

Согласно теории локальных коррозионных элементов процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух протекающих на различных участках металла процессов:

а) *анодный процесс*, сопровождающийся окислением металла на его анодных участках и переходом ионов металла в раствор:



б) *катодный процесс*, сопровождающийся восстановлением окислителя (Ох) на его катодных участках:



В технике обычно применяют металлы в виде сплавов, отличающихся химической и физической неоднородностью, поэтому в большинстве практических случаев, при коррозии происходит локализация анодных и катодных процессов на различных участках металла,

которые в зависимости от их размеров образуют короткозамкнутые *макрогальванические* (различимые невооруженным глазом) или *микрогальванические* (различимые только в микроскоп) элементы. Таким образом, электрохимическая коррозия металлов напоминает работу гальванического элемента. При коррозии металлов обычно образуются гальванические элементы второго и третьего типов.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальванических элементах является отсутствие тока в цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из металла, а перемещаются внутри металла от анодных участков к катодным.

Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если изменение энергии Гиббса реакции $\Delta G < 0$. Для электрохимических реакций свободная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению $\Delta G = -n \cdot F \Delta E$, где $\Delta E = (E_k - E_a)$ – разность равновесных электродных потенциалов катодной и анодной реакции; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея.

Потенциал анодного участка равен $E_{\text{анод}} = E_{\text{металл}}$. Потенциал катодного участка определяется окислительно-восстановительным потенциалом окислителя.

Таким образом, принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии определяется потенциалом металла в данных условиях и электродным потенциалом окислителя.

Самопроизвольное протекание коррозионного процесса возможно при условии, что равновесный окислительно-восстановительный потенциал окислителя положительнее равновесного потенциала восстановителя (металла) в данных условиях, т.е.

$$E_{\text{окисл.}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \quad (4.1)$$

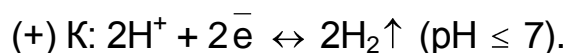
4.3.1. Коррозия металлов в растворах электролитов при различных значениях pH

Коррозия металлов в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через стадию анодного окисления металла



В зависимости от активности металлов и от pH среды наиболее вероятна реализация одного из двух видов катодного процесса.

1. **Восстановление ионов водорода** и выделение H_2 на катодных участках:



Протекание этого процесса возможно, если

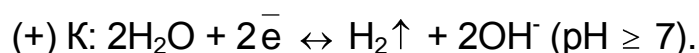
$$E_{Me^{n+}/Me} < E_{2H^+/H_2}.$$

Коррозия металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называется коррозией металлов с водородной деполяризацией.

Равновесный потенциал водородного электрода, вычисленный по уравнению Нернста при парциальном давлении водорода

$$p_{H_2} = 0,1 \text{ МПа, равен } E_{2H^+/H_2}, E_{2H_2O/H_2, 2OH^-} = -0,059 \text{ рН}.$$

В нейтральной среде при отсутствии кислорода все металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем $-0,415 \text{ В}$, будут восстанавливать водород из воды:



В щелочной среде коррозии подвергаются только щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий и марганец.

Значения равновесного потенциала водородного электрода в зависимости от рН для парциального давления водорода $p_{H_2} = 0,1 \text{ МПа}$ представлены в табл. 4.1.

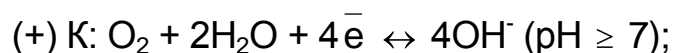
Таблица 4.1

Равновесный потенциал водородного электрода
при 25°C в зависимости от рН среды

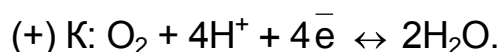
Давление водорода p_{H_2} , МПа	$E_{2H^+/H_2}, E_{2H_2O/H_2, 2OH^-} = -0,059 \text{ рН, В}$		
	рН среды		
	0	7	14
0,1	0,000	-0,415	-0,828

2. **Восстановление кислорода O_2 :**

в нейтральной или щелочной среде



в кислой среде ($pH < 7$)



Равновесный потенциал кислородного электрода, вычисленный по уравнению Нернста при парциальном давлении водорода $p_{H_2} = 1$ атм, равен $E_{O_2+4H^+/2H_2O}$, $E_{O_2+2H_2O/4OH^-} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$.

В таблице 4.2 приведены зависимости значений равновесного потенциала кислородного электрода от pH.

Процессы коррозии металлов, у которых катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите кислорода, называется коррозией с кислородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Таблица 4.2

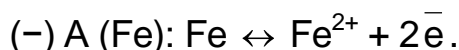
Равновесный потенциал кислородного электрода
при 25°C в зависимости от pH среды

Давление кислорода p_{O_2} , МПа	$E_{O_2+4H^+/2H_2O}$, $E_{O_2+2H_2O/4OH^-} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$, В		
	pH среды		
	0	7	14
0,1	+1,229	+0,815	+0,401

В качестве примера рассмотрим *процесс коррозии стали* (сталь – сплав на основе железа с содержанием углерода от 0,02 до 2,06%) (рис. 4.1).

Роль анода играют структурные составляющие сплава, обладающие отрицательным электродным потенциалом (например, зерна феррита – твердый раствор углерода в железе), а роль катода – структурные составляющие или примеси, потенциал которых наиболее положителен (например, Fe_3C – карбид железа).

На анодных участках поверхности происходит процесс окисления металла:

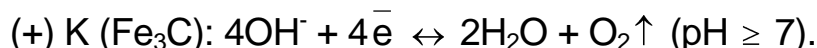


На катодных участках (Fe_3C) протекают процессы восстановления. В зависимости от условий и состава окружающей среды эти про-

цессы могут быть различны. На поверхности металлов и сплавов в атмосферных условиях всегда имеется тонкая адсорбционная пленка влаги, растворяющая O_2 , CO_2 , SO_2 , HCl и другие вещества, содержащиеся в окружающей среде. Растворенные вещества могут принимать участие в катодном процессе в качестве окислителя.

Наиболее распространенными являются следующие катодные процессы:

Восстановление кислорода, растворенного в воде:



Восстановление ионов водорода:

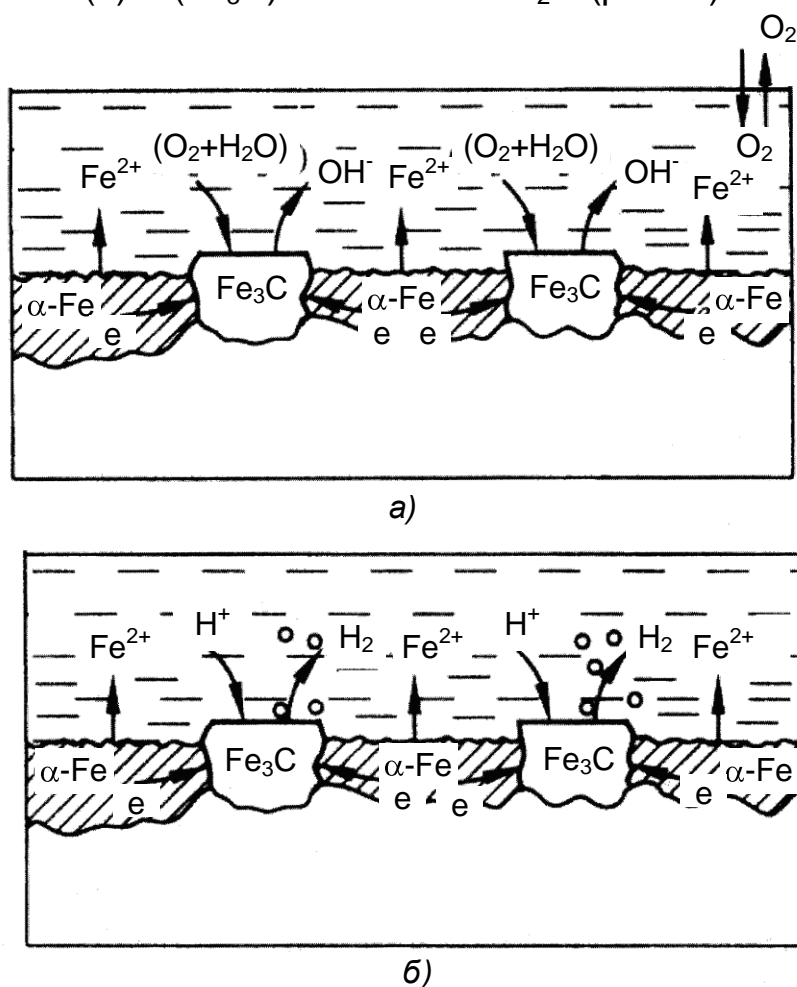
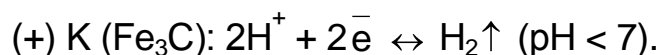
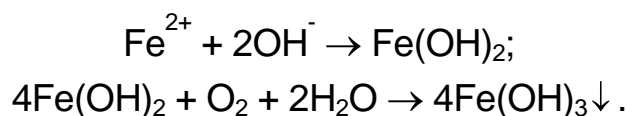


Рис. 4.1. Схема коррозионного разрушения стали с кислородной (а) и водородной (б) деполяризациями

При атмосферной коррозии железа и его сплавов конечным продуктом коррозии является ржавчина, которая образуется в результате взаимодействия продуктов анодного и катодного процессов на поверхности металла:



Последнее уравнение представляет собой упрощенную схему. В действительности процесс окисления и гидратации идет более сложно и наряду с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуются такие вещества, как FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 в различных соотношениях.

4.3.2. Коррозия при контакте двух металлов

Коррозия при контакте двух металлов. Наиболее распространенный случай электрохимической коррозии, поскольку часто в одном узле сочетаются детали из разных металлов. На рис. 4.2. показана коррозия двух листов железа, соединенных медными заклепками.

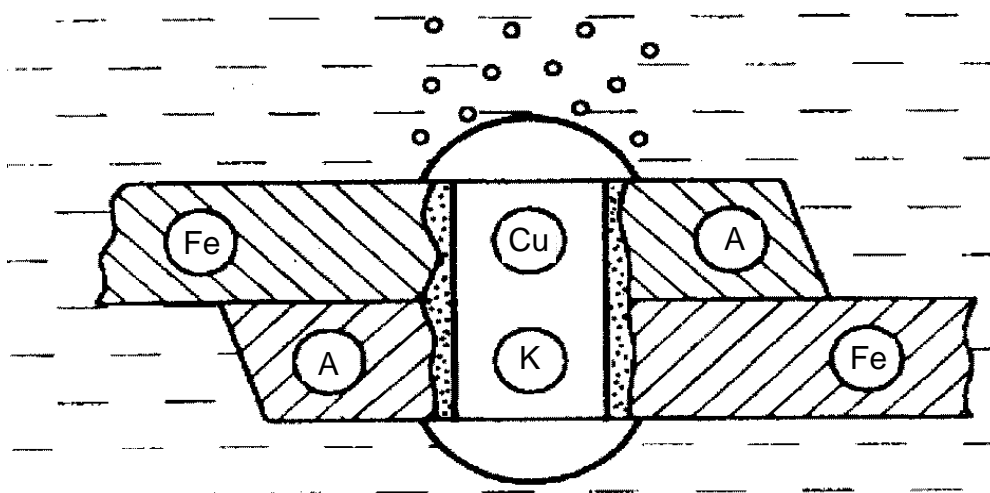
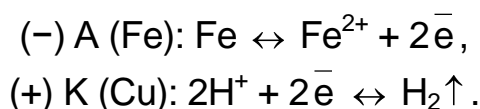


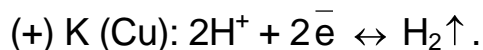
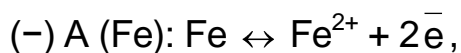
Рис. 4.2. Коррозия при контакте двух металлов

В образующемся коррозионном гальваническом элементе железо является анодом ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а медь – катодом ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$). Анодный процесс будет представлять собой растворение железа, катодный же будет определяться характером коррозионной среды. В рассмотренном случае на катоде происходит выделение водорода, так как металлическая конструкция находится в растворе электролита с $\text{pH} < 7$:



В образующемся коррозионном гальваническом элементе железо является анодом ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а медь – катодом ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$). Анодный процесс будет представлять собой растворение железа, катодный же будет определяться характером коррозионной

среды. В рассмотренном случае на катоде происходит выделение водорода, так как металлическая конструкция находится в растворе электролита с $\text{pH} < 7$:



4.3.3. Коррозия железа при неравномерной аэрации

Коррозия железа при неравномерной аэрации (рис. 4.3) вызвана неоднородностью коррозионной среды, обусловленной в данном случае неравномерной аэрацией капли (неодинаковым доступом воздуха к ее различным слоям), вследствие чего со временем в периферических (наружных) слоях капли (непосредственно соприкасающихся с воздухом) содержание растворенного кислорода становится выше, чем в центральных (внутренних). В образующемся концентрационном коррозионном гальваническом элементе центральная часть смоченной поверхности металла является анодным участком (А) и подвергается разрушению, а периферическая (в виде кольца) – катодным (К), на котором протекает процесс восстановления растворенного кислорода.

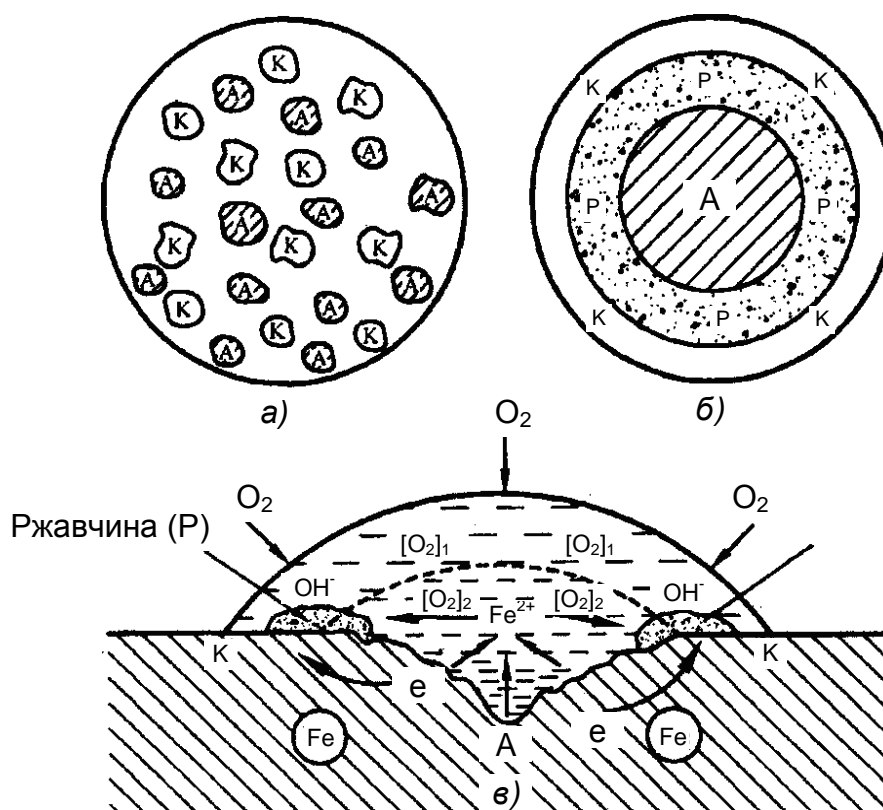
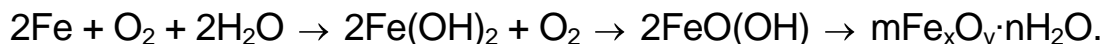
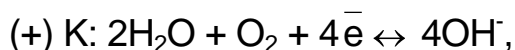
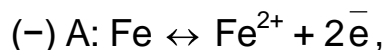


Рис. 4.3. Схема коррозии железа под каплей воды: а – начальное беспорядочное образование катодных и анодных участков; б, в – окончательное (со временем) формирование катодного и анодного участков и зоны ржавчины между ними



После высыхания капли в ее центре обнаруживается углубление, а иногда даже и отверстие. Такие процессы часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии железных и стальных изделий (точечная коррозия).

Следует отметить, что хотя конечный продукт коррозии (ржавчина) нерастворим, однако он не препятствует процессу растворения металла, поскольку формируется за пределами анодного участка (на границе соприкосновения его с катодом) в виде кольца внутри капли.

4.3.4. Коррозия изделий, находящихся в напряженном состоянии

Различный уровень внешних и внутренних механических напряжений является причиной их разрушения. Если металлическую пластину согнуть и в напряженном состоянии погрузить, например, в кислотную ($pH < 7$) коррозионную среду, то растянутый (внешний) слой начнет корродировать и на нем через некоторое время возникнут трещины, а внутренний (сжатый) слой будет оставаться без изменений (рис. 4.4).

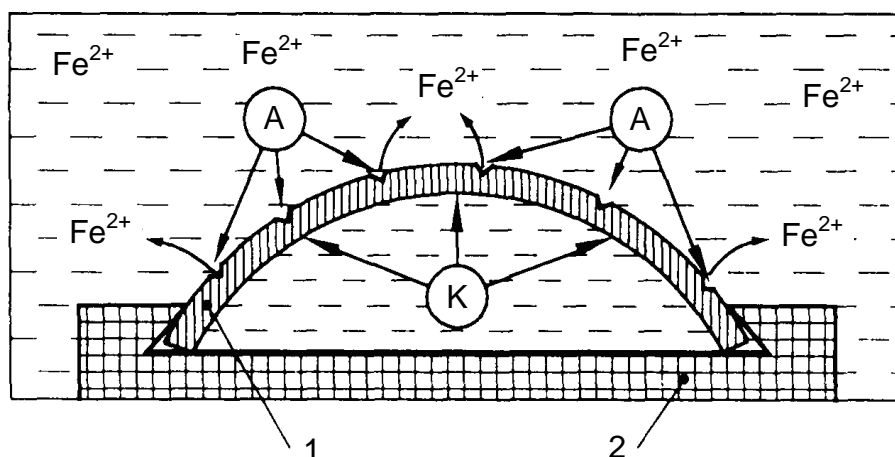
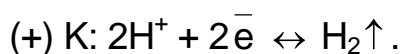
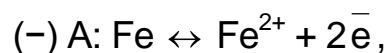


Рис. 4.4. Схема коррозионного разрушения детали в напряженном состоянии:
1 – стальная пластинка; 2 – тefлоновая подставка

Под действием механических напряжений поверхность металлической пластины дифференцируется на анодные и катодные участки, что обусловлено различной концентрацией электронов на поверхности пластины. Внешняя поверхность детали будет являться анодной, внутренняя – катодной. Анодный процесс будет представлять со-

бой растворение железа, катодный – восстановление водорода, так как $\text{pH} < 7$:

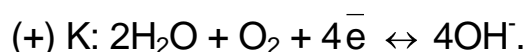
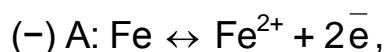


4.3.5. Коррозия в естественных условиях

К данному виду коррозии относятся атмосферная, подземная и морская. *Атмосферная коррозия* – это разрушение поверхности металлов во влажных средах при температуре окружающей среды. Атмосферная коррозия протекает в основном с кислородной деполяризацией. В условиях промышленной атмосферы (загрязненной CO_2 , SO_2 , NO_2 , HCl и др.) она может протекать и с водородной деполяризацией.

Коррозионное разрушение металлических конструкций в почвах и грунтах называют *подземной коррозией*. Ей подвержены различные трубопроводы, кабели, опоры и др. Почва и грунты представляют одну из наиболее сложных по химическому составу и структуре коррозионных сред. К характеристикам почв и грунта относятся влажность, пористость, кислотность, солевой состав и др. Поры занимают электролиты, содержащие минеральные соли и растворенные газы (O_2 , CO_2 , N_2). Для подземной коррозии характерны язвенные и точечные разрушения. Пористые грунты агрессивнее глинистых, так как легко аэрируются и сохраняют влагу в течение длительного времени. Повышение влажности грунтов до 20% уменьшает сопротивление, следовательно, способствует увеличению скорости коррозии.

Максимальные значения наблюдаются при влажности 15...25%. Дальнейшее увеличение влажности затрудняет доступ кислорода. На скорость коррозии влияет и pH почвы. Особенно велика коррозия в торфяных и болотистых грунтах, имеющих $\text{pH} \approx 3$, в которых она протекает с водородной деполяризацией. Как правило, скорость коррозии возрастает с увеличением глубины залегания металлических конструкций и разрушению подвергаются те участки, к которым затруднен доступ кислорода (рис. 4.5). На анодных участках происходит процесс разрушения металлической конструкции и процесс поглощения кислорода на катодных:



Борьбу с подземной коррозией осуществляют либо нанесением защитных и изолирующих покрытий, либо электрохимической (катодной, протекторной) защитой.

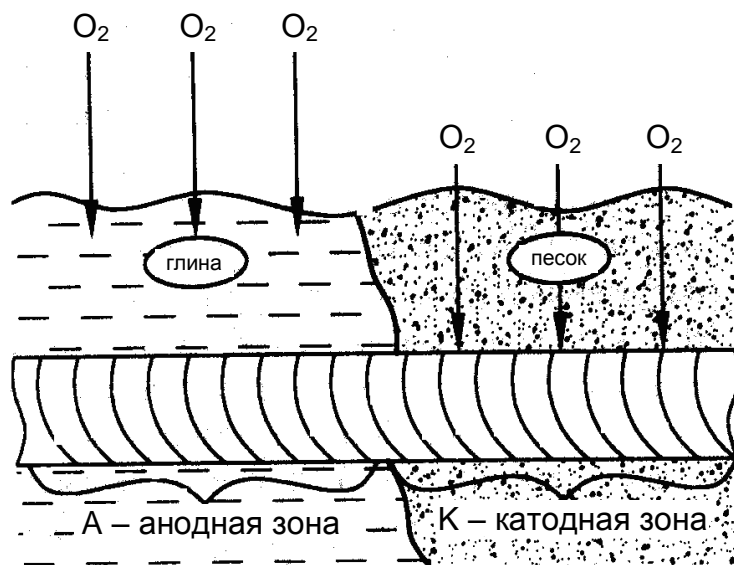


Рис. 4.5. Схема подземной коррозии при неравномерной аэрации почвы различной пористости

Коррозия в морской воде. Морская вода обладает хорошей электрической проводимостью из-за содержания в ней растворенных солей (хлоридов, сульфатов и карбонатов натрия, магния, калия, кальция и т.д.) и газов; pH морской воды изменяется в пределах 7,2...8,6. Концентрация растворенного кислорода достигает до 8 мг/л. В ней содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии. Присутствие в морской воде ионов хлора (Cl^-), т.е. ионов-активаторов, делает эту среду коррозионно-активной и препятствует образованию пассивных пленок на поверхности металла.

Повышенное содержание кислорода в поверхностных слоях воды вызывает усиленную коррозию в зоне, располагающейся выше ватерлинии судов, на участках гидросооружений, находящихся близко к поверхности или периодически омываемых водой.

Коррозия на аэрируемых участках протекает с поглощением кислорода на катодных участках ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$), а на деаэрированных – с водородной деполяризацией ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$).

Для защиты корпусов морских судов применяют лакокрасочные покрытия на виниловой, фенолоформальдегидной, каменноугольной и

битумной основах. Подводную часть судов защищают специальными покрытиями, в состав которых входят токсичные для микроорганизмов вещества (CuO , HgO и другие соединения). Для борьбы с морской коррозией используют также протекторную и катодную защиты.

Электрокоррозия обычно наблюдается на подземных сооружениях и вызывается блуждающими поземными токами, создающимися в результате работы различного рода электрических сооружений (электрических железных дорог, трамвайных линий и т.п.). Блуждающие токи, идущие на станцию через почву, вызывают явление коррозии у металлических сооружений, находящихся в почве. Наиболее подвержены электрокоррозии железные трубы водопроводной сети, подземные кабельные проводки и др.

4.4. Защита металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии применяются различные способы: защитные покрытия (металлические, неметаллические); электрохимическая защита; изменение свойств коррозионной среды; легирование металлов; рациональное конструирование изделий.

Многие способы защиты металлов от коррозии основаны на том, чтобы увеличить анодную или катодную поляризацию путем создания защитных пленок на поверхностях металлов.

Защитные покрытия – слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий для защиты от коррозии. Нанесение защитных покрытий – самый распространенный метод борьбы с коррозией. Поверхностные покрытия не только защищают изделия от коррозии, но и придают им ряд ценных физико-химических свойств (износостойкость, электрическую проводимость и др.). К защитным покрытиям относятся *гальванопокрытия*, *неорганические защитные пленки* и *лакокрасочные покрытия*. Общими требованиями для всех видов защитных покрытий являются высокая адгезионная способность, сплошность слоя и стойкость в агрессивной среде.

Металлические покрытия. Металлические покрытия занимают особое положение, так как их действие имеет двойственный характер. До тех пор, пока целостность слоя покрытия не нарушена, его защитное действие сводится к изоляции поверхности защищаемого металла от окружающей среды, что не отличается от действия любого механического защитного слоя (окраска, оксидная пленка и т.д.). Металлические покрытия должны быть непроницаемы для коррозионных агентов.

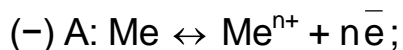
В качестве металлических защитных покрытий могут быть использованы как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.).

При повреждении покрытия (или наличии пор) образуется гальванический элемент. Характер коррозионного разрушения основного металла определяется электрохимическими характеристиками обоих металлов. По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на *катодные* и *анодные*.

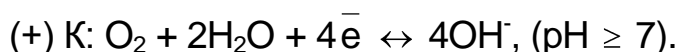
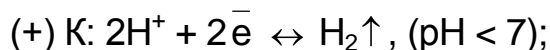
К *катодным* относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. *Анодные покрытия* имеют наиболее отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла.

К **катодным покрытиям** относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют наиболее положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Cu, Bi, Ag.

При повреждении покрытия (или наличии пор) образуется коррозионный элемент, в котором основной металл служит анодом и растворяется:



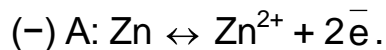
а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород:



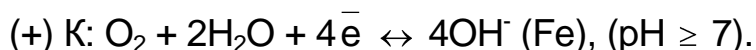
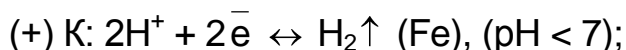
Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

Анодные покрытия имеют наиболее отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на поверхности железа. В этом случае основной металл (Fe) будет катодом коррозионного элемента.

Местное повреждение защитного цинкового слоя ведет к дальнейшему его разрушению, при этом поверхность железа защищена от коррозии. На анодных участках происходит процесс окисления цинка:



На катодных участках – восстановление водорода или кислорода в зависимости от характера среды:



Электродные потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, например покрытие железа оловом в растворе серной кислоты – катодное, а в растворе органических кислот – анодное.

Так например, по отношению к стали цинковое покрытие является анодным (Zn играет роль протектора), а медное покрытие – катодным. Поэтому первоначально начинает разрушаться цинк. При этом цинк защищает от разрушения железо или сталь тем дольше, чем больше толщина покрытия (рис. 4.6 а). Медь является катодным покрытием по отношению к железу, т.к. имеет потенциал более положительный. Поэтому разрушению будет подвергаться железо и тем в большей степени, чем выше пористость медного покрытия (рис. 4.6 б).

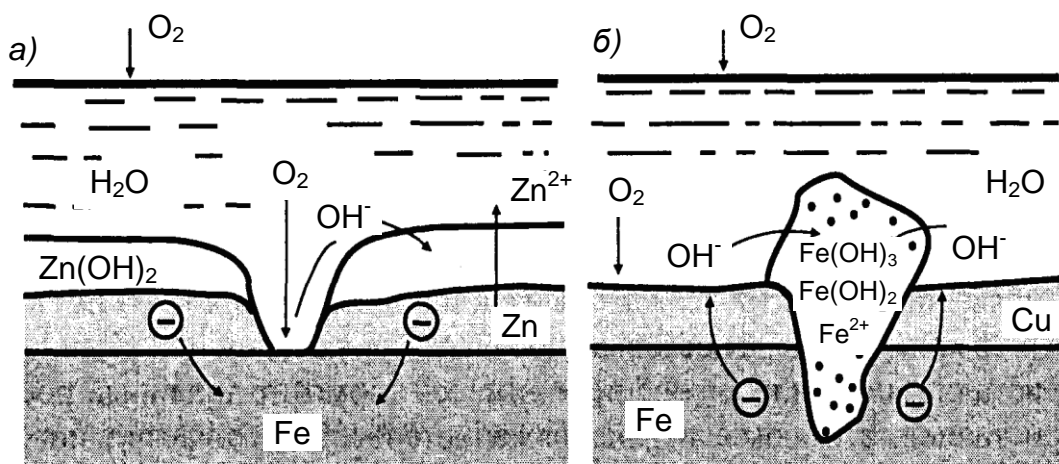


Рис. 4.6. Схема, поясняющая действие анодных (а) и катодных металлических (б) покрытий по отношению к основному металлу

Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: *электрохимический* (гальванические покрытия); *химический* (получение металлических покрытий с помощью восстановителей, например гидразина). Защитные металлические покрытия можно получить также *погружением в расплавленный металл* (горячее цинкование, лужение); *имплантированием, металлизацией* (нанесение расплавленного металла на защищаемую поверхность с помощью струи сжатого воздуха).

Неметаллические защитные покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. К неметаллическим антикоррозион-

ным покрытиям относятся стекло, стеклоэмали, оксиды Al, Mg и Ti и др. Стеклоэмали на поверхность стальных, чугунных и др. изделий наносят одним или несколькими слоями с последующим спеканием и оплавлением; оксидные пассивные пленки – химическим и электрохимическим способами. Равномерные сплошные плотные покрытия, обладающие высокой адгезией к металлу, способствуют повышению прочности, твердости и износостойкости материала-основы.

В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К органическим покрытиям относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Неорганические эмали по своему составу являются силикатами, т.е. соединениями кремния. К основным недостаткам таких покрытий относятся хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

Лакокрасочные покрытия – один из самых распространенных способов защиты от коррозии. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью. Они имеют простую технологию нанесения на поверхность, легко восстанавливаются в случае повреждения, отличаются разнообразием внешнего вида. *Лаки* – это коллоидные растворы высыхающих масел или смол в органических растворителях. Защитное твердое покрытие образуется вследствие испарения растворителя.

Схема строения лакокрасочной пленки представлена на рис. 4.7.

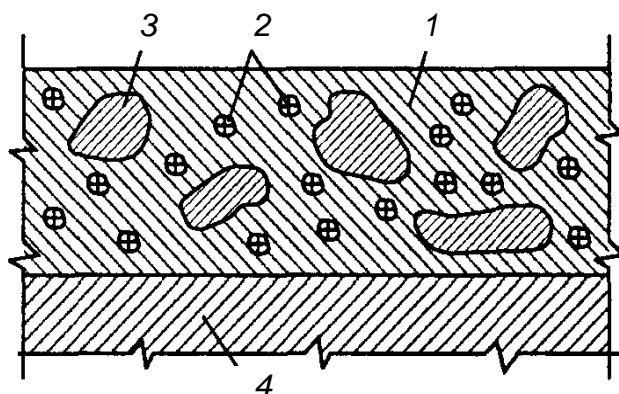


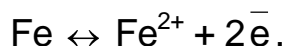
Рис. 4.7. Строение лакокрасочной пленки: 1 – пленкообразователь, 2 – наполнитель, 3 – пигмент, 4 – металл

Химические способы очень разнообразны. К ним относится, например, обработка поверхности металла веществами, вступающими с ним в химическую реакцию и образующими на его поверхности пленку устойчивого химического соединения, в формировании которой принимает участие сам защищаемый металл. К числу таких способов относятся *оксидирование, фосфатирование, сульфидирование* и др.

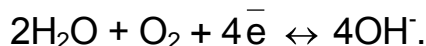
Сущность различных методов оксидирования заключается в создании на поверхности металла пленки оксидов, которая обладает значительно большей коррозионной стойкостью, чем металл.

Для железа и его сплавов наиболее часто используется щелочное оксидирование в растворе, содержащем NaOH, NaNO₃, NaNO₂ при температуре 135...140°C. Оксидирование черных металлов называется воронением.

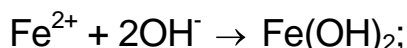
На анодных участках происходит процесс окисления:



На катодных участках происходит процесс восстановления:



На поверхности металла в результате работы микрогальванических элементов образуется Fe(OH)₂, который затем окисляется в Fe₃O₄. Оксидная пленка на малоуглеродистой стали имеет глубокий черный цвет, а на высокоуглеродистой стали – черный с сероватым оттенком.



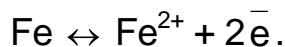
Противокоррозионные свойства поверхностной пленки оксидов невысоки, поэтому область применения этого метода ограничена. Основное назначение – декоративная отделка. Воронение используется в том случае, когда необходимо сохранить исходные размеры, так как оксидная пленка составляет всего 1,0...1,5 микрона.

Фосфатирование – метод получения фосфатных пленок на изделиях из цветных и черных металлов. Для фосфатирования металлическое изделие погружают в растворы фосфорной кислоты и ее кислых солей (H₃PO₄+Mn(H₂PO₄)₂) при температуре 96...98°C.

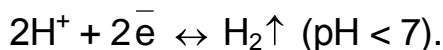
На поверхности металла в результате работы микрогальванических элементов образуется фосфатная пленка, которая имеет сложный химический состав и содержит малорастворимые гидраты двух –

и трехзамещенных фосфатов марганца и железа: MnHPO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, FeHPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

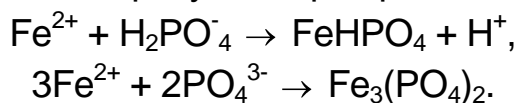
На анодных участках происходит процесс окисления:



На катодных участках происходит процесс восстановления водорода:



При взаимодействии ионов Fe^{2+} с анионами ортофосфорной кислоты и ее кислых солей образуются фосфатные пленки:



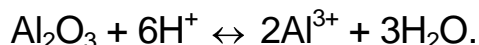
Образующаяся фосфатная пленка химически связана с металлом и состоит из сросшихся между собой кристаллов, разделенных порами ультрамикроскопических размеров. Фосфатные пленки обладают хорошей адгезией, имеют развитую шероховатую поверхность. Они являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий и пропитывающих смазок. Фосфатные покрытия применяются в основном для защиты металлов от коррозии в закрытых помещениях, а также как метод подготовки поверхности к последующей окраске или покрытию лаком. Недостатком фосфатных пленок являются низкая прочность и эластичность, высокая хрупкость.

Анодирование – это процесс образования оксидных пленок на поверхности металла и прежде всего алюминия. В обычных условиях на поверхности алюминия присутствует тонкая оксидная пленка оксидов Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая не может защитить его от коррозии. Под воздействием окружающей среды алюминий покрывается слоем продуктов коррозии. Процесс искусственного образования оксидных пленок осуществляется химическими и электрохимическими способами. При электрохимическом оксидировании алюминия алюминиевое изделие играет роль анода электролизера. Электролитом служит раствор серной, ортофосфорной, хромовой, борной или щавелевой кислот, катодом может быть металл, не взаимодействующий с раствором электролита, например нержавеющая сталь. На катоде выделяется водород, на аноде происходит образование оксида алюминия.

Суммарный процесс на аноде можно представить следующим уравнением:



Механизм реакции имеет сложный характер. Электродная реакция протекает в несколько стадий. Наряду с образованием оксида происходит его частичное растворение в кислоте:



В результате пленка становится пористой, через поры пленки проникают ионы и процесс роста пленки продолжается. Полученная пленка Al_2O_3 весьма пориста, причем размеры пор очень малы. Вследствие этого пленка может быть пропитана различными составами, повышающими коррозионную стойкость поверхности. Оксидная пленка на алюминии имеет высокую твердость, поэтому после анодирования и пропитки оксидного слоя смазкой значительно повышается износостойкость деталей.

К химической защите можно отнести также применение веществ, введение которых в коррозионно-агрессивную среду значительно снижает коррозию металлов. Такие вещества называют **ингибиторами коррозии**. Применение ингибиторов основано на кинетических принципах (уменьшается скорость коррозии металла).

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии различают *адсорбционные* и *пассивационные* ингибиторы.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на поверхности металла и последующем торможении катодных и анодных процессов.

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие в своем составе серу, азот, фосфор (диэтиламин, формальдегид, пиридин). Их широко используют при травлении металлов кислотами, а также для защиты от атмосферной коррозии.

Для защиты металлических изделий в воздушной атмосфере, при перевозке, хранении используют летучие (атмосферные) ингибиторы, имеющие достаточно высокое давление паров. Ими пропитывают упаковочные материалы. Вследствие достаточно высокого давления паров летучие ингибиторы достигают границы раздела металл/воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл.

Далее они адсорбируются на поверхности металла и образуют на нем защитную пленку. В качестве летучих ингибиторов используются обычно амины с небольшой молекулярной массой.

Пассивационные ингибиторы способствуют образованию на поверхности металла защитных пленок, в их присутствии поверхность металла становится пассивной и не подвергается воздействию окружающей среды. Они применяются, как правило, в нейтральных и щелочных средах, когда протекает коррозия с восстановлением кислорода. К ним относятся в основном неорганические вещества: хроматы, нитриты, а также некоторые органические вещества, например, соли бензойной и других органических кислот.

Электрохимические способы основаны на торможении анодных или катодных процессов. Метод эффективен в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью. Сущность метода состоит в уменьшении скорости электрохимической коррозии металла при поляризации электрода от источника постоянного тока или при контакте с добавочным электродом, являющимся анодом по отношению к защищаемой конструкции металла. В зависимости от вида поляризации различают катодную и анодную защиты.

Катодная защита внешним током. В случае катодной защиты защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока и становится катодом, дополнительный электрод – к положительному (рис. 4.8).

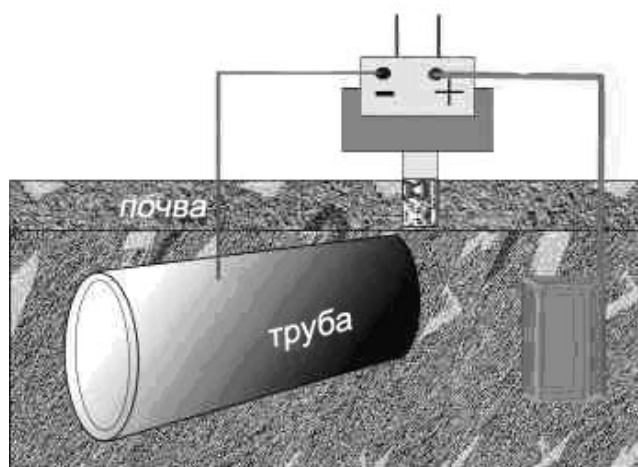
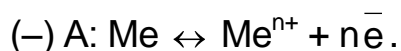


Рис. 4.8. Катодная защита внешним источником тока

Источник постоянного тока перекачивает электроны от дополнительного электрода на защищаемый металл, который все время под-

держивается в восстановленном состоянии. В качестве дополнительного электрода чаще всего используется металлический лом. Вспомогательный электрод (анод) растворяется:



Для снижения сопротивления коррозионной среды, например, грунта (почвы), непосредственно окружающего вспомогательный анод, последний помещают в так называемую токопроводящую засыпку (смесь кокса, NaCl и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

На защищаемом металле (катоде) в зависимости от характера среды выделяется водород или разряжается кислород.

Катодная защита внешним током применяется главным образом для предотвращения металлических конструкций (трубопроводов, газопроводов, кабельных установок) от коррозии в условиях несильно агрессивных сред.

Метод протектора. Его преимущество состоит в том, что нет необходимости во внешнем источнике постоянного тока, специальное сооружение которого бывает иногда экономически нецелесообразно.

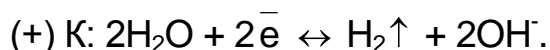
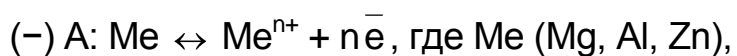
При протекторной защите к изделию подсоединяют металл или сплав-протектор, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия (рис. 4.9). В образующемся гальваническом элементе протектор служит отрицательным электродом (анодом) и постепенно разрушается, а на защищаемый металл поступают электроны с протектора; таким образом, он является положительным электродом (катодом) и тем самым защищен от коррозии.



Рис. 4.9. Схема протекторной защиты

В качестве материалов протекторов чаще всего используют магниевый и его сплавы, реже алюминий и цинк. Это обусловлено тем, что Al и Zn в воде и грунтах склонны к пассивации – образованию на поверхности металла плотных оксидных пленок, нарушающих токоотдачу. Для предотвращения пассивации в засыпку вводят хлориды или дру-

гие вещества, растворяющие их, а также компоненты, увеличивающие сопротивление грунта, что способствует уменьшению скорости растворения протектора. Эффективность этого вида защиты определяется радиусом действия протектора, т.е. максимально возможным его удалением от защищаемого изделия. Чем выше электрическая проводимость среды, тем выше радиус защитного действия протектора. Протекторную защиту используют для борьбы с коррозией трубопроводов и металлоконструкций в воде, грунте и других нейтральных средах. Высокая скорость саморастворения протектора в кислотных средах ограничивает его применение в них.



Анодная защита. В основе данного способа лежит *анодная поляризация*: потенциал металла смещают в положительную сторону путем присоединения защищаемой конструкции к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода (катода) – к отрицательному.

Анодная защита применяется только для тех металлов и сплавов, которые легко переходят в пассивное состояние при анодной поляризации, т.е. покрываются пассивной пленкой оксида (большинство переходных металлов и сплавов на их основе, включая нержавеющие и углеродистые стали), например:



Широко распространенные способы *металлических покрытий* занимают особое положение, так как их действие имеет двойственный характер. До тех пор, пока целостность слоя покрытия не нарушена, его защитное действие сводится к изоляции поверхности защищаемого металла от окружающей среды. Это не отличается от действия любого механического защитного слоя (окраска, оксидная пленка и т.д.). С другой стороны – при повреждении металлического покрытия проявляются его электрохимические свойства.

Эффективным методом повышения коррозионной стойкости металлов является **легирование**. Легирование применяется тогда, когда материал конструкции не позволяет использовать другие способы защиты. При легировании в состав сплава или металла вводят легирующие элементы (хром, никель, молибден и др.), вызывающие пас-

сивность металла (процесс перехода металла или сплава в состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса). Легирующие компоненты, обладая высокой диффузионной способностью, вместе с основным металлом окисляются кислородом воздуха, образуя устойчивые оксидные пленки, препятствующие проникновению коррозионной среды.

Широкое применение нашло легирование для защиты от газовой коррозии. Легированию подвергаются железо, алюминий, медь, магний, цинк, а также сплавы на их основе.

Легирование также используется с целью снижения скорости электрохимической коррозии, особенно коррозии с выделением водорода. К сплавам с повышенной коррозионной устойчивостью, например, относятся нержавеющие стали, в которых легирующими компонентами служат хром, никель и другие металлы.

Вопросы для самоконтроля

1. Химическая и электрохимическая коррозия металлов. Какой из этих видов коррозии встречается чаще и протекает активнее?

2. Механизм электрохимической коррозии металлов. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают при коррозии стали во влажной атмосфере? Изменится ли характер процессов, если атмосфера содержит кислотообразующие газы (CO_2 , H_2S , SO_2 и др.)?

3. Методы защиты металлов от коррозии (механические, химические, электрохимические). Примеры.

4. Электрохимическая защита от коррозии. Катодные и анодные покрытия. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают при нарушении катодных и анодных покрытий? Протекторы (примеры).

5. Химическая защита от коррозии. Фосфатирование, оксидирование.

6. Ингибиторы коррозии. Механизм их действия.

4.5. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Олово спаяно с серебром. Укажите, какой из металлов будет окисляться при коррозии, если сплав находится в чистой влажной атмосфере ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)? Приведите схему образующегося гальванического элемента и вычислите его ЭДС для стандартных условий.

Решение. Находим значения стандартных электродных потенциалов:

$$E^{\circ}_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = +0,4 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8 \text{ В}.$$

Олово является более активным металлом и в образующейся гальванической паре будет анодом.

Олово окисляется, а на катоде восстанавливается кислород. Следовательно, на электродах данного гальванического элемента происходят следующие процессы:

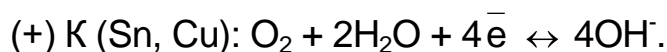
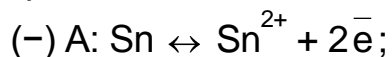
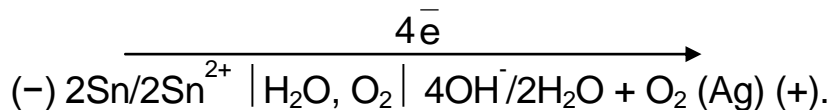


Схема образующегося гальванического элемента:

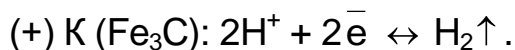
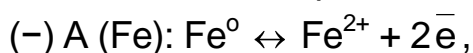


$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0,4 - (-0,14) = +0,54 \text{ В}.$$

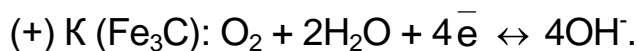
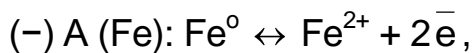
Пример 2. Приведите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии стали в кислой среде и влажной атмосфере ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

Решение. Сталь содержит карбид железа (Fe_3C), являющийся основной примесью. Карбид железа менее активен, чем железо, поэтому анодом является железо, катодом – карбид железа.

В кислой среде на аноде происходит процесс окисления железа, на катоде – восстановление ионов водорода:



При атмосферной коррозии стали протекают следующие процессы:

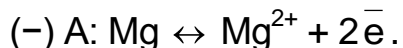


Пример 3. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы от коррозии во влажной атмосфере. Приведите уравнения протекающих процессов.

Решение. Алюминиевая бронза – это сплав меди с алюминием.

Протектор, согласно принципу его действия, должен иметь наиболее отрицательное значение электродного потенциала, чем потенциал меди ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$) и алюминия ($E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,662 \text{ В}$), напри-

мер магний ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}$). В образующемся гальваническом элементе Mg будет играть роль анода и разрушаться:



На катоде (изделии) будет протекать процесс разрядки кислорода:



Продуктом коррозии является $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

4.6. Задачи для домашнего задания

1–10. Какие окислительно-восстановительные процессы происходят при контакте железного изделия (Fe) с представленными в табл. металлами (Me)? Укажите, какой металл при этом окисляется? Приведите уравнения электродных процессов. Составьте схемы работы гальванических элементов, образующихся при коррозии металлов в данных условиях.

№ задачи	Металлы, контактирующие с железным изделием (Me/Fe)	Коррозионная среда
1	Zn, Cr	раствор H_2SO_4
2	Zn, Cu	влажная атмосфера ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)
3	Ni, Cr	влажная промышленная атмосфера ($\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{HCl}, \text{CO}_2$)
4	Sn, Al	пресная вода ($\text{pH} = 6 \div 7$)
5	Ag, Cr	$\text{pH} < 7$ (предполагается отсутствие кислорода)
6	Co, Mg	влажная атмосфера ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)
7	Zn, Sn	морская вода ($\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$)
8	Cd, Ni	раствор электролита ($\text{pH} > 7$)
9	Mg, Sn	влажная промышленная атмосфера ($\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{HCl}, \text{CO}_2$)
10	Pb, Cd	влажная атмосфера ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)

11–15. Железная пластина (Fe) имеет покрытие из другого металла. Какой из металлов (железо или металл покрытия) будет разрушаться в случае нарушения поверхностного слоя покрытия? Составьте схемы процессов, происходящих на электродах образующихся гальванических элементов в указанных средах.

№ задачи	Металл покрытия	Коррозионная среда
11	Cu, Mg	пресная вода ($\text{pH} = 6 \div 7$)
12	Zn, Sn	морская вода (Cl^- , $\text{pH} > 7$)
13	Sn, Al	кислый водный раствор (предполагается отсутствие O_2)
14	Ag, Zn	влажная атмосфера ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)
15	Ni, Ag	влажная промышленная атмосфера ($\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{HCl}, \text{CO}_2$)

16–22. Металл (Me_1) находится в контакте с другим металлом (Me_2). Укажите, какой из металлов будет разрушаться в указанной коррозионной среде? Приведите уравнения электродных процессов, схемы образующихся микрогальванических элементов и рассчитайте ЭДС при стандартных условиях.

№ задачи	Me_1/Me_2	Коррозионная среда
16	Al/Cu	влажная атмосфера ($H_2O + O_2$)
17	Al/Cu	кислый водный раствор (предполагается отсутствие O_2)
18	Fe/Sn	влажная промышленная атмосфера
19	Fe/Sn	влажная атмосфера ($H_2O + O_2$)
20	Zn/Cu	морская вода (Cl^- , $pH > 7$)
21	Fe/Sn	кислый водный раствор
22	Zn/Cu	кислый водный раствор

23–28. Укажите, какой металл можно использовать в качестве протектора для защиты изделия от коррозии в водных растворах в контакте с воздухом? Приведите уравнения электродных процессов и схемы образующихся микрогальванических элементов.

№ задачи	Изделие	№ задачи	Изделие
23	Fe	26	Pb
24	Sn	27	Ni
25	Cu	28	Co

29–36. Рассмотрите коррозию изделия в электролите, содержащем соляную кислоту. Приведите уравнения электродных процессов и схемы образующихся гальванических элементов.

№ задачи	Изделие	№ задачи	Изделие
29	оловянистая бронза (Cu/Sn 8...10%)	33	сплав Sn/Ag
30	сплав Cu/Ag	34	луженое железо
31	сплав Fe/Zn	35	сплав Al/Cu
32	сплав Zn/Cu	36	сплав Sn/Cu

37–40. Рассмотрите коррозию изделия во влажной атмосфере. Приведите уравнения электродных процессов, состав продуктов коррозии и схемы образующихся коррозионных гальванических элементов.

№ задачи	Изделие	№ задачи	Изделие
37	латунь (сплав Cu/Zn)	39	алюминиевая бронза (Cu/Al)
38	сплав Fe/Cu	40	сплав Al/Cu

4.7. Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задач	№ варианта	№ задач
1	1, 21	11	11, 30
2	2, 39	12	12, 29
3	3, 38	13	13, 28
4	4, 37	14	14, 27
5	5, 36	15	15, 26
6	6, 35	16	16, 25
7	7, 34	17	17, 24
8	8, 33	18	18, 23
9	9, 32	19	19, 22
10	10, 31	20	20, 40

4.8. Экспериментальная часть

Лабораторная работа «КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ»

Опыт 1. Влияние образования гальванических элементов на коррозию металлов

1. В пробирку с разбавленной серной кислотой поместите кусочек цинка. Наблюдайте скорость выделения водорода.

2. Прикоснитесь к цинку, находящемуся в пробирке с H_2SO_4 , медной палочкой. Объясните, почему интенсивность выделения водорода при контакте с медью больше, чем в отсутствии меди.

Укажите место выделения водорода. Приведите схему образующегося гальванического элемента.

На основании проделанного опыта сделайте вывод о том, какое влияние на коррозию металла оказывает его контакт с другими металлами.

3. В две пробирки налейте одинаковое количество разбавленной серной кислоты и в одну из них добавьте 1–2 капли раствора CuSO_4 . В обе пробирки поместите по таблетке цинка.

Укажите, в каком случае наблюдается наиболее интенсивное выделение водорода?

При помещении Zn в сложный электролит ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$) происходит образование микрогальванических элементов



Металлы	Zn	Zn/Cu	Zn
Электролиты	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ +CuSO ₄
Наблюдаемые явления			
Ионно-электронные схемы процесса			

Укажите, какая химическая реакция приводит к образованию меди во второй пробирке?

Приведите схемы образующихся микрогальванических элементов.

Результаты опыта оформите в виде таблицы и ответов на вопросы.

Опыт 2. Коррозия железа в результате различного доступа кислорода

На обезжиренную сухую железную пластинку поместите каплю специального реактива, содержащего 3%-ный раствор NaCl, к которому добавлен K₃[Fe(CN)₆] и фенолфталеин.

Раствор NaCl – среда, в которой протекает коррозия железа; K₃[Fe(CN)₆] – реактив на ион [Fe²⁺]; фенолфталеин – индикатор, цвет которого меняется на малиновый в щелочной среде.

Изучите изменение окраски в центре капли и по ее окружности. Коррозия железа вызвана неоднородностью коррозионной среды, обусловленной в данном случае неравномерной аэрацией капли (неодинаковым доступом воздуха к ее различным слоям).

В образующемся коррозионном микрогальваническом элементе центральная часть смоченной поверхности металла является анодным участком, а периферическая (в виде кольца малинового цвета) – катодным.

Анодные участки подвергаются разрушению (появление синего окрашивания обусловлено образованием турнбуллевой сини).

На катодных участках протекает процесс восстановления растворенного кислорода.

Приведите уравнения реакций электродных процессов и схему образующегося коррозионного микрогальванического элемента.

Опыт 3. Влияние хлорид - ионов на коррозию алюминия

1. В две пробирки поместите 1–2 кусочка алюминия и добавьте в одну из пробирок 2–3 мл раствора CuSO₄, в другую – CuCl₂ той же концентрации.

Убедитесь в том, что отношение Al к растворам взятых солей различно.

2. В пробирку, содержащую CuSO_4 , добавьте небольшое количество кристаллической соли NaCl . Что наблюдается?

Результаты опыта оформите в виде таблицы и ответов на вопросы.

Металл	Al		
Электролит	CuSO_4	CuCl_2	$\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}_{\text{кр.}}$
Наблюдаемые явления			
Ионно-электронные схемы процесса			

На основании значений стандартных электродных потенциалов Al и Cu определите возможность протекания реакции:



Объясните, почему результаты опыта не согласуются с теоретическими выводами?

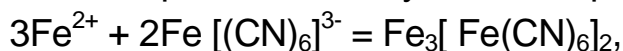
Учитывая, что анион Cl^- является активатором и способствует разрушению оксидных пленок, объясните, в результате образования каких микрогальванических элементов происходит коррозия Al.

Приведите ионно-электронные уравнения окислительно-восстановительных процессов и схемы образующихся при коррозии Al микрогальванических элементов (коррозия протекает с выделением водорода на катодных участках, объясните почему?).

Опыт 4. Коррозия луженого и оцинкованного железа

1. Качественная реакция на ион $[\text{Fe}^{2+}]$. В пробирку налейте несколько капель раствора сульфата железа (II) и добавьте 1–2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Появление синего окрашивания обусловлено реакцией:



турнбуллева синь

с образованием турнбуллевой сини.

2. Налейте в химический стакан 100 мл воды, добавьте 3–4 капли разбавленной серной кислоты и такое же количество раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор перемешайте и разлейте поровну в две фарфоровые чашки. В одну из них поместите пластинку оцинкованного железа (Fe/Zn), в другую – железную пластинку с наплавленным кусочком олова (Fe/Sn).

Заметьте время от погружения пластинок до появления синего окрашивания.

Результаты опыта оформите в виде таблицы и ответов на вопросы.

Электролит	H_2SO_4	
Fe/металл покрытия	Fe/Zn	Fe/Sn
Наблюдаемые явления		
Ионно-электронные схемы процессов		

Объясните, почему при контакте железа с цинком скорость коррозии ниже, чем при его контакте с оловом.

Укажите направление перехода электронов в парах Fe/Zn и Fe/Sn. На каком металле в обоих случаях происходит выделение водорода?

Приведите схемы образующихся гальванических элементов. Укажите, какое покрытие для железа является анодным, а какое – катодным?

На основании проделанных опытов сделайте вывод о том, что происходит с металлом (Fe) после нарушения анодного и катодного покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2012.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. Базовый курс для бакалавров. – М.: Юрайт, 2013.
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб.-практич. пособие для бакалавров / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – М.: Юрайт, 2013.

Дополнительная:

1. Горбунов, А.И. Теоретические основы общей химии: учебник / А.И. Горбунов. – М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.
2. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семеновой. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Константы диссоциации (K_d) слабых электролитов
в водных растворах (при 25°C)

Электролит	Уравнение диссоциации	K_d , моль/л
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HBO}_3^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
	$\text{HBO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{BO}_3^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Вода	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Кремниевая кислота	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
	$\text{HSiO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Ортофосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Синильная кислота	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фтороводородная кислота	$\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	$7,4 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{OH}^-$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
	$\text{AlOH}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид серебра	$\text{AgOH} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид кобальта	$\text{Co}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CoOH}^+ + \text{OH}^-$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CoOH}^+ \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{OH}^-$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Гидроксид олова–II	$\text{Sn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{SnOH}^+ + \text{OH}^-$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
	$\text{SnOH}^+ \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид железа–III	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	$\text{FeOH}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид железа–II	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{OH}^-$	–
	$\text{FeOH}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид меди–II	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид никеля	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид свинца	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	$\text{PbOH}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид хрома	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид цинка	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{ZnOH}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Таблица 2

Степень диссоциации (α) электролитов
в водных растворах при 18°C

Электролит ($C_{\text{эк}} = 0,1$ моль экв/л)	Формула	α , %
Гидроксид аммония	NH_4OH	1,3
Уксусная кислота	CH_3COOH	1,3
Сероводородная кислота	H_2S	0,07
Борная кислота	H_3BO_3	0,01
Синильная кислота	HCN	0,007

Таблица 3

Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$) электролитов
в водных растворах при 18°C

Электролит ($C_{\text{эк}} = 0,1$ моль экв/л)	Формула вещества	$\alpha_{\text{каж}}$, %	Электролит ($C_{\text{эк}} = 0,1$ моль экв/л)	Формула вещества	$\alpha_{\text{каж}}$, %
Кислоты			Соли		
Азотная	HNO_3	92	Хлорид натрия	NaCl	84
Соляная	HCl	91	Хлорид калия	KCl	86
Серная	H_2SO_4	58	Хлорид магния	MgCl_2	72
Фосфорная	H_3PO_4	26	Хлорид алюминия	AlCl_3	65
Сернистая	H_2SO_3	20	Сульфат меди	CuSO_4	40
Плавиковая	HF	15	Основания		
Основания			Гидроксид натрия	NaOH	92
Гидроксид калия	KOH	91			

Таблица 4

Диэлектрическая проницаемость (ϵ)
некоторых веществ

Вещество	ϵ	Вещество	ϵ
Вакуум	1,0	Этиловый спирт	26,0
Вода дистиллированная	81,0	Бензол	2,6

Таблица 5

Растворимость некоторых веществ в воде

Катионы	Анионы													
	Br^-	CH_3COO^-	CN^-	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	I^-	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SiO_3^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	н	р	н	н	н	р	н	р	—	н	н	н	н	м
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH_4^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ba^{2+}	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н	н	н
Ca^{2+}	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	—	н	н	м
Cd^{2+}	р	р	м	н	р	р	р	р	н	н	н	н	н	р
Co^{2+}	р	р	н	н	р	р	р	р	н	н	н	н	н	р
Cu^{2+}	р	р	н	н	р	р	—	р	н	н	н	н	н	р
Fe^{2+}	р	р	н	н	р	м	р	р	н	н	н	н	н	р
Hg^{2+}	м	р	р	н	р	н	н	р	н	н	н	—	—	н
Mg^{2+}	р	р	р	м	р	м	р	р	н	н	н	н	н	р
Mn^{2+}	р	р	н	н	р	р	р	р	н	н	н	н	н	р
Ni^{2+}	р	р	н	н	р	р	р	р	н	н	н	н	н	р
Pb^{2+}	м	р	н	н	м	м	н	р	н	н	н	н	н	н
Sn^{2+}	—	р	—	—	р	н	м	—	н	н	н	—	—	р
Sr^{2+}	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	н	н	н
Zn^{2+}	р	р	н	м	р	н	р	р	н	н	н	н	м	р
Al^{3+}	р	м	—	—	р	м	р	р	н	н	—	н	—	р
Cr^{3+}	р	р	н	—	р	м	н	р	н	н	—	н	—	р
Fe^{3+}	р	—	н	—	р	н	—	р	н	н	—	н	—	р

Обозначения: р – растворимые; м – малорастворимые; н – практически нерастворимые вещества;
«-» – не существуют или разлагаются водой.

Таблица 6

Произведение растворимости (ПР)
 малорастворимых электролитов в воде (при $t = 25^\circ\text{C}$)
 $A^{m+}_n B^{n-}_{m(TB)} \leftrightarrow n A^{m+}_{(p-p)} + m B^{n-}_{(p-p)}$;
 $\text{ПР} = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$, моль^{n+m}/л^{n+m};
 $[A^{m+}]$ – равновесная концентрация иона, моль/л.

Вещество (электролит)	ПР	Вещество (электролит)	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$4,4 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	Cd(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-15}$
AgJ	$9,7 \cdot 10^{-17}$	Cu(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
AgCN	$6,9 \cdot 10^{-15}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ SO ₄	$4,4 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
AgOH	$1,9 \cdot 10^{-8}$	Mn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) ₃	$5,1 \cdot 10^{-33}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	PbBr ₂	$5,0 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2,1 \cdot 10^{-5}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	PbJ ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ca(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$

Таблица 7

Водородный показатель растворов (pH)

Концен- трация ионов	Щелочная среда (усиление щелочных свойств) ←				Ней- траль- ная среда	Кислотная среда (усиление кислотных свойств) →			
[OH ⁻]	1(10 ⁰)	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁴
[H ⁺]	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁰
pH	14	12	10	8	7	6	4	2	0

Таблица 8

Криоскопические (K_K) и эбулиоскопические (K_E) константы
некоторых растворителей ($\text{кг} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)

Растворитель	K_K	K_E
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,10	2,57
Анилин	5,87	3,69
Этиловый спирт	1,99	1,16
Ацетон	2,40	1,50
Хлороформ	4,90	3,89
Уксусная кислота	3,90	3,09
Четыреххлористый углерод	29,8	5,02
Диоксан	4,63	3,01
Циклогексан	20,80	2,92
Нитробензол	6,88	5,20

* Примечание: К – градус Кельвина.

Таблица 9

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E°_{298})
в водных растворах

Окислительно-восстановительная пара (ОВП)	Уравнение реакции восстановления	$E^\circ_{298}, \text{В}$
Соединения азота		
$(\text{H}^+) \text{NO}_3^-/\text{NO}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
$(\text{H}^+) \text{NO}_3^-/\text{HNO}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,93
$(\text{H}^+) \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- (\text{H}_2\text{O})$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$(\text{H}^+) \text{NO}_3^-/\text{NO} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$(\text{H}^+) \text{NO}_2^-/\text{N}_2 (\text{OH}^-)$	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,99
$(\text{H}^+) 2\text{NO}_2/\text{N}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$(\text{H}^+) 2\text{HNO}_2/\text{N}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$(\text{H}^+) 2\text{NO}/\text{N}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
Соединения бора		
$(\text{H}^+) \text{H}_3\text{BO}_3/\text{B} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,71
Соединения брома		
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^- (\text{OH}^-)$	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
$(\text{H}^+) \text{BrO}_3^-/\text{Br}^- (\text{H}_2\text{O})$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$(\text{H}^+) 2\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
Соединения йода		
$(\text{H}_2\text{O}) \text{JO}_3^-/\text{J}^- (\text{OH}^-)$	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{J}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$\text{J}_2/2\text{J}^-$	$\text{J}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{J}^-$	+0,53
$(\text{H}^+) \text{JO}_3^-/\text{J}^- (\text{H}_2\text{O})$	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09

Окислительно-восстановительная пара (ОВП)	Уравнение реакции восстановления	$E^{\circ}_{298}, \text{В}$
$(\text{H}^+) 2\text{JO}_3^-/\text{J}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \leftrightarrow \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,20
Соединения кислорода		
$(\text{H}_2\text{O}) \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 (\text{OH}^-)$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,83
$(\text{H}_2\text{O}) \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 (\text{OH}^-)$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,08
$(\text{H}^+) \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$(\text{H}^+) \text{O}_2/2\text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$(\text{H}^+) \text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
Соединения марганца		
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{OH}^-)$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2(\text{OH}^-)$	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58
$(\text{H}^+) \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$(\text{H}^+) \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,53
$(\text{H}^+) \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,73
Соединения свинца		
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
$(\text{H}^+) \text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1,69
Соединения серы		
$(\text{H}_2\text{O}) \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-} (\text{OH}^-)$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$(\text{H}^+) \text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,15
$(\text{H}^+) \text{S}/\text{H}_2\text{S}$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$(\text{H}^+) \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Соединения фосфора		
$(\text{H}^+) \text{PO}_4^{3-}/\text{P} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,38
$(\text{H}^+) \text{PO}_4^{3-}/\text{PO}_3^{3-} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{PO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$(\text{H}^+) \text{P}/\text{PH}_3$	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{PH}_3$	-0,04
Соединения хлора		
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$(\text{H}^+) \text{ClO}_3^-/\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$(\text{H}^+) 2\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
$(\text{H}^+) 2\text{ClO}^-/\text{Cl}_2 (\text{H}_2\text{O})$	$2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
Соединения хрома		
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
$(\text{H}_2\text{O}) \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$(\text{H}^+) \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,37

Окислительно-восстановительная пара (ОВП)	Уравнение реакции восстановления	$E^{\circ}_{298}, \text{В}$
$(\text{H}^+) \text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^- (\text{H}_2\text{O})$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,95
$(\text{H}^+) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$(\text{H}^+) \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+} (\text{H}_2\text{O})$	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,48
Другие соединения		
$(\text{H}^+) \text{As}/\text{AsH}_3$	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{AsH}_3$	-0,54
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2,85

Таблица 10

Стандартные потенциалы металлических электродов
(ряд напряжений)

Электрод	Электродный процесс	$E^{\circ}, \text{В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Li}$	-3,040
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,925
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{K}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Cs}$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,628
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,180
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250
Mo^{3+}/Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Mo}$	-0,200
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,036
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{H}_2$	+0,000
Sb^{2+}/Sb	$\text{Sb}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Sb}$	+0,200
Bi^{3+}/Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Bi}$	+0,220
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0,790
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,987
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,190
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Au}$	+1,498

Таблица 11

Газовые электроды

Электрод и его обозначения	
водородный	
$2\text{H}^+/\text{H}_2\uparrow, \text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-, \text{Pt}$
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow \text{ (pH} < 7\text{)}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^- \text{ (pH} \geq 7\text{)}$
$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$ $E^0 = 0,000 \text{ В}$	$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}$ $E^0 = -0,828 \text{ В}$
Уравнение для расчета электродного потенциала (T = 298 К; p _{H₂} = 1)	
$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$	$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = -0,059 \text{ pH}$
кислородный	
$\text{Pt}, \text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pt}, \text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \text{ (pH} < 7\text{)}$	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^- \text{ (pH} \geq 7\text{)}$
$E_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$ $E^0 = 1,229 \text{ В}$	$E_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$ $E^0 = 0,401 \text{ В}$
Уравнение для расчета электродного потенциала (T = 298 К; p _{O₂} = 1)	
$E_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$	$E_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$

Таблица 12

Относительная электроотрицательность элементов
главных подгрупп (в эВ)

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,7	Ge 1,7	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. РАСТВОРЫ.....	3
1.1. Тепловой эффект растворения.....	4
1.2. Растворимость	5
1.3. Концентрация растворов	6
1.4. Закон Рауля.....	9
1.5. Следствия закона Рауля.....	11
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>12</i>
1.6. Примеры решения типовых задач	13
1.7. Задачи для домашнего задания	15
1.8. Варианты домашних заданий	18
1.9. Экспериментальная часть	18
2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	23
2.1. Механизм процесса диссоциации.....	23
2.2. Сильные и слабые электролиты	24
2.3. Электролитическая диссоциация солей, кислот и гидроксидов	27
2.4. Смещение ионных равновесий	29
2.5. Ионные равновесия в растворах амфотерных электролитов.....	30
2.6. Ионное равновесие в гетерогенных системах. Произведение растворимости	31
2.7. Смещение равновесий в ионных реакциях. Направление ионных реакций	34
2.8. Ионное произведение воды	35
2.9. Водородный показатель среды (pH).....	36
2.10. Гидролиз солей.....	36
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>40</i>
2.11. Примеры решения типовых задач	40
2.12. Задачи для домашнего задания	43
2.13. Варианты домашних заданий	46
2.14. Экспериментальная часть	46

3. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	49
3.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	50
3.1.1. Понятие о степени окисления	52
3.1.2. Окислительно-восстановительные пары и их количественная характеристика	55
3.1.3. Направление окислительно-восстановительных реакций	56
3.1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	57
3.1.5. Влияние среды на характер окислительно-восстановительных реакций.....	62
3.1.6. Виды реакций окисления-восстановления	63
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>64</i>
3.1.7. Примеры решения типовых задач.....	64
3.1.8. Задачи для домашнего задания	66
3.1.9. Варианты домашних заданий	68
3.1.10. Экспериментальная часть	68
3.2. Электродные процессы.....	71
3.2.1. Основные понятия, определения	71
3.2.2. Электродный потенциал.....	75
3.2.3. Стандартный водородный электрод	77
3.2.4. Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов).....	78
3.2.5. Потенциалы металлических электродов	81
3.2.6. Потенциалы газовых электродов	82
3.2.7. Потенциалы окислительно-восстановительных электродов	83
3.2.8. Химические источники тока.....	85
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>96</i>
3.2.9. Примеры решения типовых задач.....	97
3.2.10. Задачи для домашнего задания	99
3.2.11. Варианты домашних заданий	101
4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	101
4.1. Классификация коррозионных процессов	101

4.2. Химическая коррозия	102
4.3. Электрохимическая коррозия	103
4.3.1. Коррозия металлов в растворах электролитов при различных значениях pH	105
4.3.2. Коррозия при контакте двух металлов	109
4.3.3. Коррозия железа при неравномерной аэрации	110
4.3.4. Коррозия изделий, находящихся в напряженном состоянии	111
4.3.5. Коррозия в естественных условиях	112
4.4. Защита металлов от коррозии	114
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>124</i>
4.5. Примеры решения типовых задач	124
4.6. Задачи для домашнего задания	126
4.7. Варианты домашних заданий	128
4.8. Экспериментальная часть	128
 ЛИТЕРАТУРА	 131
ПРИЛОЖЕНИЕ	132

Учебное издание

ГРУШИНА Варвара Валентиновна
ЕЛИСЕЕВА Екатерина Александровна
ЛИТМАНОВИЧ Андрей Аркадьевич
МАРКОВ Сергей Викторович
НОВОСЕЛОВА Елена Викторовна
ОДИНОКОВА Ирина Вячеславовна
ОСТАЕВА Галина Юрьевна
ПАНАСЕНКО Анатолий Александрович
ПАПИСОВА Анастасия Ивановна
ПАПИСОВ Иван Михайлович
ПОЛЯКОВА Елена Владимировна
ЯЦЕНКО Елена Владимировна

ХИМИЯ

РАСТВОРЫ,
РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие

Под общей редакцией проф. И.М. Паписова

Редактор Т.А. Феоктистова

Подписано в печать 30.06.2014 г. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 9,0. Тираж 1000 экз. Заказ . Цена 145 руб.
МАДИ, 125319, Москва, Ленинградский пр-т, 64.

МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (МАДИ)



ХИМИЯ

РАСТВОРЫ, РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ