

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет

Н.А. ОРЛИН, В.А. КУЗУРМАН

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

В трех частях

Часть 3

Владимир 2005

УДК 546  
ББК 24.1  
О66

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой химии  
Владимирского государственного педагогического университета  
*Н.П. Ларионов*

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии  
Владимирского государственного педагогического университета  
*С.Ю. Морев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

**Орлин, Н. А.** Общая и неорганическая химия: учеб. пособие. В 3 ч.  
О66 Ч. 3. / Н. А. Орлин, В. А. Кузурман ; Владим. гос. ун-т. – Владимир:  
Изд-во ВлГУ, 2005. – 80 с. – ISBN 5-89368-587-3.

Настоящее издание является третьей частью учебного пособия по общей и неорганической химии. Оно содержит четыре главы: «Окислительно-восстановительные реакции», «Электродные потенциалы», «Гальванические элементы. Электролиз» и «Коррозия металлов».

В первых двух частях, изданных ранее, рассматривались вопросы строения вещества, теории химической связи, периодического закона и периодической системы элементов, комплексных соединений, энергетики и кинетики химических процессов, химического равновесия и растворов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, изучающих химию.  
Табл. 6. Ил. 17. Библиогр.: 12 назв.

УДК 546  
ББК 24.1

ISBN 5-89368-587-3

© Владимирский государственный  
университет, 2005

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Большинство химических процессов, протекающих в природе и технике, – окислительно-восстановительные, в которых происходит движение электронов от восстановителя к окислителю. Написание уравнений окислительно-восстановительных реакций является одним из трудных процессов курса химии. В первой главе данного пособия излагается теория окислительно-восстановительных реакций. Приводится достаточное количество конкретных процессов, на примере которых объясняются принципы написания уравнений окислительно-восстановительных реакций, а также принцип, по которому можно установить, возможен или нет данный процесс.

Вторая глава посвящена теории гальванических элементов. Возникновение скачка потенциалов на границе раздела металл – раствор приводит к появлению на металле определенного электродного потенциала, который оценивается методом сравнения с водородным электродом. Приводится таблица стандартных электродных потенциалов и формула Нернста, по которой рассчитывается реальный потенциал электрода. Электрод – движущая сила гальванического элемента – определяется как разность потенциалов двух электродов. В данной главе также излагается материал об аккумуляторах, возобновляемых источниках электрической энергии.

Следующая глава подробно объясняет теорию и практику процесса электролиза как одного из основных процессов, позволяющих при помощи электрического тока получать металлы и различные химические соединения.

В последней главе пособия представлен учебный материал о коррозии металлов как неприятном химическом и электрохимическом процессе, уничтожающем до 30 % ежегодно добываемых металлов. Обсуждаются эффективные способы защиты металлов от коррозии.

Каждая глава заканчивается дидактическим материалом, позволяющим студентам проверить степень усвоения того или иного положения, закона, особенностей конкретного химического процесса или главы в целом.

## Глава 1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

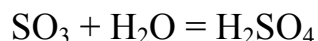
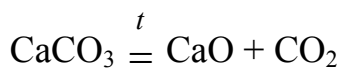
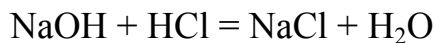
### 1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций

С точки зрения изменения степени окисления атомов, входящих в состав химических реагентов, химические реакции делятся на два типа:

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления. В таких реакциях ни один из атомов, входящих в состав реагентов, не меняет своей степени окисления.

2. Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления отдельных атомов или групп атомов, т.е. реакции, протекающие с перераспределением электронов между отдельными реагентами. Эти реакции называются окислительно-восстановительными.

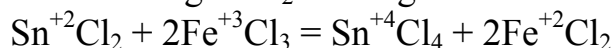
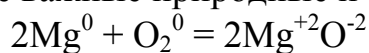
К первому типу относятся, например, реакции обмена, ряд реакций разложения или соединения:



В приведенных примерах ни один из атомов не изменил своей степени окисления.

Ко второму типу, т.е. к типу окислительно-восстановительных реакций относится обширная группа химических реакций, в основе которых лежит частичный или полный переход электронов от одних атомов или ионов к другим.

Окислительно-восстановительными являются большинство лабораторных, промышленных и природных процессов, в том числе получение металлов, неметаллов, их соединений (щелочей, кислот, аммиака, солей и других реагентов). К этой группе относятся реакции, протекающие при коррозии металлов, работе гальванических элементов, реакции клеточного дыхания, горение и другие важные природные и технические процессы.



При характеристике окислительно-восстановительных реакций пользуются такими понятиями, как валентность и степень окисления.

*Валентностью* называют способность атома образовывать определенное количество химических связей с другими атомами. Валентность не имеет ни знака «+», ни знака «-», она лишь численная характеристика элемента, поэтому характеризовать полностью окислительно-восстановительный процесс не может. Для их характеристики сейчас используют понятие «степень окисления».

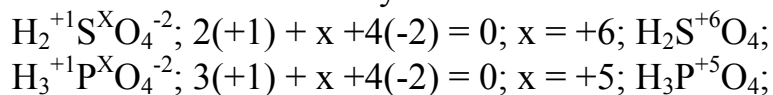
*Степенью окисления* называют заряд (реальный или условный), который имеет атом в ионных соединениях или имел бы в ковалентных соединениях, если бы общая электронная пара была бы полностью смещена к более электроотрицательному элементу.

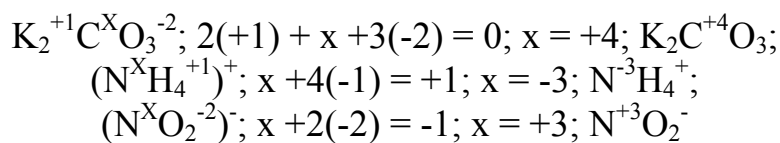
В последнем случае атом, от которого отходит электронная пара, приобретает положительную степень окисления, а атом, к которому смещена электронная пара (электронная плотность), приобретает отрицательную степень окисления.

Для правильного определения степени окисления атома в соединении необходимо применять следующие правила:

1. Элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления.
2. Металлы в соединениях имеют только положительные степени окисления.
3. Водород в соединениях имеет степень окисления +1 (кроме металлов).
4. Кислород в соединениях имеет степень окисления -2 (кроме фтора и пероксидов).
5. В гидридах металлов и неметаллов с электроотрицательностью меньше, чем у водорода степень окисления водорода -1, например  $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$ .
6. Во фториде кислорода степень окисления кислорода +2 ( $\text{O}^{+2}\text{F}_2^{-1}$ ), в пероксидах степень окисления кислорода -1, например пероксид водорода  $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ , пероксид калия  $\text{K}_2^{+1}(\text{O}_2^{-1})^{-2}$ .
7. Щелочные металлы в соединениях всегда имеют степень окисления +1.
8. В любой молекуле алгебраическая сумма степеней окисления с учетом числа их атомов равна нулю.
9. В многоатомном ионе алгебраическая сумма степеней окисления элементов с учетом числа их атомов равна заряду иона.

Приведем несколько примеров определения степени окисления отдельных элементов в сложных молекулах.





Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны и повышающие свою степень окисления, называются *восстановителями*. Сам процесс отдачи электронов называется процессом окисления. Восстановители в окислительно-восстановительных реакциях окисляются.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны и понижающие свою степень окисления, называются *окислителями*. Процесс присоединения электронов называется процессом восстановления. Окислители в окислительно-восстановительных реакциях восстанавливаются.

Число присоединенных окислителем электронов равно числу электронов, отдаваемых восстановителем.

Процесс окисления не может быть без процесса восстановления, окисление – восстановление – это единый взаимосвязанный процесс.

Сущность окислительно-восстановительных реакций заключается в том, что восстановитель отдает электроны и повышает свою степень окисления, а окислитель принимает электроны и понижает свою степень окисления. Число отданных восстановителем электронов должно быть равным числу присоединенных окислителем электронов.

## 1.2. Важнейшие восстановители и окислители

Как окислителями, так и восстановителями могут выступать простые и сложные вещества, а также частицы, содержащие в своем составе атомы, способные изменить степень окисления.

Определить, является ли соединение окислителем или восстановителем, в частности, можно по степени окисления атома в соединении.

Есть простые и сложные вещества, которые могут быть только восстановителями, а есть вещества, которые способны проявлять только окислительные свойства.

В принципе проявление окислительно-восстановительных свойств атомов различных элементов зависит от ряда факторов, прежде всего от положения элемента в периодической системе Д.И. Менделеева, его степени окисления в конкретном соединении и характера свойств, проявляемых другими веществами, участвующими в данной реакции.

Все простые и сложные вещества можно разделить на три группы (табл. 1.1):

I группа – вещества, проявляющие только восстановительные свойства. К ним относятся нейтральные металлы и соединения, содержащие элементы с наименьшей степенью окисления.

II группа – вещества, проявляющие только окислительные свойства. К ним относятся фтор и соединения, содержащие атомы с наивысшей степенью окисления.

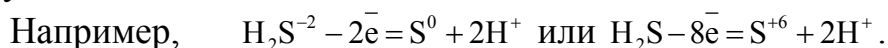
III группа – вещества, проявляющие окислительно-восстановительный дуализм, т.е. такие, которые в одних реакциях выступают окислителями, а в других – восстановителями. К ним относятся нейтральные атомы (молекулы) неметаллов (за исключением фтора) и соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления.

Таблица 1.1

Восстановитель	Вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства	Окислитель
1. Нейтральные атомы металлов Zn, Mg, Fe, Cu и др.	1. Нейтральные атомы и молекулы неметаллов S, O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , J <sub>2</sub> и др.	1. Фтор
2. Соединения, содержащие атомы элементов с наинизшей степенью окисления H <sub>2</sub> S <sup>-2</sup> , Na <sub>2</sub> S <sup>-2</sup> , N <sup>-3</sup> H <sub>3</sub> , P <sup>-3</sup> H <sub>3</sub> , HJ <sup>-</sup> , HBr <sup>-</sup> и др.	2. Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления HN <sup>+3</sup> O <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> P <sup>+3</sup> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S <sup>+4</sup> O <sub>3</sub> , Fe <sup>+2</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Mn <sup>+4</sup> O <sub>2</sub> и др.	2. Соединения, содержащие атомы элементов с наивысшей степенью окисления HCl <sup>+7</sup> O <sub>4</sub> , KMn <sup>+7</sup> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S <sup>+6</sup> O <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> <sup>+6</sup> O <sub>7</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sup>+6</sup> O <sub>4</sub> , HN <sup>+5</sup> O <sub>3</sub> , Pb <sup>+4</sup> O <sub>2</sub> и др.

Металлы в свободном состоянии (нейтральные металлы) выступают только восстановителями, так как они могут только отдавать электроны  $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$ . Нейтральные металлы присоединять электроны не могут, ибо отрицательно заряженных ионов металлов нет.

Соединения, содержащие элементы в наинизшей степени окисления, тоже выступают только в качестве восстановителей. Они больше присоединять электронов не могут, а способны только их отдавать и повышать свою степень окисления. До какой величины идет повышение их степени окисления зависит от конкретной реакции, но в принципе можно придерживаться следующего правила: они окисляются до свободных (нейтральных) атомов (молекул) или до соединений, в которых данный атом имеет высшую степень окисления.



Фтор является самым сильным элементарным окислителем. Он способен только принимать электрон и в соединениях проявлять единственную степень окисления – 1.

Соединения, в молекулах которых содержатся элементы в своей максимальной положительной степени окисления (чаще всего равной номеру группы), способны только присоединять электроны и понижать степень окисления, т.е. проявлять только окислительные свойства. Величина понижения степени окисления окислителей зависит как от силы восстановителя, так и от pH среды.

Молекулы кислорода только с фтором выступают в качестве восстановителя, а со всеми другими неметаллами и металлами играют роль окислителя.

Нейтральные атомы и молекулы неметаллов, а также соединения, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, способны проявлять окислительные свойства с более сильными восстановителями и проявляют восстановительные свойства с более сильными окислителями (см. табл. 1.1).

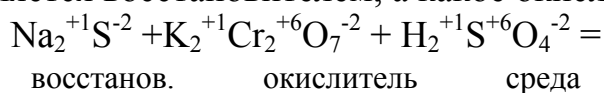
### 1.3. Методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

В любой окислительно-восстановительной реакции должен быть как окислитель, так и восстановитель. Обычно на первом месте ставится восстановитель, а затем окислитель. Но такой порядок не обязателен. Кроме окислителя и восстановителя в уравнение ряда окислительно-восстановительных реакций включается и третье вещество, создающее среду. Таким веществом могут быть кислота, щелочь или обыкновенная вода.

Рассмотрим конкретный пример. Напишем уравнение следующей окислительно-восстановительной реакции:



1. Определим степени окисления каждого из элементов и выясним, какое вещество является восстановителем, а какое окислителем

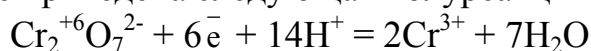


Сульфид натрия является восстановителем, так как содержит атом серы в наинизшей степени окисления. Дихромат калия выступает окислителем, так как в дихромат-ионе хром имеет наивысшую степень окисления. Серная кислота здесь играет роль среды.

2. Чтобы правильно написать данное уравнение, необходимо знать, как изменяется степень окисления окислителя и восстановителя в кислой среде. Это самая трудная задача при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Существуют опорные пункты для определения изменения степени окисления отдельных реагентов в таких реакциях.

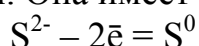


В специальных таблицах окислительно-восстановительных потенциалов приведены полуреакции, в которых дан интервал измерения степени окисления реагента в той или иной среде и указано число отданных или принятых электронов. Так, для дихромата калия, вернее, для дихромат-иона (реакции протекают в растворах, а при растворении вещества диссоциируют) в таблице приведена следующая полуреакция:



В кислой среде происходит восстановление хрома от степени окисления +6 (ион  $\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{2-}$ ) до степени окисления +3 (ион  $\text{Cr}^{3+}$ ).

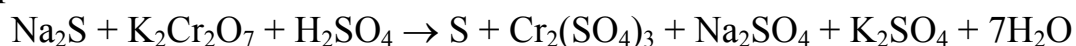
В этой же таблице можно найти и полуреакцию для изменения степени окисления восстановителя. Она имеет следующее выражение:



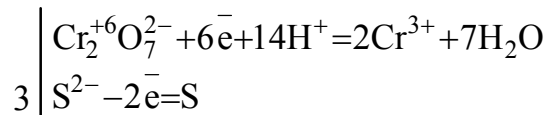
Из приведенных полуреакций уже получаем часть продуктов данного окислительно-восстановительного процесса



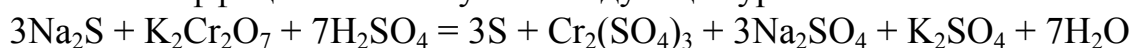
Далее необходимо соединить катионы с анионами. Мы получим продукты реакции:



3. Для уравнивания коэффициентов в данной реакции запишем приведенные выше полуреакции в систему уравнений и уравниваем число отданных и принятых электронов

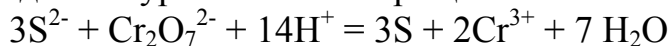


Отсюда следует, что перед ионом  $\text{S}^{2-}$ , т.е. перед  $\text{Na}_2\text{S}$ , необходимо поставить коэффициент 3. Получим следующее уравнение:

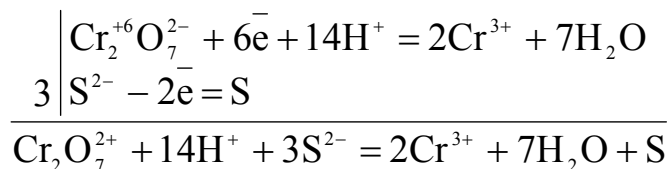


Уравнение написано, коэффициенты уравнены.

4. Запишем данное уравнение в сокращенном ионном виде:



Мы получили практически такое же ионное уравнение, которое могло бы получиться, если бы просуммировали обе полуреакции, записанные в систему уравнений



В принципе существует несколько методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Чаще применяют три:

- ионно-электронный метод (метод полуреакций);

- метод электронного баланса;
- подстрочный метод.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, как и любых других реакций, основным принципом является равенство одних и тех же атомов до реакции и после, а также равенство суммы зарядов исходных веществ и конечных продуктов.

Из рассмотренной выше реакции вытекает следующий вывод:

- любая окислительно-восстановительная реакция может быть представлена в виде системы из двух полуреакций – окисления и восстановления;
- коэффициенты возле ионов или молекул (атомов) в каждой полуреакции составляют исходя из принципа равенства атомов и суммы зарядов до и после реакции;
- коэффициенты в уравнении всей реакции составляют на основе равенства числа отданных и принятых электронов;
- складывая уравнения обеих полуреакций и добавляя противоионы, получают полное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

#### Ионно-электронный метод (метод полуреакций)

Этот метод используется при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах.

В начале данного параграфа основы этого метода уже применили. Теперь рассмотрим ионно-электронный метод более подробно.

Составим уравнение следующей реакции:



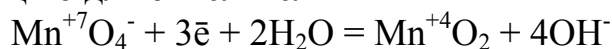
Определим степени окисления каждого элемента и выявим окислитель и восстановитель



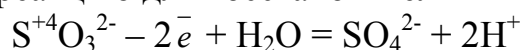
Окислителем является перманганат калия, так как в этом соединении марганец имеет самую высокую степень окисления (+7). При сильном окислителе – перманганате калия – второй реагент – сульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), имеющий серу в промежуточной степени окисления (+4), будет выступать в качестве восстановителя. Вода создает нейтральную среду.

Перманганат калия в зависимости от среды по-разному проявляет окислительные способности. В кислой среде атом марганца понижает степень окисления до +2, в нейтральной – до +4, а в сильнощелочной – до +6.

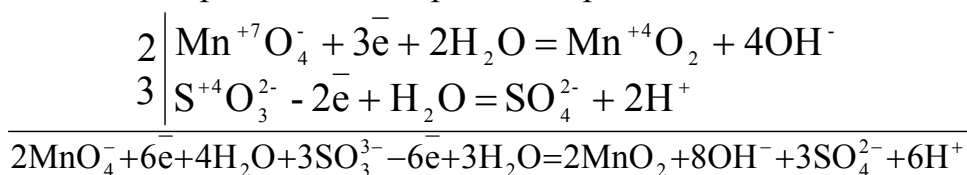
Зная, как меняется степень окисления марганца в нейтральной среде, составим полуреакцию для окислителя



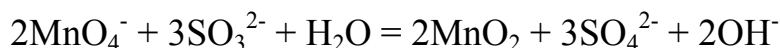
Составим полуреакцию для восстановителя



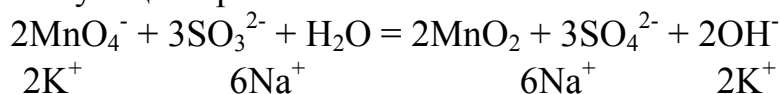
Далее объединим обе полуреакции в систему уравнений, уравнием число отданных и принятых электронов и проведем их сложение:



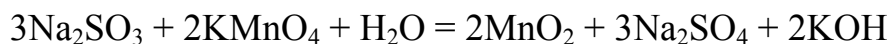
После проведенного сокращения получим следующее ионное уравнение реакции:



Для получения молекулярного уравнения добавим к ионному уравнению соответствующие противоионы:



Молекулярное уравнение данной окислительно-восстановительной реакции имеет вид



Ионно-электронный метод очень нагляден, он позволяет практически по минимальным данным, т.е. только по измерению степени окисления или заряда иона, получить практически все продукты реакции и уравнивать коэффициенты. Здесь видна роль среды и учитывается реальное состояние частиц (ионов) в растворе.

Недостатком метода является то, что он используется только для записи процессов, происходящих в растворах.

#### Метод электронного баланса

Метод электронного баланса по сравнению с методом полуреакций более универсален. Он применим для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций не только в растворах электролитов, но и для агрегатных состояний реагентов.

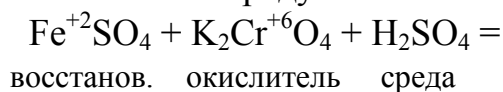
Трудность этого метода заключается в том, что необходимо безошибочно написать продукты реакции.

Рассмотрим этот метод на примере реакции

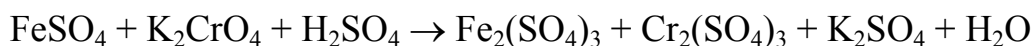


Последовательность составления уравнений по этому методу заключается в следующем:

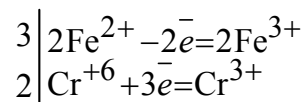
1. Необходимо определить степень окисления всех атомов и определить окислитель, восстановитель и среду:



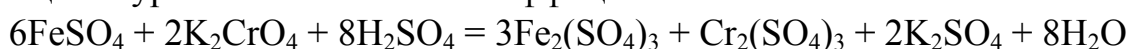
2. Написать продукты реакции, зная, как меняются степени окисления окислителя и восстановителя. Окислитель – атом хрома – в молекуле  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$  в кислой среде изменяется от степени окисления +6 до +3, т.е. восстанавливается до катиона  $\text{Cr}^{3+}$ . Восстановитель – ион железа  $\text{Fe}^{2+}$  – окисляется до иона  $\text{Fe}^{3+}$ .



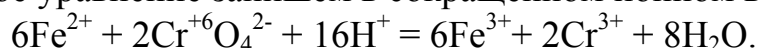
3. Составим уравнения электронного баланса



4. Перенесем коэффициенты из электронного баланса в уравнение реакции и уравниваем остальные коэффициенты:



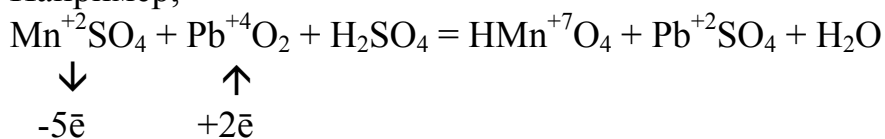
5. Данное уравнение запишем в сокращенном ионном виде



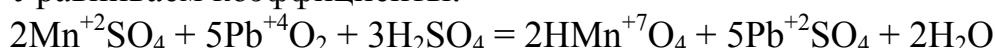
#### Подстрочный метод

Сущность этого метода заключается в том, что количество отданных и принятых электронов подписываем под восстановителем и окислителем и стрелкой указываем, отданы или приняты эти электроны.

Например,



Уравниваем коэффициенты.

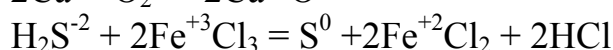
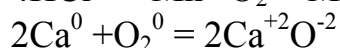


### 1.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций

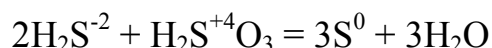
Все окислительно-восстановительные реакции делят на три группы:

- 1) межатомно-межмолекулярного окисления-восстановления;
- 2) внутримолекулярного окисления-восстановления;
- 3) диспропорционирования.

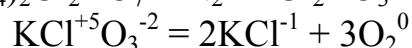
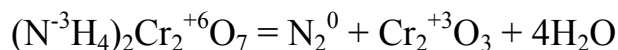
К *межатомно-межмолекулярно окислительно-восстановительным* реакциям относятся такие, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах, причем эти вещества могут быть как простыми, так и сложными. Такие реакции протекают между реагентами, находящимися и в газообразном состоянии, и с участием твердых веществ, и в растворах.



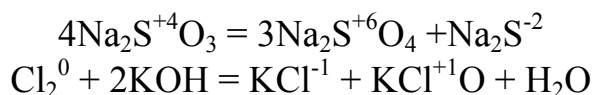
К этому типу относятся также реакции между веществами, в которых взаимодействуют атомы одного и того же элемента, имеющие разную степень окисления.



К *внутримолекулярным окислительно-восстановительным* относятся реакции, в которых и окислитель, и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одной и той же молекулы. Атом с большей степенью окисления выступает окислителем и восстанавливается, а атом с меньшей степенью окисления является восстановителем и окисляется



К реакциям *диспропорционирования*, или самоокисления-самовосстановления, относятся реакции, в результате которых атомы одного и того же элемента, входящего в состав данного вещества, являются и окислителем (понижают степень окисления) и восстановителем (повышают степень окисления):



## 1.5. Влияние различных факторов на характер окислительно-восстановительных реакций

### 1.5.1. Влияние среды на изменение степени окисления окислителей и восстановителей

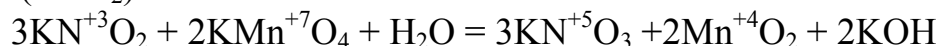
При рассмотрении ионно-электронного метода составления уравнений уже упоминалось о роли среды в окислительно-восстановительном процессе. Рассмотрим влияние среды более подробно для наиболее типичных окислителей и восстановителей.

$\text{KMnO}_4$  – окислитель.

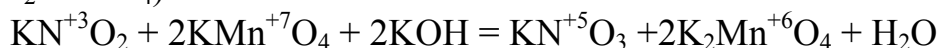
а) среда кислая. В кислой среде марганец восстанавливается до степени окисления +2 ( $\text{Mn}^{2+}$ ):



б) среда нейтральная. Марганец восстанавливается до степени окисления +4 ( $\text{MnO}_2$ ):



в) среда щелочная. Марганец восстанавливается до степени окисления +6 ( $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ ):

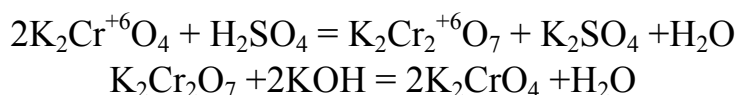


Наименьший интервал восстановления марганца из  $\text{KMnO}_4$  происходит в сильнощелочной среде, до +6 ( $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{-2}$ ), а наибольший интервал восстановления – в кислой среде, до +2 ( $\text{Mn}^{2+}$ ).

Соединения марганца  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$  и  $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{2-}$  в зависимости от среды и соседнего реагента могут участвовать в дальнейших окислительно-восстановительных реакциях. На рис. 1.1 представлена схема окислительно-восстановительных переходов.

$\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$  – окислитель и  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$  – окислитель.

В кислой среде существует дихромат калия, а в щелочной – хромат калия.



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  как окислители в кислой среде и в щелочной восстанавливают хром до степени окисления +3. Однако в кислой среде образуется катион  $\text{Cr}^{3+}$ , а в щелочной – анион  $\text{Cr}^{+3}\text{O}_2^-$ . (рис. 1.2).

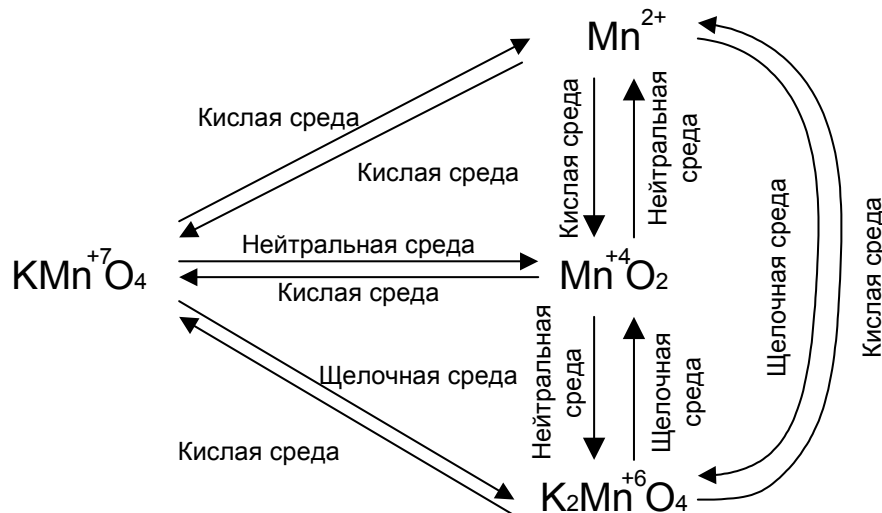


Рис. 1.1. Схема окислительно-восстановительных переходов для марганца в зависимости от среды

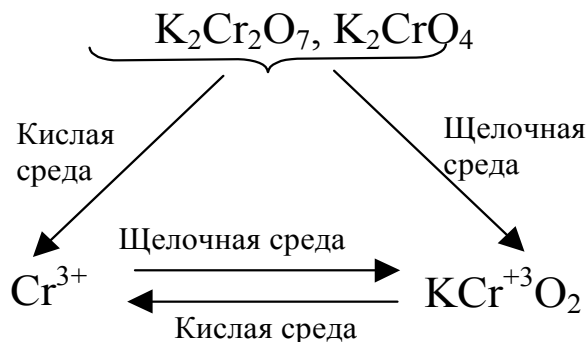
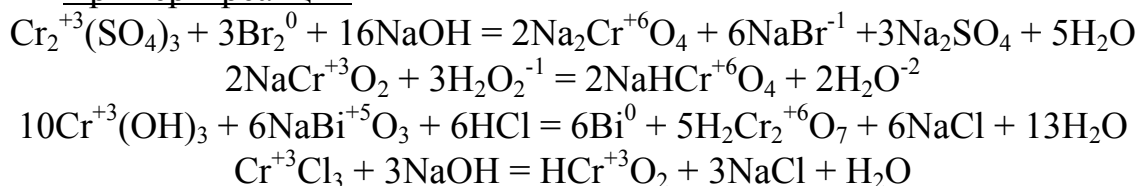


Рис. 1.2. Схема окислительно-восстановительных переходов для хрома

Если соединения трехвалентного хрома выступают в качестве восстановителя, то в щелочной среде будут окисляться до  $K_2CrO_4$ , а в кислой – до  $K_2Cr_2O_7$ .

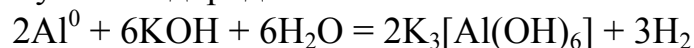
#### Примеры реакций



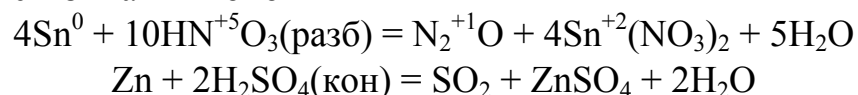
В ряде окислительно-восстановительных реакций среду создает сам реагент – окислитель или восстановитель. В следующей реакции HCl выступает не только в роли восстановителя, но и создает среду:



Аналогичную роль играет раствор щелочи в следующей реакции, где окислителем выступает водород KOH:



При взаимодействии металлов с кислотами окислителями ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) кислота выступает не только окислителем, но и ее часть является средой для связывания ионов



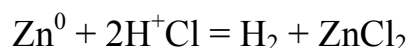
### **1.5.2. Влияние концентрации вещества-окислителя и активности восстановителя на интервал изменения степени окисления**

В том случае, когда окислитель или восстановитель одновременно играет роль окислительно-восстановительного процесса и является средой, концентрация раствора такого окислителя или восстановителя оказывает решающее влияние на характер протекания процесса. Это особенно ярко обнаруживается в реакциях взаимодействия металлов с разбавленными и концентрированными кислотами.

Рассмотрим несколько конкретных примеров.

#### 1. Соляная кислота HCl

$H^+Cl^-$  может проявлять окислительные свойства за счет иона водорода при взаимодействии с активными металлами и некоторыми активными восстановителями



По сути дела, металлы вытесняют водород из HCl, но вытеснить водород могут только те металлы, которые в ряду напряжений стоят левее водорода. Однако металлы, стоящие в этом ряду правее водорода (Cu, Ag и др.),

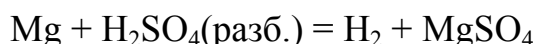
с HCl не взаимодействуют



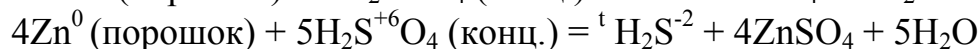
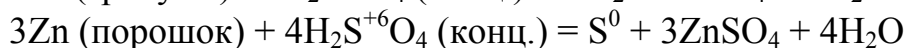
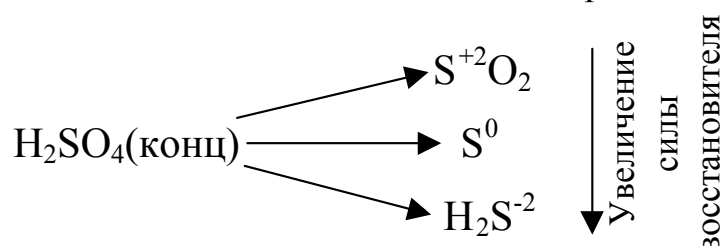
## 2. Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$

Разбавленная серная кислота является окислителем за счет водорода, а в концентрированной серной кислоте роль окислителя играет анион  $\text{S}^{+6}\text{O}_4^{2-}$ , вернее, атом серы в высшей степени окисления +6.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленная взаимодействует с металлами и активными восстановителями, аналогично HCl, т.е. восстанавливает водород до свободного состояния



$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$  концентрированная в зависимости от активности восстановителя в разной степени восстанавливает атом серы.



## 3. Азотная кислота $\text{HNO}_3$

Азотная кислота всегда является окислителем за счет атома азота со степенью окисления +5. В зависимости от степени разбавления  $\text{HNO}_3$  и активности восстановителя атом азота кислоты может восстанавливаться до различных степеней окисления (рис. 1.3).

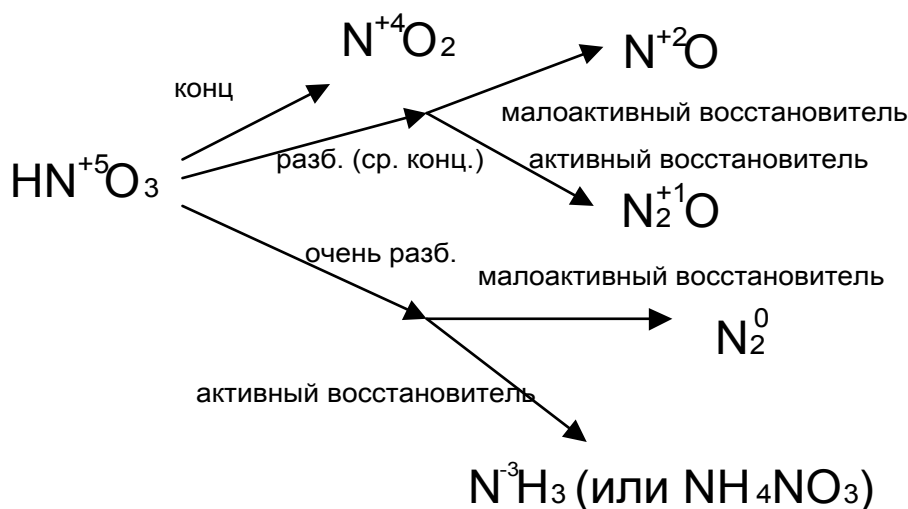
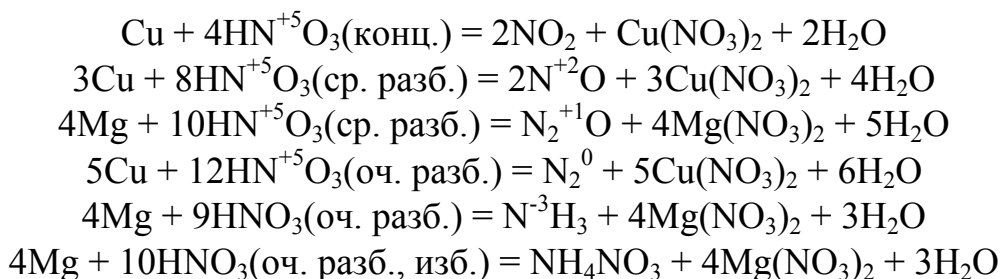


Рис. 1.3. Схема окислительно-восстановительных переходов для азотной кислоты





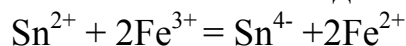
## 1.6. Направление окислительно-восстановительных реакций

### 1.6.1. Понятие об окислительно-восстановительном потенциале

Ознакомление с сущностью процесса окисления-восстановления еще не дает ответа на такие вопросы, как: почему одни окислительно-восстановительные реакции протекают, а другие нет; почему меняются интенсивность и направление процесса в зависимости от реакции среды и температуры?

Для ответа на эти вопросы нужно обратиться к такому понятию, как «окислительно-восстановительный потенциал».

Окислительно-восстановительная реакция – сопряженный процесс: не может быть окисления без восстановления, и наоборот. При этом окислитель восстанавливается на определенное число единиц степени окисления, а восстановитель окисляется на такое же число единиц степени окисления:



Следовательно, в окислительно-восстановительном процессе вещество (или химический элемент) находится в двух состояниях (формах): окисленной и восстановленной, т.е. образуют окислительно-восстановительную пару.

В приведенном выше примере имеются две такие пары:  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

В каждой паре различают окисленную форму восстановителя ( $\text{Sn}^{2+}$  – восстановитель, а  $\text{Sn}^{4+}$  – окисленная форма восстановителя, ее обозначают Ох) и восстановленную форму окислителя ( $\text{Fe}^{3+}$  – окислитель, а  $\text{Fe}^{2+}$  – восстановленная форма окислителя, ее обозначают Red-форма).

При наличии окисленной и восстановленной форм в растворе и инертного электрода (например платинового) на границе электрод – раствор, который содержит окисленную и восстановленную формы элемента (например восстановитель и его Ох – форма  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ , окислитель и его Red-форма  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ), возникает скачек потенциалов или, как его называют, окислительно-восстановительный потенциал (Red-Ох-потенциал).

Определение абсолютных величин окислительно-восстановительных потенциалов затруднено, для их оценки используют метод сравнения, в котором за условный нуль принимают потенциал водородного электрода, получаемый при стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ , активная концентрация ионов водорода  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$ ).

Окислительно-восстановительные потенциалы пар, рассчитанные или измеренные при  $T = 298 \text{ К}$  и при активной концентрации веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, равных 1 моль/л по отношению к стандартному водородному потенциалу, называются стандартными окислительными потенциалами.

Более подробно электроды и измерения стандартных электродных потенциалов будут рассмотрены в гл. 2.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

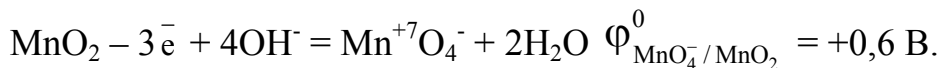
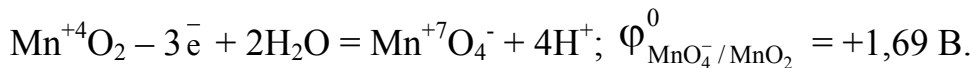
Окисленная форма	Восстановленная форма	$\varphi^0, \text{ В}$
$\text{S} + 2\bar{e}$	$\text{S}^{2-}$	- 0,48
$\text{Cr}^{3+} + 1\bar{e}$	$\text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2$	0,0
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$	$\text{Sn}^{2+}$	+ 0,16
$\text{Ag}^+ + 1\bar{e}$	$\text{Ag}^0$	+ 0,799
$\text{Cu}^{2+} + 1\bar{e}$	$\text{Cu}^+$	+ 0,153
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Cu}^0$	+ 0,337
$\text{J}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{J}^-$	+ 0,54
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,67
$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e}$	$\text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e}$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,87
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 1\bar{e}$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,755
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,957
$\text{Br}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{Br}^-$	+ 0,107
$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e}$	$\text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,2
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{Cl}^-$	+ 1,395
$\text{Cr}_2\text{O}_7^- + 14\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,44
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45

Окисленная форма	Восстановленная форма	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e}$	$\text{Pb}^{2+}$	+ 1,69
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Pb}^0$	- 0,126
$\text{F}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{F}^-$	+ 2,87
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e}$	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,303
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,37

Таблица стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет:

1. По знаку и величине стандартных окислительно-восстановительных потенциалов судить о свойствах вещества, т.е. установить, окислительные или восстановительные свойства будут проявлять атомы, молекулы или ионы в химических реакциях. Например:  $\text{K}^0 - \bar{e} = \text{K}^{+1}$  – сильнейший восстановитель, так как  $\varphi_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,9 \text{ В}$ .  $2\text{F}^- - 2\bar{e} = \text{F}_2$  – сильнейший окислитель, так как  $\varphi_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2,87 \text{ В}$ .

2. Определить изменение стандартного потенциала в зависимости от характера среды. Например:



3. Установить, какое соединение, образуемое данным элементом, будет наиболее сильным окислителем или восстановителем. Например, в соединениях серы самым сильным восстановителем является сульфид-ион  $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}^0$ , так как  $\varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^0 = -0,48 \text{ В}$ , а самым сильным окислителем – персульфат-ион  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$ , так как в данном случае потенциал  $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = +2,01 \text{ В}$ .

В зависимости от соотношения между концентрациями окислителя и восстановителя в условиях, отличных от стандартных, окислительно-восстановительный потенциал  $\varphi$  вычисляется по формуле Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ОКИСЛ. ФОРМА}}}{a_{\text{ВОССТАН. ФОРМА}}},$$

где  $\varphi^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;  $n$  – число электронов, отдаваемых или присоединенных при превращении восстановительной формы в окислительную, а – активная концентрация окисленной и восстановленной форм вещества.

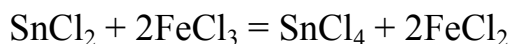
### 1.6.2. Определение ЭДС окислительно-восстановительной реакции

Для определения возможности протекания данной окислительно-восстановительной реакции необходимо рассчитать ЭДС этой реакции.

ЭДС окислительно-восстановительной реакции определяется разностью потенциалов окислителя и восстановителя. Если ЭДС больше нуля, то реакция протекает.

ЭДС =  $\varphi$  окислителя –  $\varphi$  восстановителя.

Определим, возможна ли следующая окислительно-восстановительная реакция:



Потенциал окислителя  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,78 \text{ В}$ .

Потенциал восстановителя  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$ .

Рассчитаем ЭДС этой реакции:

$$\text{ЭДС} = 0,78 - 0,15 = 0,63 \text{ В}.$$

В выбранном направлении  $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$  реакция идет, так как ЭДС этой реакции больше нуля (ЭДС = +0,63 В).

Чем ниже величина потенциала восстановителя, тем более активным восстановителем является данное вещество и, наоборот, чем более положительное значение потенциала вещества, тем выше его окислительная способность.

Так как величина окислительно-восстановительных потенциалов зависит от реакции среды, то и интенсивность окислительно-восстановительных процессов зависит от этого фактора.

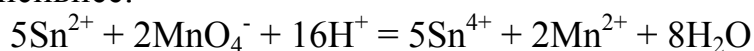
Например,

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В (в кислой и нейтральной среде);}$$

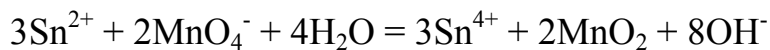
$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,52 \text{ В (в кислой среде);}$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = +0,57 \text{ В (в нейтральной среде).}$$

Рассчитаем ЭДС следующих двух реакций и определим, какая реакция идет интенсивнее:



$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 1,52 - 0,15 = 1,37 \text{ В.}$$



$$\text{ЭДС} = 0,57 - 0,15 = 0,42 \text{ В.}$$

В кислой среде реакция идет интенсивнее, чем в нейтральной, так как ЭДС реакции в кислой среде значительно больше, чем в нейтральной.

По величине ЭДС можно судить о скорости (интенсивности) окислительно-восстановительного процесса.

Возможность протекания окислительно-восстановительного процесса, как и любого другого химического процесса, может быть количественно оценена по изменению энергии Гиббса в ходе данного процесса  $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$ .

Подробно об энергии Гиббса и других термодинамических функциях читать в гл. 2 (второй части представленного издания).

Окислительно-восстановительная реакция, как и любая другая реакция, протекает самопроизвольно, если в результате ее свободная энергия системы (энергия Гиббса) понижается  $\Delta G_{\text{x.p.}}^0 < 0$ .

Рассчитать энергию Гиббса окислительно-восстановительного процесса можно по табличным значениям энергии Гиббса образования каждого из веществ, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

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

Задача 1. Определить, возможна ли следующая реакция диспропорционирования:  $3\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{HNO}_{3(\text{ж})} + \text{NO}_{(\text{г})}$ , если стандартные значения энергии Гиббса образования веществ имеют следующие значения, кДж/моль:

$$\Delta G_{\text{NO}_{2(\text{г})}}^0 = 51,84; \Delta G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 = -237,5; \Delta G_{\text{HNO}_{3(\text{ж})}}^0 = -110,66;$$

$$\Delta G_{\text{NO}_{(\text{г})}}^0 = 86,69.$$

Решение. Определяем изменение энергии Гиббса химического процесса  $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{x.p.}}^0 &= 2 \Delta G_{\text{HNO}_{3(\text{ж})}}^0 + \Delta G_{\text{NO}_{(\text{г})}}^0 - (3 \Delta G_{\text{NO}_{2(\text{г})}}^0 + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0) = \\ &= 2(-110,66) + 86,69 - 3(51,84) - (-237,5) = -52,6 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Данная реакция возможна, так как  $\Delta G_{\text{x.p.}}^0 < 0$ .

Существует следующая связь между энергией Гиббса и ЭДС:

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

где  $n$  – число электронов;

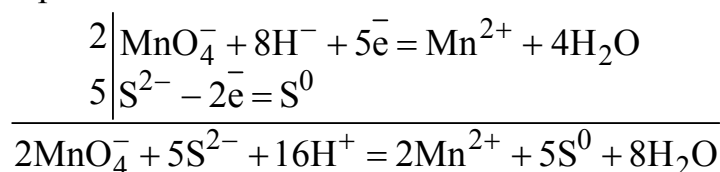
$F$  – число Фарадея;

$\Delta\varphi$  – ЭДС.

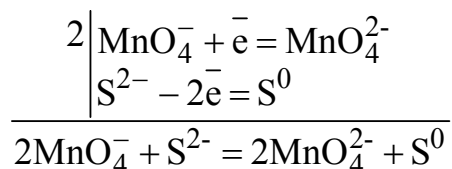
**Задача 2.** Рассчитать  $\Delta G$  реакций окисления сульфида натрия перманганатом калия в кислой и щелочной средах, если ЭДС первой реакции равна 2,03 В, а второй – 1,05 В. Указать, в какой среде окисление сульфида протекает более интенсивно.

Решение. Составим ионное уравнение обеих реакций:

1. Кислая среда:



2. Щелочная среда:



Рассчитаем величину  $\Delta G$  первой и второй реакций по формуле.

$$\Delta G = -nF\Delta\varphi.$$

1.  $\Delta G = -10 \cdot 96487 \cdot 2,03 = -1958,686$  кДж/моль.

2.  $\Delta G = -2 \cdot 96487 \cdot 1,05 = -208,701$  кДж/моль.

Вывод: первая реакция протекает интенсивнее второй, так как уменьшение свободной энергии Гиббса первой реакции намного превышает убыль свободной энергии Гиббса второй реакции.

## 1.7. Окислительно-восстановительные эквиваленты

При решении расчетных задач, связанных с окислительно-восстановительными реакциями, возникает необходимость определения окислительно-восстановительных эквивалентов.

Закон эквивалентов применительно к окислительно-восстановительным процессам можно сформулировать так: «С определенным числом эквивалентов восстановителя взаимодействует такое же число эквивалентов окислителя и образуется такое же количество эквивалентов каждого из продуктов реакций».

Окислительно-восстановительные процессы связаны с числом электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем.

Эквивалент восстановителя равен молекулярной массе, деленной на число электронов, отдаваемых восстановителем.

Например, для реакции окисления хлорида олова (II) перманганатом калия в кислой среде, приведенной ниже, равен  $M_{\text{SnCl}_2}$ , деленной на два.



$$\mathcal{E}_{\text{SnCl}_2}^{\text{восст}} = \frac{M_{\text{SnCl}_2}}{2} = \frac{189,1}{2} = 94,55 \text{ г/моль}.$$

Эквивалент окислителя равен молекулярной массе окислителя  $\text{KMnO}_4$ , деленной на число принимаемых электронов  $5\bar{e}$ .

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}^{\text{окисл}} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Решим несколько задач на окислительно-восстановительные эквиваленты.

Задача 1. Определить эквивалентную массу иодат-иона  $\text{JO}_3^-$ , восстанавливающегося в кислой среде до иодид-иона.

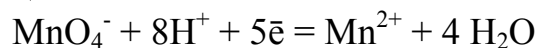
Решение. Процессу восстановления иодат-иона соответствует полуреакция  $\text{JO}_3^- + 5\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Один иодат-ион присоединяет, восстанавливаясь, шесть электронов, поэтому эквивалентная масса иодат-иона

$$\mathcal{E}_{\text{JO}_3^-} = \frac{M_{\text{JO}_3^-}}{6} = \frac{175}{6} = 29,2 \text{ г/моль}.$$

Задача 2. Определить эквивалентные массы перманганата калия, перманганат-иона и марганца в перманганате, выступающих в роли окислителей в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Решение

1. Процессу восстановления перманганата калия в кислой среде соответствует полуреакция

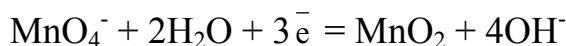


$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{MnO}_4^-} = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{5} = \frac{119}{5} = 23,8 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{M_{\text{Mn}^{2+}}}{5} = \frac{55}{5} = 11 \text{ г/моль}.$$

2. Восстановление перманганата калия в нейтральной среде описывается полуреакцией

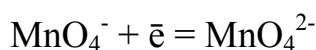


$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,7 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{MnO}_4^-} = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{3} = \frac{119}{3} = 39,7 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{M_{\text{Mn}^{2+}}}{3} = \frac{55}{3} = 18,3 \text{ г/моль}.$$

3. В щелочной среде перманганат калия восстанавливается в соответствии с полуреакцией



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{1} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{MnO}_4^-} = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{119}{1} = 119 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{M_{\text{Mn}^{2+}}}{1} = \frac{55}{1} = 55 \text{ г/моль}.$$

Задача 3. Определить количество эквивалентов, которое содержится в 42,9 г оксида меди (I), вступающих в реакцию взаимодействия с концентрированной азотной кислотой.

Решение. В реакции с концентрированной азотной кислотой оксид меди (I) является восстановителем. В процессе окисления атомы меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  повышают свою степень окисления от +1 до +2, превращаясь в катион  $\text{Cu}^{2+}$  в соответствии с полуреакцией  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ - 2\bar{e} = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Так как одна молекула оксида меди (I) отдает два электрона, эквивалентная масса его

$\mathcal{E}_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{2} = \frac{143}{2} = 71,5 \text{ г/моль}$ . В 42,9 г оксида меди (I)

содержится  $n_{\text{ЭКВ}} = \frac{42,9}{71,5} = 0,6 \text{ экв}$ .

Задача 4. Определить количество эквивалентов  $\text{Cl}_2$ , которое содержится в 28 л хлора (условия нормальные), выделяющегося при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой.

Решение. Хлор в указанной реакции образуется в результате окисления соляной кислоты перманганатом калия в соответствии с полуреакцией  $3\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ .



$$\text{Эквивалентный объем хлора: } V_{\text{ЭCl}_2} = \frac{V_{\text{моля Cl}_2}}{2} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л.}$$

$$\text{В 28 л хлора содержится } \frac{28}{11,2} = 2,5 \text{ экв.}$$

Задача 5. Определить нормальные концентрации 0,1 М раствора перманганата, выступающего в роли окислителя в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Решение. Формулы, связывающие Э и М перманганата калия для разных сред, следующие:

$$\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} \text{ – кислая среда;}$$

$$\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} \text{ – нейтральная среда;}$$

$$\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{1} = M_{\text{KMnO}_4} \text{ – щелочная среда.}$$

Таким образом, при восстановлении в кислой среде один моль  $\text{KMnO}_4$  содержит 5 эквивалентов, следовательно, 0,1 моль – 0,5 эквивалента, тогда 0,1 М раствор равен 0,5 н. ( $C_{\text{н}} = 0,5$  моль/л). В нейтральной среде один моль перманганата калия содержит три эквивалента, а 0,1 М – 0,3 эквивалента, 0,1 М равен 0,3 н. В щелочной среде  $C_{\text{н}} = C_{\text{м}}$ . Следовательно, 0,1 М раствор равен 0,1 н.

Задача 6. Определить, сколько граммов алюминия потребуется, чтобы восстановить в щелочной среде ионы  $\text{NO}_3^-$ , содержащиеся в 5 мл 2 н. раствора  $\text{KNO}_3$ , до аммиака.

Решение. Число эквивалентов алюминия, необходимых для восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$ , можно определить из соотношения  $n_{\text{ЭAl}} = n_{\text{ЭNO}_3} = n_{\text{ЭКNO}_3}$ .

Так как

$$C_{\text{н. KNO}_3} n_{\text{ЭКNO}_3} = C_{\text{н. KNO}_3} \cdot V_{\text{KNO}_3}, \text{ то } n_{\text{ЭAl}} = C_{\text{н. KNO}_3} \cdot V_{\text{KNO}_3}.$$

$$\text{Массу алюминия рассчитаем, зная, что } n = n_{\text{Э}} \text{ э; } m_{\text{Al}} = C_{\text{н. KNO}_3} \cdot V_{\text{KNO}_3} \cdot \text{Э}_{\text{Al}}.$$

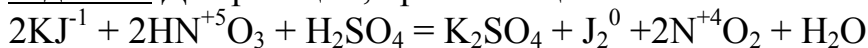
В соответствии с полуреакцией окисленного алюминия в щелочной среде ( $\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\text{e}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ).

$$\text{Э}_{\text{Al}} = \frac{M_{\text{Al}}}{3}$$

В итоге

$$m_{\text{Al}} = \frac{C_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3} \cdot M_{\text{Al}}}{3} = \frac{2 \cdot 0,005 \cdot 27}{3} = 0,09 \text{ г.}$$

**Задача 7.** Для реакции, протекающей по схеме



взято 50 мл 1 н. раствора KI и 100 мл 6 н. раствора HNO<sub>3</sub>. Определить, сколько миллилитров NO<sub>2</sub> (условия нормальные) образовалось в результате реакции.

Решение. Рассчитаем число эквивалентов иодида калия, взятых для проведения реакции:

$n_{\text{ЭКJ}} = C_{\text{H KJ}} \cdot V_{\text{KJ}} = 1 \cdot 0,05 = 0,05$  экв., и число эквивалентов азотной кислоты:

$$n_{\text{ЭHNO}_3} = C_{\text{H HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3} = 6 \cdot 0,1 = 0,6 \text{ экв.}$$

Из полученных данных видно, что азотная кислота взята в избытке. Следовательно, число эквивалентов образовавшегося в результате реакции оксида азота равно числу эквивалентов иодида калия, т.е. 0,05 экв. Объем оксида азота можно рассчитать из соотношения  $V_{\text{NO}_2} = n_{\text{ЭNO}_2} \cdot V_{\text{ЭNO}_2}$ . В соответствии с полуреакцией  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $V_{\text{ЭNO}_2} = V_{\text{MNO}_2}$ .

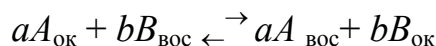
$$\text{Тогда } V_{\text{NO}_2} = n_{\text{ЭNO}_2} \cdot V_{\text{MNO}_2} = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ л.}$$

## 1.8. Константа равновесия и оценка полноты окислительно-восстановительных реакций

*Состояние равновесия в окислительно-восстановительных реакциях наступает тогда, когда потенциал окислителя  $\varphi_{\text{ок}}^0$  становится равным потенциалу восстановителя  $\varphi_{\text{вос}}^0$ .*

$$\varphi_{\text{ок}}^0 = \varphi_{\text{вос}}^0.$$

Для реакции, записанной в общем виде.



Состояние равновесия отвечает следующему равенству:

$$\varphi_A = \varphi_B.$$

Представим выражение константы равновесия K, записанной в общем виде окислительно-восстановительной реакции:

$$K = \frac{[A_{\text{вос}}]^a [B_{\text{ок}}]^b}{[A_{\text{ок}}]^a [B_{\text{вос}}]^b}.$$

Константа равновесия в окислительно-восстановительной реакции связана с окислительно-восстановительными потенциалами следующим соотношением:

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}})^n}{0,059},$$

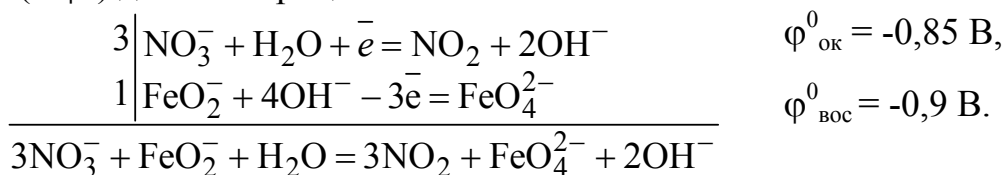
где  $n$  – число приходящих электронов.

Вывод данного уравнения представлен в «Сборнике задач по химии» З. Е. Гольбрайха в главе «Окислительно-восстановительные равновесия и направления их смещения».

$$K = 10^{\frac{\Delta\varphi^0 n}{0,059}}.$$

Задача 1. Определить, можно ли применять соли азотной кислоты для полного окисления  $\text{FeO}_2^-$  до  $\text{FeO}_4^{2-}$ .

Решение. Составим ионное уравнение реакции и рассчитаем величину ЭДС ( $\Delta\varphi^0$ ) данного процесса.



$$(\text{ЭДС}) \Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0 = -0,85 - (-0,9) = 0,05 \text{ В}.$$

Положительное значение ЭДС ( $\Delta\varphi^0 = 0,05 \text{ В}$ ) показывает, что реакция в стандартных условиях принципиально возможна.

Для определения, насколько полно она пойдет, необходимо рассчитать константу равновесия

$$K = 10^{\frac{\Delta\varphi^0 n}{0,059}} = 10^{\frac{0,05 \cdot 3}{0,059}} = 10^{2,5}.$$

Полученное значение константы свидетельствует о том, что к моменту установления равновесия концентрация продуктов реакции будет больше, чем концентрация непрореагировавших веществ:

$$\frac{[\text{FeO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_3^-][\text{FeO}_2^-]} = 10^{2,5}.$$

Однако этот избыток невелик, поэтому реакция пойдет неполно. Следовательно, можно сделать такой вывод: нитраты лучше не использовать для окисления ферритов в ферраты.

Задача 2. Определить, полностью ли вытеснится медь из раствора  $\text{CuSO}_4$  железными стружками.

Решение. Реакция идет по уравнению  $\text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{р})} = \text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{р})}$ .  
 Запишем уравнение константы равновесия

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Стандартные потенциалы сопряженных пар равны

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

Рассчитаем ЭДС процесса

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0 = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В},$$

Определим константу равновесия

$$\lg K = \frac{\Delta\varphi^0 n}{0,059} = \frac{0,78 \cdot 2}{0,059} = 26,4.$$

отсюда  $K = 10^{26,4}$ , или  $K = 2,2 \cdot 10^{26}$ .

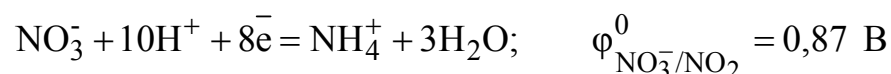
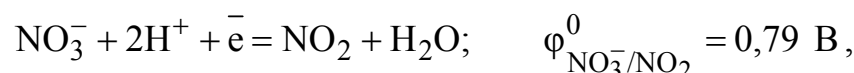
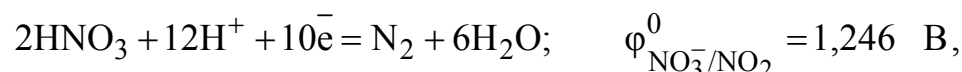
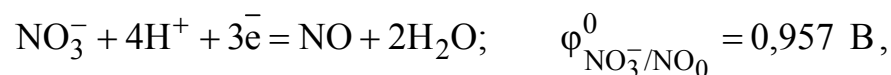
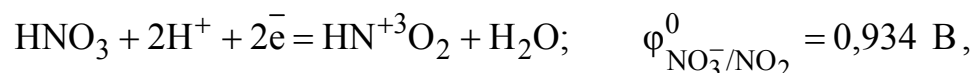
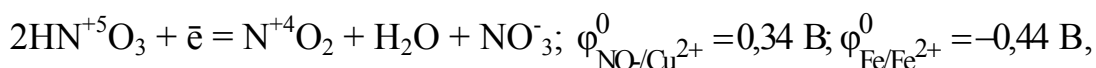
Отсюда следует, что в состоянии равновесия концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе больше концентрации оставшихся ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $10^{26}$  раз.

Вывод: данный процесс практически протекает полностью.

## 1.9. Особенности проявления окислительно-восстановительных свойств отдельными химическими реагентами

### 1. Азотная кислота $\text{HNO}_3$

Азотная кислота как со стороны иона водорода, так и со стороны нитрат иона является окислителем. Однако со стороны нитрат-ионов она более сильный окислитель, так как величина стандартного потенциала, отвечающая любой из схем:

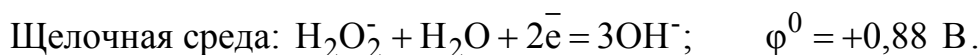
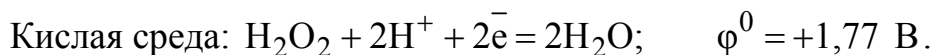


много больше стандартного потенциала водорода  $\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = 0,0 \text{ В}$ . Поэтому

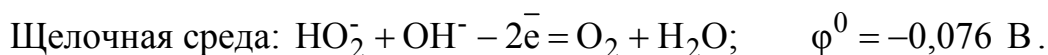
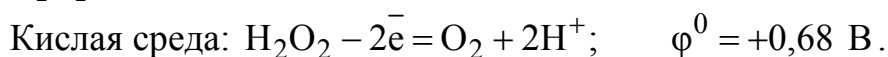
восстановление нитрат-ионов при взаимодействии с металлами более вероятно, чем восстановление водорода.

## 2. Пероксид водорода $\text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{O}_2$  – окислитель.

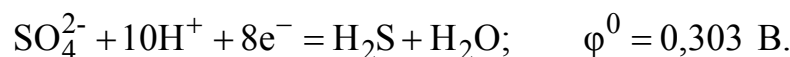
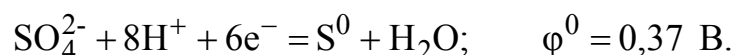


$\text{H}_2\text{O}_2$  – восстановитель.



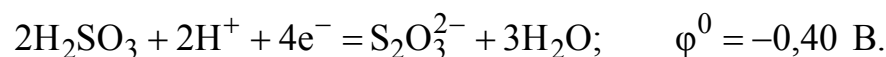
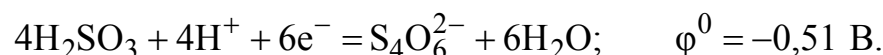
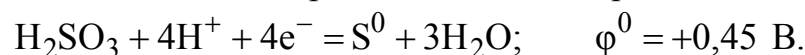
## 3. Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$

Серная кислота является окислителем как со стороны водорода, так и со стороны сульфат-иона.



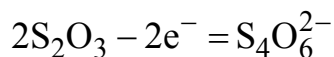
## 4. Сернистая кислота $\text{H}_2\text{SO}_3$

Восстановление сернистой кислоты происходит по схемам:



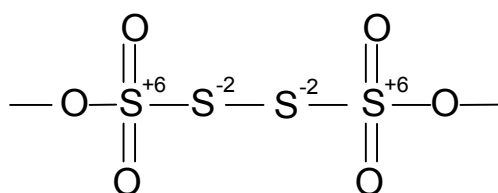
## 5. Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Тиосерная кислота содержит серу в двух степенях окисления  $\text{H}_2\text{S}^{\text{+6}}\text{O}_3\text{S}^{\text{-2}}$ , это значит, что за счет серы со степенью окисления -2 тиосерная кислота (и ее соли) выступает в качестве активного восстановителя



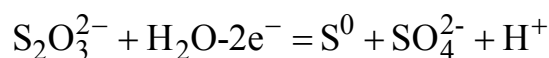
Эта реакция протекает со слабыми окислителями.

Структурная формула иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  имеет вид



В полученном ионе два атома серы имеют степень окисления -1.

С сильным окислителем ион  $S_2O_3^{2-}$  окисляется до свободной серы по реакции



Если брать избыток сильного окислителя, то сера иона  $S_2O_3^{2-}$  окисляется до  $S^{+6}$ :  $S_2O_3^{2-} + 5H_2O - 8e^- = 2SO_4^{2-} + 10H^+$ .

### Вопросы для самоконтроля

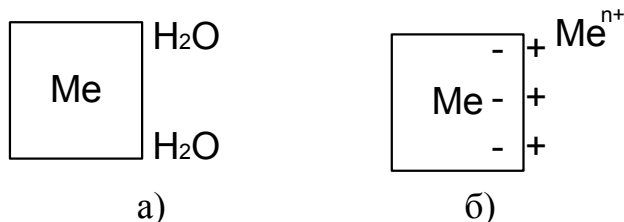
1. В чем сущность окислительно-восстановительных процессов?
2. Дать определение степени окисления.
3. Какие вещества могут выступать в качестве окислителей, а какие – в качестве восстановителей?
4. Назвать важнейшие окислители и восстановители.
5. В чем сущность ионно-электронного метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций?
6. Как проявляет перманганат калия окислительные свойства в зависимости от pH среды?
7. В чем сущность реакций внутримолекулярного окисления – восстановления?
8. Какие реакции называют реакциями диспропорционирования?
9. Как влияет pH среды на характер окислительно-восстановительных реакций?
10. Какое влияние оказывают концентрации веществ-окислителей и активности восстановителя на интервал изменения степени окисления как окислителей, так и восстановителей?
11. Как определить направление окислительно-восстановительных реакций?
12. Как рассчитывают ЭДС окислительно-восстановительных реакций?
13. Каким образом рассчитывают энергию Гиббса окислительно-восстановительных реакций?
14. Какая связь между энергией Гиббса и ЭДС окислительно-восстановительных реакций?
15. Как рассчитать эквивалент окислителя и восстановителя?
16. Написать выражение, связывающее константу равновесия с окислительно-восстановительными потенциалами.
17. Как можно оценить полноту протекания окислительно-восстановительных процессов?

## Глава 2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### 2.1. Возникновение скачка потенциалов на границе раздела металл – раствор

Если поместить металл в воду, то под действием полярных молекул воды ионы металла с его поверхности отрываются и в гидратированном виде переходят в раствор. При этом «растворении» на самом металле появляется избыток электронов, придающих ему отрицательный заряд, а слой жидкости у поверхности металла заряжается положительно (рис. 2.1).

Процесс в момент равновесия можно изобразить следующим уравнением:



*Рис. 2.1. Воздействие молекул воды на металл: переход  $\text{Me}^{n+}$  в раствор при погружении его в воду (а), возникновение скачка потенциалов на границе раздела металл – раствор (б)*

Таким образом, между металлом и окружающей его водной средой возникает некоторая разность потенциалов, т.е. на границе раздела металл – раствор возникает скачек потенциалов (поверхность металла имеет отрицательный заряд – избыток свободных электронов, а слой жидкости у поверхности – положительный заряд, обусловленный положительными ионами металла, перешедших в раствор). Величину этого скачка потенциалов принято называть **электродным потенциалом** данного металла.

Величина электродного потенциала металла определяется химической природой данного металла. Следовательно, каждый металл обладает своим определенным электродным потенциалом. Чем активнее металл, тем больше ионов переходит в водную среду, тем больше величина отрица-

тельного заряда, возникающего на металле. Причем следует отметить, что концентрации ионов металла в растворе при равновесии (когда металл опущен в воду) очень малы. Равновесие можно сместить в ту или другую сторону. Если, например, в воду добавить некоторое количество ионов, например немного соли данного металла, то равновесие сместится влево. Это приводит к уменьшению количества свободных электронов на металле, т.е. к уменьшению отрицательного заряда и электродного потенциала. Следовательно, электродный потенциал зависит от концентрации ионов металла в растворе, он тем меньше, чем больше концентрация в растворе ионов металла  $Me^{n+}$ .

Данное равновесие можно сместить и вправо, т.е. в сторону растворения металла. Для этого необходимо удалить избыток электронов с поверхности металла.

Электродный потенциал металла, соответствующий состоянию равновесия, при котором скорость перехода ионов в раствор равняется обратному процессу их осаждения на металл, называется **равновесным потенциалом**.

Определение абсолютного значения электродного потенциала металла затруднено. Для его оценки используют метод сравнения.

## 2.2. Водородный электрод. Определение стандартных электродных потенциалов

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

Он состоит из пластины, покрытой порошком платины для создания рыхлой поверхности и насыщенной водородом. Эта пластина, опущенная в емкость с раствором серной кислоты, активная концентрация ионов водорода которой равна 1 моль/л.

В емкость с кислотой пропускают водород под давлением 1 атм и при температуре 25 °С (рис 2.2). В данном случае с раствором кислоты соприкасается не платиновая пластина, а слой адсорбированного на ней водорода.

Стандартные условия:  $a_{H^+} = 1$  моль/л;  $a_{Me^{n+}} = 1$  моль/л;  $P = 1$  атм.;  $t = 25$  °С (298 К);



С данного водородного электрода в раствор переходят положительно заряженные ионы водорода аналогично, как и ионы металла с металлического электрода, а на электроде накапливается избыток электронов

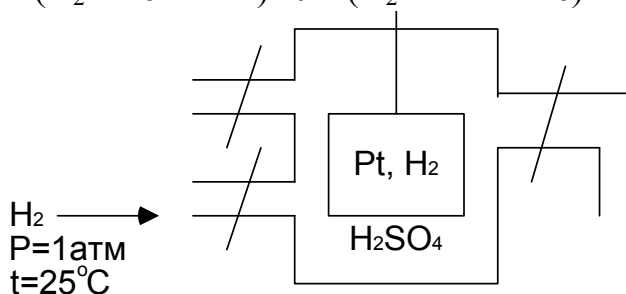


Рис. 2.2. Стандартный водородный электрод

На границе раздела электрод – раствор возникает разность потенциалов, названная **потенциалом стандартного водородного электрода**. Ее величину принимают за нулевое значение и обозначают:  $\phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$ .

Электрохимическая схема данного электрода:  $\text{Pt, H}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4, a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$ .

Для определения стандартных потенциалов металлов методом сравнения собирают гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и электрода данного металла (рис. 2.3).

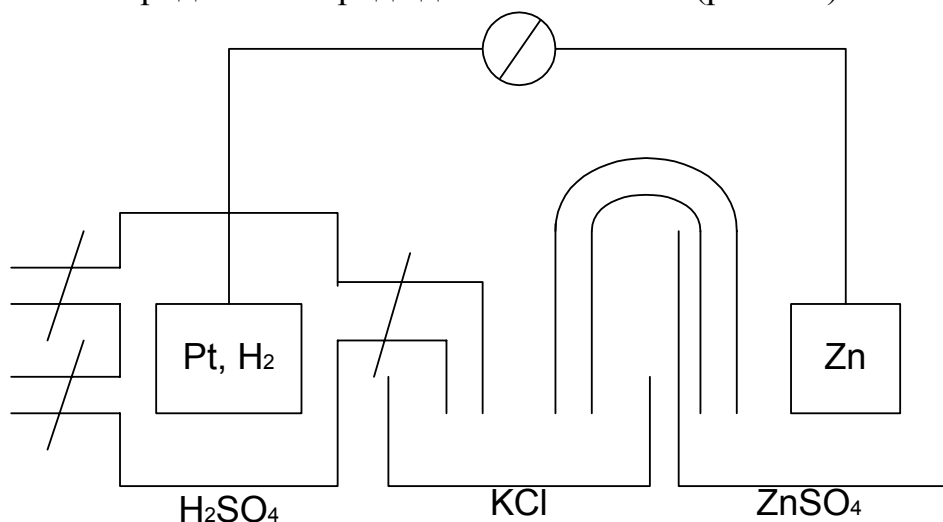


Рис. 2.3. Установка для определения стандартного электродного потенциала металла

В частности, на рис. 2.3 приведена установка для определения стандартного потенциала цинкового электрода. Для этого активная концентрация ионов цинка в растворе сульфата цинка у цинкового электрода взята равной стандартной величине, т.е.  $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$ .

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

$$\text{ЭДС} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,76 \text{ В.}$$

Так как потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ , то величину ЭДС, измеренную прибором, принимают за потенциал цинкового электрода:  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В.}$

Электрохимическая схема цинкового электрода  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$ ,  $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  моль/л.

Аналогичным образом определены стандартные электродные потенциалы всех металлов. В том случае когда во внешней цепи поток электронов направлен от металлического электрода к водородному (как это имеет место в рассмотренном выше примере определения потенциала цинкового электрода), потенциал этого электрода принимают со знаком «минус». Если поток электронов во внешней цепи направлен от водородного электрода к металлическому, то потенциал электрода принимают со знаком «плюс» (например, потенциал медного электрода равен +0,34 В).

Определенные методом сравнения электродные потенциалы металлов помещены в таблицу стандартных электродных потенциалов, которая находится в справочниках по химии. Фрагмент такой таблицы приведен ниже (табл. 2.1).

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

Таблица 2.1

Электрод	Потенциал $\varphi_{\text{Men}^+/\text{Me}}^0$ , В	Электрод	Потенциал $\varphi_{\text{Men}^+/\text{Me}}^0$ , В
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3,04	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0,13
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-2,70	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,00
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-2,37	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$	+0,30
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1,66	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	+0,34
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	+0,79
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,76	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	+0,85
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0,44	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	+1,20
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0,25	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	+1,50

На основании таблицы стандартных электродных потенциалов построен ряд активностей металлов (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Li	Na	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Au
-3,04	-2,7	-1,66	-1,18	-0,76	-0,44	-0,25	-0,13	0,0	+0,34	+0,79	+1,2	+1,5

Этот ряд еще назван «Ряд напряжений металлов». Исходя из этого ряда, можно сделать следующие выводы:

а) каждый металл способен вытеснить из растворов солей все металлы, которые стоят правее его в ряду напряжений, т.е. металлы, имеющие более положительную величину стандартного потенциала;

б) водород может быть вытеснен из кислот теми металлами, которые имеют стандартный электродный потенциал со знаком «минус», т.е. стоящие левее его в ряду напряжений;

в) чем больше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем больше окислительная способность его ионов.

Используя таблицу стандартных электродных потенциалов и ряд напряжений металлов, можно определить направление тока в гальваническом элементе и вычислить ЭДС элемента. Во внешней цепи электроны перемещаются от более активного металла (анода) к менее активному металлу (катоде).

### 2.3. Формула Нернста и ее применение для расчета равновесных потенциалов

Если активная концентрация иона металла в растворе соли электролита не равна 1 моль/л, т.е. она либо больше, либо меньше этой величины, то при погружении металла в такой раствор его потенциал не будет равен стандартной величине.

Для расчета таких равновесных потенциалов применяют формулу, предложенную в 1888 году немецким физикохимиком В. Нернстом и называемую сейчас формулой Нернста.

В общем виде, формула выглядит так:

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

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

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

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ ;

$F$  – число Фарадея, равное 96494 Кл;

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

$$\text{Величина } \frac{RT}{F} \cdot 2,3 = \frac{8,31 \cdot 298}{96494} \cdot 2,3 = 0,059.$$

В этом расчете  $T = 298 \text{ К}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), число 2,3 – это коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному.

Окончательный (расчетный) вид формулы Нернста следующий:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Как видно из этого уравнения, равновесный потенциал электрода складывается из двух частей: из значения стандартного потенциала и второй добавочной части, обусловленной конкретной концентрацией иона металла в растворе соли ( $a_{\text{Me}^{n+}}$  не равна 1 моль/л).

Для водородного электрода формула Нернста имеет более упрощенный вид, так как  $\varphi^0 = 0$ ;  $n = 1$ .

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+], \text{ или } \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059(-\text{pH}).$$

**Задача 1.** Определить потенциалы следующих электродов:

а)  $\text{Zn} / 0,005 \text{ M ZnSO}_4$ ;

б)  $\text{Cu} / 0,1 \text{ M CuSO}_4$ ;

в)  $\text{Pt H}_2 / 0,01 \text{ M NaOH}$ ;

г)  $\text{Pt H}_2 / \text{раствор с pH} = 3$ .

Решение. Потенциал каждого электрода рассчитываем по формуле Нернста:

$$\text{а) } \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059/n) \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + (0,059/2) \lg 0,005f.$$

Для определения коэффициента активности  $f$  необходимо рассчитать ионную силу электролита:

$$I = 0,5(C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot Z_{\text{Zn}^{2+}}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,5(0,005 \cdot 2^2 + 0,005 \cdot 2^2) = 0,02.$$

При этой силе значение коэффициента  $f$ , взятое из справочников по химии, равно 0,48, тогда

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,076 + 0,0295 \lg 0,005 \cdot 0,48 = -0,84 \text{ В.}$$

$$\text{б) } \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (0,059/n) \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,34 + (0,059/2) \lg 0,1f;$$

$$I = 0,5(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot Z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,4.$$

При значении ионной силы  $I = 0,4$  коэффициент активности ионов меди, взятый из справочников по химии, равен 0,16. Следовательно,

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + (0,059/2) \lg 0,1 \cdot 0,16 = 0,29 \text{ В.}$$

$$\text{в) } \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+];$$



$$0,001 \quad 0,001 \quad 0,001$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11};$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg 10^{-11} = 0,059 \cdot (-11) = -0,65;$$

$$\text{г) } \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 (\text{pH}); \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059(-3) = -0,18 \text{ В.}$$

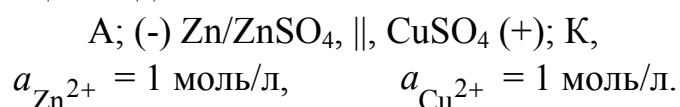
## 2.4. Основы теории гальванических элементов

*Гальваническими элементами* называют устройства, в которых химическая энергия превращается в электрическую. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух электродов с разными значениями потенциалов.

Основы теории гальванических элементов рассмотрим на примере элемента Даниэля – Якоби (рис. 2.4). Этот элемент создан в 1838 году русским физиком Б.С. Якоби. Элемент состоит из медного и цинкового электродов, поэтому его иногда называют медно-цинковым элементом. Особенностью этого элемента является то, что концентрации солей  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ , в которые опущены медная и цинковая пластины, вполне определенные, они такие, чтобы активные концентрации ионов меди и цинка были равны 1 моль/л. В этом случае и потенциалы медного и цинкового электродов равны стандартным значениям:

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

Каждый гальванический элемент может быть изображен при помощи электрохимической схемы. Электрохимическая схема элемента Даниэля – Якоби имеет следующий вид:



В этой схеме наклонная черта обозначает поверхность раздела между электролитом и раствором, а две вертикальные черты – электролитический мостик, соединяющий два раствора (или пористую перегородку между растворами).

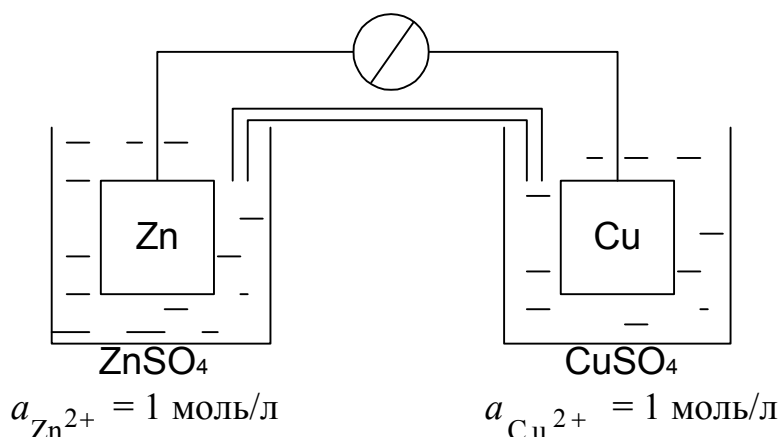
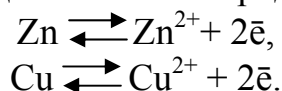


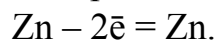
Рис. 2.4. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

Так как в элементе Даниэля – Якоби оба электрода являются стандартными, то цинковый электрод с потенциалом  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$  выступает анодом (А), а медный электрод с потенциалом  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$  – катодом (К).

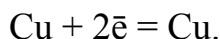
Состояние равновесия для обоих электродов выражается уравнениями



Однако способность отдавать ионы в раствор у цинка больше, чем у меди, поэтому свободных электронов на цинковом электроде больше. Если соединяем электроды внешним проводником, то электроны с цинка переходят на медь и этим нарушается равновесие как на цинковом, так и на медном электродах. Для восстановления равновесия с цинкового электрода новые ионы Zn уходят в раствор, а на медном электроде будут восстанавливаться ионы меди из раствора. Следовательно, на аноде (цинковом электроде) происходит окислительный процесс:



В тоже время на катоде (медном электроде) осуществляется окислительный процесс:



В результате этих процессов ионы цинка все время переходят в раствор, а ионы меди, наоборот, уходят из раствора. Это нарушает электронейтральность растворов у обоих электролитов, для ее восстановления избыток ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , образовавшихся у медного электрода, перемещается по электролитическому мосту к цинковому электроду. Электрическая цепь становится замкнутой: во внешней цепи слева направо движется поток

электронов, а по электролитическому мостику справа налево – сульфат-ионы. Величина возникающего во внешней цепи электрического тока определяется разностью потенциалов катода и анода, т.е. электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности потенциалов:

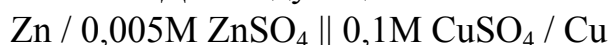
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

Для элемента Даниэля – Якоби ЭДС = 1,1 В.

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Если брать растворы электролитов у анода и катода с концентрациями ионов металлов, не равными 1 моль/л, то их потенциалы необходимо рассчитывать по формуле Нернста.

Задача 1. Рассчитать ЭДС следующего гальванического элемента:



$$f = 0,48$$

$$f = 0,16$$

Решение. По формуле Нернста рассчитаем потенциалы цинкового и медного электродов.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059/n) \lg a_{\text{Zn}^{2+}};$$

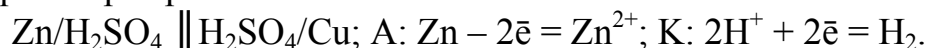
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + (0,059/2) \lg 0,005 \cdot 0,48 = -0,84 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (0,059/n) \lg a_{\text{Cu}^{2+}};$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 = (0,059/2) \lg 0,1 \cdot 0,16 = 0,29 \text{ В};$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,29 - (-0,84) = 1,13 \text{ В.}$$

Исторически первым химическим источником тока был элемент Вольта. Этот элемент, созданный в 1880 году итальянским физиком А. Вольтом, состоит из медной и цинковой пластин, погруженных в разбавленный раствор серной кислоты:

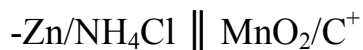


Вследствие выделения на медном электроде газообразного водорода элемент Вольта не обладает постоянным напряжением.

Долгая жизнь оказалась у элемента Лекланше. Гальванический элемент, разработанный в 1887 году французским инженером Ж. Лекланше, и в настоящее время используется в качестве сухого элемента питания различных электронных устройств и карманных фонариков. В элементе Лекланше положительным полюсом (катодом) является графитовый стержень, окруженный пиролюзитом – оксидом марганца (IV) –  $\text{MnO}_2$ . Анодом выступает цинк, для большинства современных модификаций этого элемента – цинковый стаканчик. Электролитом служит раствор хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), насыщенный до студнеобразного состояния мукой или крахмалом. К электролиту в небольших количествах добавляют хлориды цинка и кальция, препятствующие высушиванию студнеобразного хлорида аммо-

ния, и хлорид двухвалентной ртути, препятствующий процессу брожения крахмала.

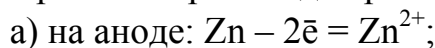
Электрохимическая схема этого элемента выглядит так:



Химическим процессом, дающим ток, является окисление цинка диоксидом марганца.



При этом происходит реакция:



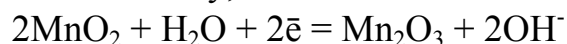
ЭДС (напряжение в клеммах) этого гальванического элемента составляет 1,5 В.

Более высокое напряжение имеют медно-литиевые гальванические элементы. Оно превышает 3,3 В.

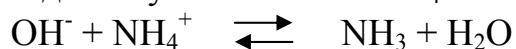
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}} = 0,34 - (-3,04) = 3,38 \text{ В.}$$

Сейчас широкое распространение получили малогабаритные литиевые элементы, которые используются в качестве источников напряжения в электронных наручных часах, микрокалькуляторах.

Электродвижущая сила любого гальванического элемента с течением времени уменьшается вследствие изменения потенциалов катода и анода. Потенциал анода становится менее отрицательным (анодная поляризация), а потенциал катода – менее положительным (катодная поляризация). Изменение потенциалов электродов при работе гальванического элемента называется *гальванической поляризацией*. Для уменьшения явления поляризации применяют вещества, называемые *деполяризаторами*. Как правило, деполяризаторами являются сильные окислители, которые непосредственно участвуют в окислительно-восстановительном процессе гальванического элемента. Сильные окислители-деполяризаторы препятствуют поляризации путем активного присоединения электронов, поступающих с анода. Так, в современных модификациях элемента Лекланше деполяризатором графитового катода выступает диоксид марганца. Как было сказано выше, при работе гальванического элемента цинк анода, растворяясь, переходит в раствор в виде ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Освобождающиеся при этом электроны перемещаются по внешней цепи к катоду, где и восстанавливают  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ :



Ионы  $\text{OH}^-$  взаимодействуют с ионами  $\text{NH}_4^+$  электролита  $\text{NH}_4\text{Cl}$



В свою очередь, ионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$  образуют с аммиаком комплексные



ионы  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ .

ЭДС может возникать и у гальванических элементов, составленных из электродов одного и того же металла, погруженных в раствор одной и той же соли, но с разной концентрацией. Такие гальванические элементы названы *концентрационными*. В таких элементах электроны переходят во внешней цепи от электрода, погруженного в раствор с меньшей концентрацией, к электроду, погруженному в более концентрированный раствор. Однако ЭДС концентрированных элементов мала.

Для получения более высоких значений ЭДС отдельные элементы соединяют в батареи. Все гальванические элементы относятся к простым, или первичным, химическим источникам электрического тока. Характерной особенностью их является то, что содержащиеся в них активные вещества могут использоваться один раз. Полностью разложенный элемент использовать не может. Наряду с ними существуют вторичные химические источники тока, которые называют *аккумуляторами*.

## 2.5. Аккумуляторы электрической энергии

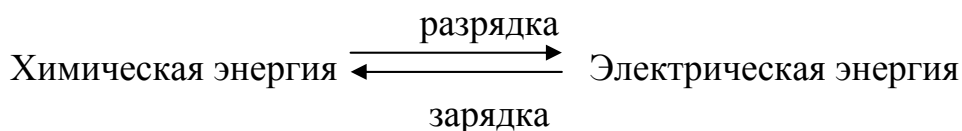
*Аккумуляторы электрической энергии* – это такие гальванические элементы, которые благодаря обратимым химическим реакциям могут многократно накапливать электрическую энергию и отдавать ее потребителям.

В обычных гальванических элементах окислительно-восстановительные процессы на электродах необратимы. С течением времени гальванические элементы вырабатывают свой запас энергии и полностью разряжаются, к дальнейшему использованию они не пригодны. Другое дело аккумуляторы. Эти источники электрической энергии построены так, что после разрядки аккумуляторов возможен процесс их зарядки. Путем подводки к ним извне электрической энергии восстанавливается прежнее значение потенциалов анода и катода и величина ЭДС. Следовательно, аккумуляторы являются обратимыми гальваническими элементами. В аккумуляторах электроды и электролиты подбираются так, чтобы обратимость химических процессов при зарядке происходила с минимальной потерей энергии.

Работоспособность разряженного аккумулятора восстанавливается путем пропускания через него в обратном направлении тока от внешнего источника.

Зарядка и разрядка аккумулятора представляет собой противополож-

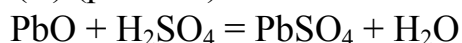
но протекающие процессы: при зарядке аккумулятора электрическая энергия превращается в химическую, при разрядке, наоборот, химическая энергия переходит в электрическую.



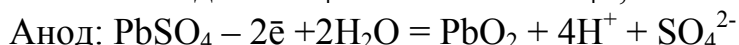
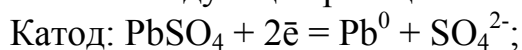
Аккумуляторы накапливают химическую энергию в форме электрической энергии. На практике используются как кислотные (свинцовые), так и щелочные (железоникелевые, кадмиево-никелевые, серебряно-цинковые) аккумуляторы.

### 2.5.1. Свинцовый (кислотный) аккумулятор

Свинцовый аккумулятор собирают из свинцовых пластин, изготовленных в виде решетки, ячейки которой заполнены пастой из оксида свинца (II) PbO. Пластины погружают в емкость с 25 – 30%-ным раствором серной кислоты. В результате взаимодействия оксида свинца (II) с серной кислотой на поверхности пластины образуется слой труднорастворимой соли – сульфата свинца (II) (рис. 2.5)



Такой аккумулятор необходимо зарядить, т.е. аккумулировать химическую энергию. Для этого одну из пластин подсоединяют к отрицательному полюсу, а другую – к положительному полюсу источника постоянного тока. Под действием внешнего источника постоянного тока на электродах аккумулятора протекают следующие реакции:

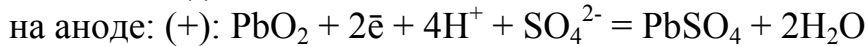
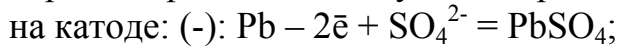


В результате этого электрическая энергия превратилась в химическую и аккумулировалась на приборе. В процессе зарядки аккумулятора на одном электроде образовался металлический свинец, обладающий восстановительными свойствами, на другом – диоксид свинца, являющийся сильным окислителем. Следовательно, при зарядке аккумулятора образовался гальванический элемент, в котором отрицательным электродом является свинец, а положительным – диоксид свинца. Его электрохимическая схема может быть записана так:



При замыкании внешней цепи заряженного аккумулятора электроны начнут перемещаться от свинцового электрода к электроду, содержащему диоксид свинца. Возникает электрический ток, химическая энергия превращается в электрическую. В процессе работы (разрядки) аккумулятора

на электродах протекают следующие процессы:



ЭДС свинцового аккумулятора больше 2 В.

Процесс разрядки аккумулятора является обратным процессу его зарядки. Оба эти процесса можно выразить одним уравнением

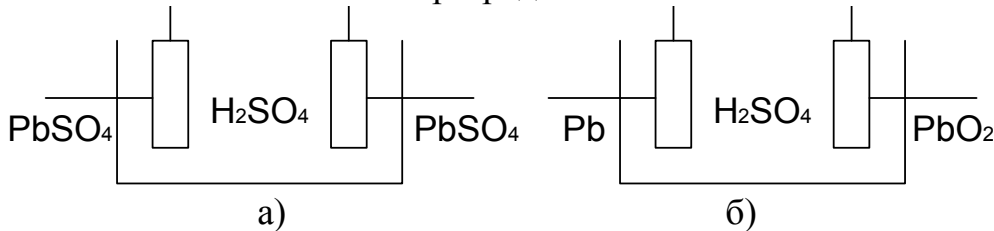
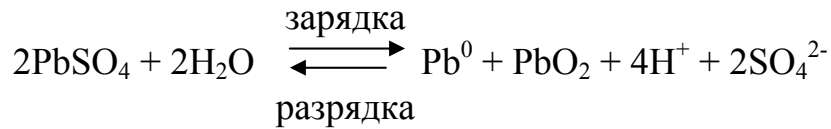


Рис. 2.5. Схема свинцового аккумулятора:

а) до заряда; б) после заряда

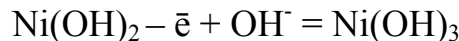
### 2.5.2. Железониكلевый (щелочной) аккумулятор

В этом аккумуляторе отрицательный электрод состоит из порошкообразного железа, спрессованного с небольшим количеством специальных добавок (оксид ртути и др.), положительный электрод сделан из гидроксида никеля (III), к которому для повышения электропроводности добавлен графит. Электролитом является 23%-ный раствор гидроксида калия КОН. Работа аккумулятора происходит по схеме:

отрицательный электрод:



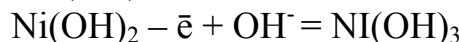
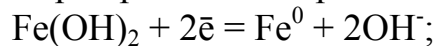
положительный электрод:



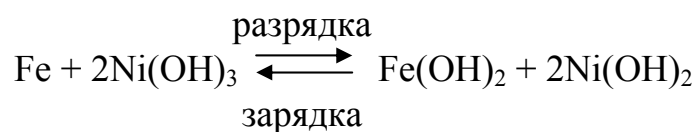
ЭДС железоникелевого аккумулятора равна 1,35 В. Его электрохимическая схема:



При зарядке аккумулятора протекают обратные процессы



Реакции, протекающие при разряде и заряде железоникелевого аккумулятора, можно записать следующим уравнением:



Обычно аккумуляторы имеют сокращенное обозначение, например, железоникелевый аккумулятор имеет сокращенное обозначение ЖН-100, где 100 обозначает 100 А · ч.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какой процесс протекает при погружении металла в воду или раствор его соли?
2. Что называют электродным потенциалом данного металла?
3. Нарисовать схему водородного электрода.
4. Дать определение стандартного потенциала.
5. Какие условия принято считать стандартными?
6. Каким образом определены стандартные электродные потенциалы?
7. По какому принципу построен ряд напряжений (активностей) металлов?
8. Какие выводы можно сделать из ряда напряжений металлов?
9. Написать выражение формулы Нернста.
10. Какой вид имеет формула Нернста для водородного электрода?
11. Написать электрохимическую схему элемента Даниэля – Якоби.
12. Какие процессы протекают на катоде и аноде в гальванических элементах?
13. В чем сущность явления поляризации в гальванических элементах?
14. Чем отличаются аккумуляторы от гальванических элементов?
15. Какие процессы протекают при зарядке и разрядке свинцовых аккумуляторов?

## Глава 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ

### 3.1. Сущность электролиза

*Электролизом* называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Этот процесс сопровождается превращением электрической энергии в химическую. Рассмотрим электролиз раствора HCl (рис. 3.1).

В емкость с раствором HCl поместим два графитовых электрода и подсоединим к источнику постоянного электрического тока (см. рис. 3.1).

Под действием источника постоянного тока ионы водорода получают направленное движение к отрицательному электроду, а ионы хлора – к положительному. Отрицательный электрод при электролизе называется катодом (к катоду движутся катионы), а положительный электрод – анодом (к аноду движутся анионы).

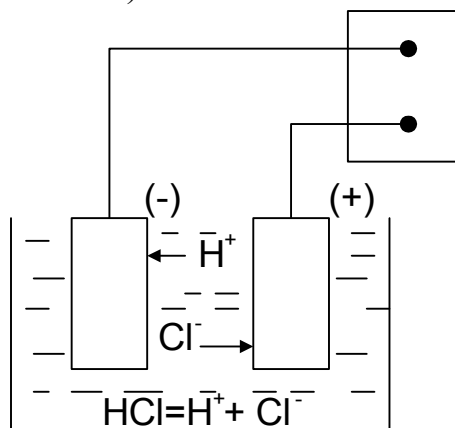
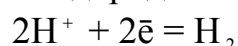


Рис. 3.1. Схема электролиза

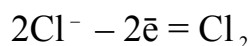
При выборе материалов для использования в качестве катода и анода необходимо учитывать следующее. Материал катода должен иметь достаточную коррозионную стойкость в данном электролите, а также не влиять на заданную величину перенапряжения катодной реакции. Так как анод под действием тока может растворяться, то для анода берут трудноокисляющийся материал – графит, платину или другой металл, а также сплавы,

на которых при их окислении образуются электропроводные защитные пленки, например оксидные пленки на нержавеющей стали, пленки хлорида серебра на серебре, сульфата свинца на свинце и т.д. Кроме направленного движения катионов к катоду, а анионов – к аноду на электродах протекают окислительно-восстановительные процессы. На катоде осуществляется процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления. В случае раствора HCl:

на катоде восстанавливается водород из ионов  $H^+$ :



на аноде окисляется хлор из ионов  $Cl^-$ :



Высвободившиеся электроны на аноде уходят во внешнюю цепь и при помощи источника постоянного тока направляются на катод. Следовательно, внешний источник постоянного тока служит своеобразным "насосом", который "откачивает" электроны из анода (от анионов) и "накачивает" их на катод.

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

Напряжением разложения называют наименьшую разность потенциалов внешнего источника тока, необходимую для проведения процесса электролиза. Процесс электролиза является в принципе обратным процессу работы соответствующего гальванического элемента.

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

$$U = \text{ЭДС} + \eta,$$

где  $\eta$  – то дополнительное напряжение, которое необходимо приложить к электродам сверх ЭДС соответствующего элемента, чтобы начался электролиз.

Численное значение величины  $\eta$  (перенапряжение) зависит от ряда факторов, и прежде всего:

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

Так как ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов катода и анода, то и общее перенапряжение  $\eta$  складывается из катодного и анодного перенапряжений, В:

$$U = (\varphi_{\text{к}} + \eta_{\text{к}}) - (\varphi_{\text{А}} + \eta_{\text{А}}),$$

где  $\varphi_{\text{к}}$  и  $\varphi_{\text{А}}$  – равновесные потенциалы катода и анода;

$\eta_{\text{к}}$  и  $\eta_{\text{А}}$  – катодное и анодное перенапряжение.

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

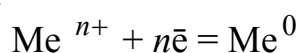
### 3.2. Порядок разряда ионов на катоде и аноде

На катоде всегда восстанавливаются катионы. Порядок разряда катионов определяется рядом напряжений металлов. Если проводить электролиз расплавов, то порядок разряда строго соответствует ряду напряжений металлов, но в направлении справа налево, т.е. сначала разряжается ион с более положительным стандартным потенциалом.

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

Li	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Au
-3,04	-2,7	-2,3	-1,66	-1,18	-0,76	-0,44	-0,25	-0,13	0	+0,34	+0,8	+1,2	+1,5
4-й участок				3-й участок				2-й участок	1-й участок				

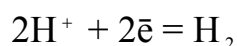
1. Металлы, имеющие плюсовые значения стандартных потенциалов, т.е. стоящие в ряду напряжений правее водорода (первый участок), восстанавливаются на катоде безприпятственно:



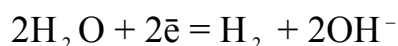
Например:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$

2. Второй участок содержит водород.

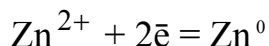
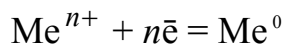
При электролизе водных растворов кислот на катоде восстанавливается водород.



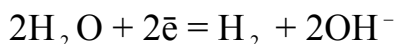
При электролизе воды на катоде восстанавливается водород из воды.



3. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, не должны бы восстанавливаться из водных растворов, так как у водорода более положительный потенциал, но из-за высокого перенапряжения водорода ( $\eta_{H_2(\max)} = 1,2 \text{ В}$ ) металлы третьего участка, т.е. интервала от водорода до марганца, практически восстанавливаются из водных растворов.

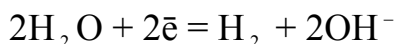


Однако из-за трудности в поддержании высокого перенапряжения водорода на катоде наряду с металлом частично восстанавливается водород из воды:

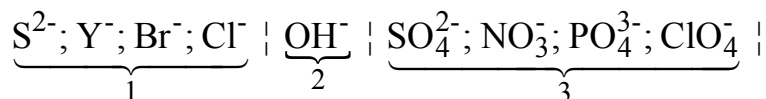


Чем левее металл находится в ряду напряжений, тем больше водорода выделяется.

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

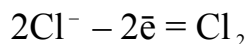


Из рассмотренного следует, что на катоде легче восстанавливаются те ионы, молекулы и атомы, потенциалы которых более положительные. На аноде очередность окисления анионов определяется составом аниона. Анионы, не содержащие кислород, на аноде окисляются беспрепятственно. Кислородосодержащие анионы в водных растворах никогда не окисляются. В этом случае окисляется кислород из воды. Анионы можно записать в следующий ряд:



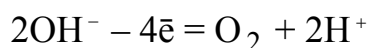
В этом ряду выделены три группы.

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

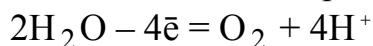


Если одновременно в растворе содержится несколько анионов, у которых более низкое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала, то окисляются  $\text{OH}^-$  или вода.

2. При электролизе щелочей на аноде окисляется кислород из группы  $\text{OH}^-$ :

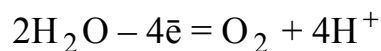


При электролизе воды окисляется кислород из воды:





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



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

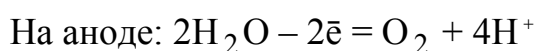
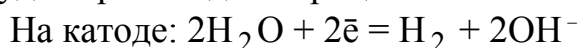
### **3.3. Примеры электролиза водных растворов и расплавов на инертных электродах и с использованием растворимых анодов**

#### **3.3.1. Электролиз водных растворов на инертных электродах**

В качестве инертных электродов используют платину, золото, серебро, графит, иногда специальные сплавы. Инертные (нерастворимые) электроды в процессе электролиза не претерпевают никакого изменения. Особенно это касается анода. Нерастворимый анод при электролизе не переходит в раствор, а окислению подвергаются либо анионы электролита (если анионы бескислородные), либо молекулы воды.

##### 1. Электролиз воды.

Если в электролизер – емкость с полупроницаемой перегородкой – налить воду и опустить в нее два инертных электрода, например графитовых, то после подключения постоянного электрического тока на электродах будет происходить процесс окисления – восстановления воды.

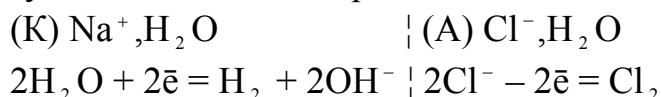


Как видно из написанных уравнений, на катоде восстанавливается водород и в прикатодном пространстве среда становится щелочной из-за образования групп  $\text{OH}^-$ .

##### 2. Электролиз раствора NaCl

Хлорид натрия диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Если поместить раствор хлорида натрия в электролизер, то под действием постоянного электрического тока у катода будут концентрироваться ионы  $\text{Na}^+$ , а у анода – ионы хлора. Однако ионы натрия на катоде не будут восстанавливаться, так как натрий в ряду напряжений находится на четвертом участке (счет сделан справа налево). На катоде будет восстанавливаться водород из во-

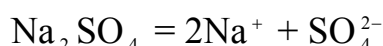
ды. Окислению ионов хлора на аноде ничего не препятствует, поэтому на аноде будет выделяться хлор.



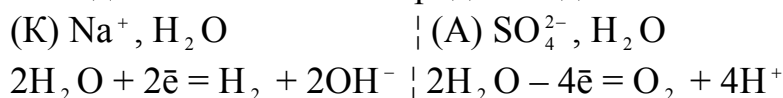
Оставшиеся ионы натрия у катода вместе с выделившимися гидроксидными ионами  $\text{OH}^-$  образуют раствор гидроксида натрия в катодной камере. Отсюда следует, что путем электролиза бескислородных солей можно получать гидроксиды, в частности щелочи.

### 3. Электролиз раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Сульфат натрия диссоциирует в водных растворах на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ :



Аналогично предыдущему примеру у катода концентрируются ионы натрия, у анода – кислородосодержащий анион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Но в данном случае не только катион не разряжается, но и анион  $\text{SO}_4^{2-}$  не претерпевает изменений. На аноде окисляется кислород из воды.

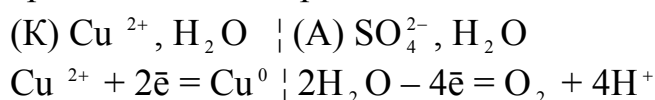


В результате электролиза водного раствора образуются четыре продукта  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{NaOH}$  образуется в катодной зоне, а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – в анодной зоне электролизера.

### 4. Электролиз раствора $\text{CuSO}_4$



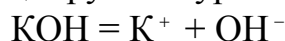
Процессы на электродах:



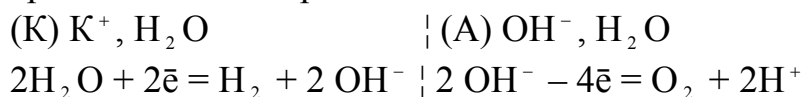
Восстановленная медь осаждается на катоде. На аноде окисляется кислород из воды, т.е. разлагается вода и в анодной зоне накапливается раствор серной кислоты.

### 5. Электролиз водного раствора $\text{KOH}$

Гидроксид калия диссоциирует по уравнению



Процессы на электродах:

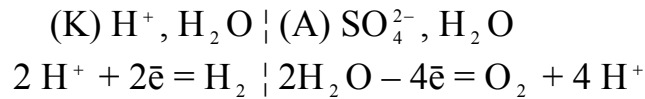


В отличие от предыдущих примеров в данном случае на аноде окисляется кислород из гидроксильных групп. На катоде идет разложение воды и увеличение концентрации щелочи в катодной зоне электролизера.

### 6. Электролиз раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

В случае электролиза водных растворов кислородосодержащих кислот на катоде восстанавливается водород кислоты, а на аноде разлагается (окисляется) вода и в катодной зоне повышается концентрация кислородосодержащей кислоты.

Процессы на электродах:



### **3.3.2. Электролиз расплавов**

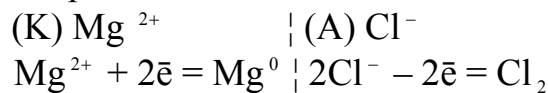
Так как в расплавах отсутствуют молекулы воды, то процессам восстановления на катоде и окисления на аноде подвергаются ионы, входящие в состав электролита.

#### 1. Электролиз расплава хлорида магния MgCl<sub>2</sub>

В расплаве хлорид магния диссоциирует на ионы Mg<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup>:



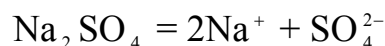
Процессы на электродах:



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

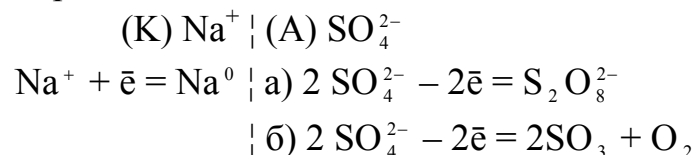
#### 2. Электролиз расплава сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Диссоциация в расплаве:



На катоде будет восстанавливаться натрий, а на аноде должен окисляться ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Однако в этом ионе сера не может повышать свою степень окисления (у серы в SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> высшая степень окисления +6). Степень окисления будет повышать кислород, т.е. кислород будет окисляться либо до O<sup>-1</sup>, образуя пероксидный ион S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, либо до нейтральной молекулы O<sub>2</sub>.

Процессы на электродах:

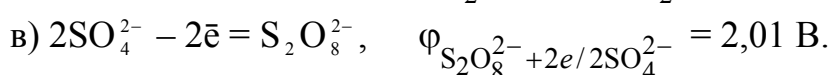
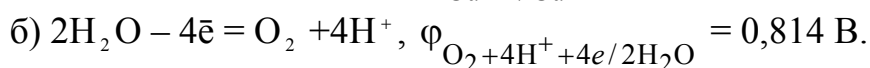


### **3.3.3. Электролиз с использованием растворимых анодов**

Растворимыми являются аноды, которые в процессе электролиза разрушаются, т.е. окисляются и переходят в раствор в виде ионов. Такая

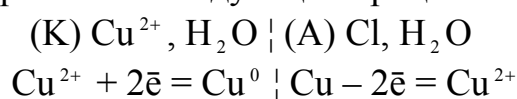
возможность возникает в том случае, когда атомы металла (анода) легче отдают электроны, чем анионы, входящие в состав электролита. Это, в частности, происходит, если анодом взят тот металл, ионы которого составляют положительно заряженную часть электролита (являются катионами). Можно сказать, что аноды изготавливаются из того же металла, который восстанавливается на катоде.

Как известно, на аноде легче окисляется тот атом или ион, который имеет более низкий потенциал. Сравним табличные значения потенциалов, взятые из справочников по химии, для возможных процессов. Так если, вести электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  с медным анодом, то на аноде возможны процессы:



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

На электродах протекают следующие процессы:



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

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

#### *Электрорафинирование никеля*

При очистке никеля электролизом в качестве анода берут черновой никель (никель с примесями), а в качестве катода – тонкую пластину из чистого никеля. Electrodes погружают в электролизер с раствором сульфата никеля (рис. 3.2).

Процессы на электродах:

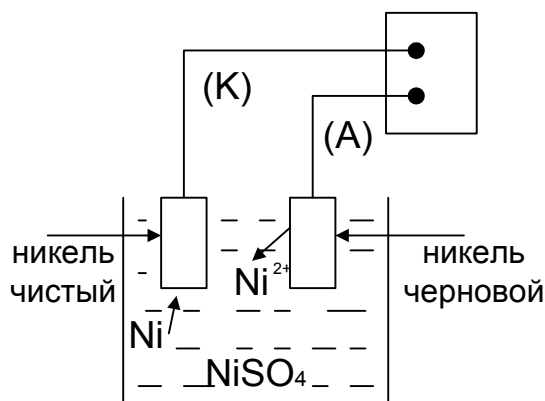
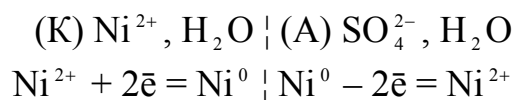


Рис. 3.2. Электролиз раствора  $\text{NiSO}_4$  с никелевым анодом

В данном процессе никелевый анод растворяется и переходит в раствор в виде ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , а чистый никель из раствора восстанавливается на никелевом катоде.

### 3.3.4. Нанесение металлических покрытий

Если нужно нанести слой одного металла на поверхность другого, например хромировать и никелировать корпус ручных часов, то этот корпус подсоединяют к катоду источника постоянного тока, а анодом берут соответствующий металл (например хром). Катод и анод опускают в электролитическую ванну с электролитом, содержащим ионы хрома (соль хрома). В процессе электролиза хром-анод растворяется, а на катоде (корпус наручных часов) осаждается тонкий слой хромированного покрытия.

### 3.3.5. Получение рельефного изображения

Гальванопластика применяется для изготовления клише, медалей, статуэток, барельефов и др. Для этого готовят матрицу из воска, гипса или другого подобного материала, поверхность ее покрывают тонким слоем графита для придания электропроводности и подсоединения ее к катоду источника постоянного тока. В качестве анода берут тот металл, из которого хотят получить копию (медь, никель, хром, серебро), а в качестве электролита – соль данного металла. Анод, растворяясь, переходит в электролит в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и т.д., а на катоде на заготовленной матрице восстанавливаются ионы данного металла, покрывая матрицу тонким слоем.

После окончания процесса гальванопластики, матрицу отсоединяют, удаляют изнутри материал (воск, гипс и др.) и получают тонкую металлическую фигуру (статуэтку, медаль, барельеф).

### 3.4. Законы электролиза

Количественная связь между массой или объемом вещества, выделившегося на электроде, и израсходованным электричеством выражается законом электролиза (законами Фарадея).

Английский физик и химик М. Фарадей в 1833 – 1836 годах установил зависимость между количеством вещества, полученного путем электролиза, и количеством электричества, проходящего через раствор или расплав электролита. Эта зависимость выражается двумя законами электролиза, называемыми законами Фарадея.

#### 3.4.1. Первый закон Фарадея

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

$$m = k Q \text{ или } V = k Q,$$

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

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

$Q$  – количество электричества.

$$Q = I \tau.$$

Здесь  $I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время, с.

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

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

#### 3.4.2. Второй закон Фарадея

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

Это значит, что при пропускании через раствор или расплав различных электролитов равных количеств электричества масса каждого из веществ, претерпевающих химическое превращение, пропорциональна его химическому эквиваленту:  $m_1 : m_2 : \dots, m_n = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \dots, \mathcal{E}_n$ .

Количество электричества, необходимое для выделения на электродах или химического превращения в электролите одного эквивалента вещества, названо числом Фарадея  $F$ .

$$F = 96494 \text{ А} \cdot \text{с} \text{ (приблизненно } 96\,500 \text{ ампер-секунд),}$$
$$\text{или } F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч} \text{ (ампер-часов).}$$

Следовательно, на химическое превращение электролизом одного эквивалента вещества необходимо затратить 96 500 ампер-секунд или 26,8 ампер-часов электричества.

На основании второго закона Фарадея можно записать:

$$K = \frac{\mathcal{E}}{F}.$$

Оба закона Фарадея объединяются в одно расчетное уравнение

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I \tau \text{ или } V = \frac{\mathcal{E}V}{F} I \tau.$$

В последнем уравнении  $\mathcal{E}V$  – эквивалентный объем газообразного вещества, выделяющегося на электроде при нормальных условиях.

Так, для водорода  $\mathcal{E} V_{\text{H}_2} = 11,2 \text{ л}$  (11200 мл), для кислорода  $\mathcal{E} V_{\text{O}_2} = 5,6 \text{ л}$  (5600 мл).

Используя эти условия, мы можем определять не только количество вещества, претерпевающего химическое превращение при электролизе, но и другие величины – время электролиза, силу тока или химический эквивалент вещества. Причем необходимо помнить, что если берем силу тока в амперах, а время в секундах, то число Фарадея необходимо брать в ампер-секундах, т.е. 96500 А · с. Если время берется в часах, то  $F$  – в ампер-часах, т.е. 26,8 А · ч.

Задача 1. Определить массу цинка, выделившегося на катоде при электролизе водного раствора  $\text{ZnSO}_4$  в течение 1 ч силой тока 10 А, если одновременно с цинком на катоде восстановилось 250 мл водорода, измеренного при  $P = 740 \text{ мм рт. ст.}$  и  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Решение.

1. Определим общее количество электричества, затраченное на электролиз:

$$Q_{\text{общ}} = I \tau = 10 \cdot 1 = 10 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

2. Определим количество электричества, израсходованное на восстановление водорода.

Сначала рассчитаем объем водорода при нормальных условиях:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}; V_0 = \frac{PVT_0}{TP_0} = \frac{740 \cdot 250 \cdot 273}{293 \cdot 760} = 226,8 \text{ мл}.$$

Для определения количества электричества, затраченного на восстановление водорода, применим уравнение электролиза

$$V = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2}}{F} Q_{\text{H}_2}; Q_{\text{H}_2} = \frac{226,8 \cdot 26,8}{11200} = 0,54 \text{ А}\cdot\text{ч.}$$

3. Определим количество электричества, затраченного на восстановление цинка:

$$Q_{\text{Zn}} = Q_{\text{общ}} - Q_{\text{H}_2} = 10 - 0,54 = 9,46 \text{ А}\cdot\text{ч.}$$

4. Рассчитаем массу цинка, выделившегося на катоде:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Zn}}}{F} Q_{\text{Zn}} = \frac{32,7}{26,8} \cdot 9,46 = 11,54 \text{ г.}$$

Задача 2. Рассчитать массу меди, восстановившейся на катоде, если на аноде выделилось 6,2 л кислорода (750 мм рт. ст.; 22 °С).

Решение.

1. Определяем объем кислорода при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{PT_0V}{TP_0} = \frac{750 \cdot 273 \cdot 6,2}{295 \cdot 760} = 5,66 \text{ л.}$$

2. Определим число эквивалентов кислорода, выделившегося на аноде:

$$1 \mathcal{E}_{\text{O}_2} - 5,6 \text{ л;}$$

$$n_{\text{экв}} - 5,66 \text{ л.}$$

$$n_{\text{экв}} = 1,01 \text{ экв.}$$

3. Применяем второй закон Фарадея. Следовательно, на катоде восстанавливается 1,01 эквивалента меди.

4. Определяем массу меди:

$$m_{\text{Cu}} = 1,01 \mathcal{E}_{\text{Cu}} = 1,01 \cdot 31,75 = 32,07 \text{ г.}$$

Задача 3. Определить время, необходимое для электролиза 1 л 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  силой тока 20 А с целью повышения концентрации кислоты в два раза.

Решение. При электролизе водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на электродах протекают следующие процессы:



Из-за того что в результате анодного процесса окисляется (разлагается) вода, концентрация кислоты будет повышаться.

1. Рассчитаем количество воды, которое необходимо удалить электролизом, чтобы концентрация повысилась от 0,5 до 1 моль/л. Для этого воспользуемся формулой

$$C V = C_1 V_1.$$



$$0,5 \cdot 1000 = 1 \cdot V_1; V_1 = 500 \text{ мл,}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ г, } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3.$$

2. Рассчитаем время электролиза:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I \tau.$$

$$\tau = \frac{mF}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} I} = \frac{500 \cdot 26,8}{9 \cdot 20} = 74,4 \text{ часа}$$

Ответ: 74,4 часа.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называют электролизом?
2. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе?
3. Что такое перенапряжение?
4. Каков порядок разряда ионов из водных растворов на катоде?
5. От каких факторов зависит величина перенапряжения?
6. Каков порядок окисления ионов на аноде?
7. Какие вещества будут выделяться на катоде и аноде при электролизе:
  - а) воды;
  - б) сульфата магния;
  - в) хлорида никеля?
8. Чем отличается электролиз расплавов от электролиза водных растворов?
9. Можно ли повышать концентрации водных растворов кислот и щелочей?
10. Какой процесс называют электрорафинированием металлов?
11. Дать формулировку законов Фарадея.
12. Написать математические выражения законов электролиза.
13. Что такое электрохимический коэффициент?

## Глава 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

### 4.1. Общие сведения

*Коррозией* называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов под действием окружающей среды.

Среда, в которой происходит разрушение металлов или сплавов, называется коррозионной. Химические соединения, образующиеся в результате коррозии, называют продуктами коррозии.

Так как самопроизвольно протекающий процесс коррозии сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии, он приводит к росту энтропии системы. Следовательно, коррозия – необратимый процесс. Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в окружающей среде. В природе металлы находятся в окисленном состоянии (в виде оксидов, галогенидов, сульфидов и других соединений). Получение металлов (металлургически) происходит с затратой энергии. Энергия, затраченная на получение металлов, накапливается в них в виде свободной энергии Гиббса и делает их химически активными веществами. При коррозии энергия Гиббса высвобождается, т.е. процесс окисления металла в результате коррозии  $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$ ; характеризуется уменьшением энергии Гиббса, т.е.  $\Delta G_{кор} < 0$ .

Коррозионные процессы классифицируются по разным признакам:

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

Рассмотрим некоторые из них.

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

*Химическая коррозия* – разрушение металлов в результате действия на них окислителей – газов или жидких неэлектролитов.

*Электрохимическая коррозия* – разрушение металлов в результате действия микрогальванопар в среде электролита.

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

*Биологическая коррозия* – это коррозия металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов.

*Радиационная коррозия* – коррозия металлов под действием радиоактивного излучения.

## 2. По виду коррозионной среды.

По виду коррозионной среды, участвующей в разрушении металла, различают коррозию:

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

## 3. По характеру изменения поверхности металла или по степени изменения физико-химических свойств металлов различают коррозию:

- *плошную*, когда вся поверхность металла подвержена коррозии;
- *структурно-избирательную*, когда металлы, а особенно сплавы, разрушаются избирательно, отдельные компоненты сплава корродируют;
- *локальную (пятнистую)* – отдельные места поверхности поражаются коррозией;
- *точечную (питтинговую)*, когда в отдельных точках разрушается металл;
- *межкристаллическую* – разрушение металла по границам отдельных зерен с потерей его механической прочности.

## 4. По характеру дополнительных воздействий на металл различают коррозию:

- *под напряжением*, когда одновременно с коррозионной средой металл испытывает действие постоянных или временных напряжений (растяжение, сжатие и т.д.);
- *при трении* – одновременное воздействие на металл коррозионной среды и трения;
- *кавитационную* – разрушение поверхности металла при одновременном коррозионном и механическом воздействии агрессивной среды. (Примером может служить коррозия лопастей гребных лодочных винтов).

## 4.2. Характеристика химической коррозии

При соприкосновении металлов и сплавов с растворами неэлектролитов и с сухими газами может происходить их разрушение – химическая коррозия.

Сущность химической коррозии заключается в том, что под действием жидкого неэлектролита или газообразного вещества металл начинает окисляться, превращаться в продукт коррозии и терять свои конструкционные и другие физические характеристики.

### 4.2.1. Коррозия в растворах неэлектролитов

Многие органические жидкости не являются электролитами (так как не диссоциируют на ионы). Среди них сернистая нефть и продукты ее переработки, бензол, толуол, безводные спирты, хлороформ и другие хлорсодержащие углеводороды. К ним можно отнести и некоторые жидкости неорганического происхождения: жидкий бром, сжиженный хлор, расплавленную серу и др.

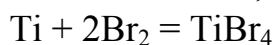
Хотя скорость коррозии в растворах неэлектролитов незначительная, но все же она вызывает существенное разрушение металлических конструкций. Этот процесс усиливается при нагревании.

Многие чистые органические жидкости обладают слабой окислительной способностью, однако в случае присутствия в них примесей окислительные свойства среды возрастают. Так, нефть и продукты ее переработки, содержащие соединения серы (сероводород и др.), активно корродируют некоторые металлы. С такой нефтью и продуктами ее переработки легко реагируют железо, свинец, медь, сурьма, а также серебро. Продуктами коррозии являются сульфиды и меркантиды металлов ( $\text{FeS}$  – сульфид железа(II),  $(\text{CH}_3\text{-S})_2\text{-Cu}$  – меркантид меди и др.).

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

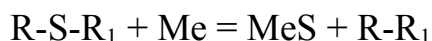
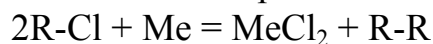
Железо и сталь могут корродировать и в среде бензина. Углеводороды бензина, окисляясь кислородом воздуха, образуют органические кислоты, а те, в свою очередь, окисляют металлы.

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



Процессы химической коррозии очень типичны при эксплуатации химико-технологического оборудования. Металлические части реак-

тивов начинают корродировать под действием реагентов-неэлектролитов по принципу гетерогенных химических реакций:



Здесь R и R<sub>1</sub> – органические радикалы: CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- и т.д.

#### 4.2.2. Газовая высокотемпературная коррозия

Этот вид химической коррозии обусловлен контактом металлов с агрессивными газовыми средами, т.е. контактом с газами, обладающими высокими окислительными способностями при повышенных температурах. Чаще всего такая коррозия встречается при литье и ковке металлов, в турбинах и двигателях внутреннего сгорания, в высокотемпературных печах и т.д. Наиболее активными окислителями металлов при высоких температурах выступают кислород, оксиды серы и азота, соединения хлора и другие газы.

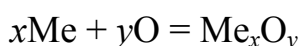
Наиболее распространенным случаем газовой коррозии является взаимодействие металла с кислородом воздуха и образование слоя оксида различного состава и различной толщины.

Толщина образующихся пленок зависит от свойств металла, среды и некоторых других факторов. От толщины и свойств оксидных пленок зависит процесс дальнейшего окисления металлов.

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

*Сплошность пленки*, образующейся на поверхности металла, оценивают коэффициентом *L*, называемым фактором Пиллинга-Бэдвордса и определяемым как отношение мольного объема образующегося оксида (или другого соединения) к мольному объему металла, израсходованного на образование оксида.

В общем виде процесс окисления металла можно записать следующей схемой:



Определим мольный объем полученного оксида  $V_{окс}$  и объем израсходованного металла  $V_{Me}$ :

$$V = \frac{M_{Me_xO_y}}{\rho_{Me_xO_y}}, \text{ где } M_{Me_xO_y} \text{ – молекулярная масса оксида;}$$

$$\rho_{Me_xO_y} \text{ – плотность оксида;}$$

$$V_{(Me)} = \frac{x A_{Me}}{\rho_{Me}}, \text{ где } \begin{matrix} x A_{Me} - \text{ атомная масса металла;} \\ \rho_{Me} - \text{ плотность металла.} \end{matrix}$$

$$\alpha = \frac{V_{\text{окс}}}{V_{Me}} = \frac{M_{Me_x O_y} \rho_{Me}}{x A_{Me} \rho_{Me_x O_y}}.$$

Значения коэффициента  $\alpha$  для некоторых металлов приведены в табл. 4.1.

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

Таблица 4.1

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

Газовая коррозия протекает на границе раздела металл – газовая среда и является многостадийным процессом. Первая стадия – подвод газообразных веществ к поверхности раздела фаз; вторая – адсорбция газа поверхностью металла; третья – химическое взаимодействие между окислителем и металлом и четвертая – отвод (десорбция или возгонка) продуктов коррозии из зоны реакции.

Если образуется пористая оксидная пленка, то через поры кислород постоянно проникает к поверхности металла и постоянно происходит взаимодействие металла с газом и непрерывное увеличение толщины

пленки, т.е. увеличение массы продукта коррозии (рис. 4.1).

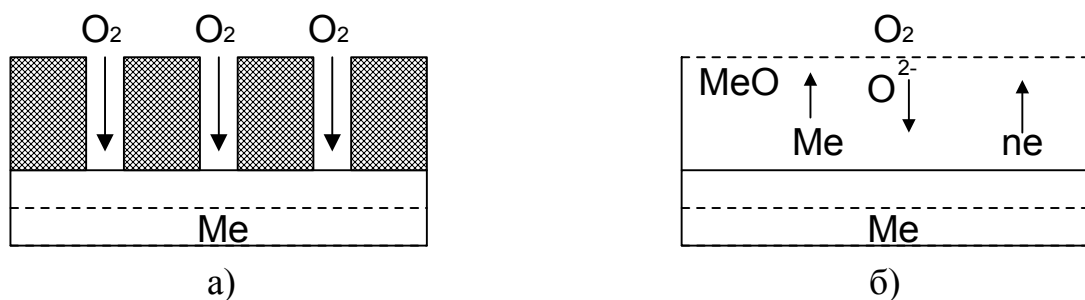


Рис. 4.1. Образование оксидных пленок на поверхности металла:  
а – пористой; б – защитной (сплошной)

Если образуется сплошная оксидная пленка, то она обладает защитными свойствами, так как затрудняет непосредственный доступ окислителя к металлу. В этом случае процесс коррозии разбивается на ряд стадий: с одной стороны, переход ионов металла и электронов из самого металла в оксид и их диффузия в слое оксида, с другой стороны, адсорбция кислорода оксидной пленки и его превращение в ионы  $O^{2-}$ , наконец, взаимодействие ионов металла с ионами кислорода, приводящее к росту толщины пленки. Но при низких температурах такой процесс протекает медленно. Его скорость возрастает при высоких температурах.

Взаимодействие железа, стали, чугуна с кислородом воздуха при высоких температурах приводит к образованию окалины, имеющей сложный состав. При нагреве железа до температуры  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  образуется оксид железа (III)  $Fe_2O_3$ , в интервале температур  $400 - 575\text{ }^{\circ}\text{C}$  образуется сложный оксид (II и III)  $Fe_3O_4$ , а при температуре выше  $575\text{ }^{\circ}\text{C}$  – оксид железа (II)  $FeO$ . Этот процесс показан на рис. 4.2.

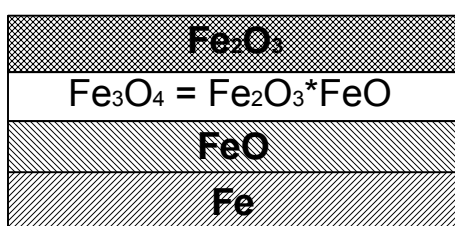


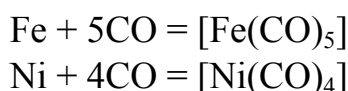
Рис. 4.2. Образование железной окалины

Как видно из рис. 4.2, трехслойная система оксидов располагается по отношению к поверхности железа так, что у внешнего оксидного слоя максимальная степень окисления железа +3, а у самого нижнего степень окисления железа +2. Средний слой содержит оксид двух разных степеней +2 и +3. Наибольшими дефектами обладает оксид  $FeO$ , и поэтому он не имеет защитных свойств. Следовательно, применять углеродистые стали можно в

конструкциях, работающих при температуре не выше 575 °С. Выше этой температуры они быстро подвергаются химической коррозии.

Наличие в газовой среде других окислителей ускоряет процесс высокотемпературной газовой коррозии из-за образования других соединений металлов.

Под действием оксида углерода (II) при высоких температурах разрушается железо, сталь, никель и другие металлы. Например, железо при температуре 120 °С, а никель при 200 °С образуют карбонилы металлов:



При высоких температурах практически все металлы разрушаются под действием хлора и хлороводорода. Газообразные среды, содержащие серу (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), интенсивно разрушают железо, чугун, стали и большинство известных металлов.

Скорость газовой коррозии, г/(м<sup>2</sup>·сут), некоторых металлов при температурах 700 и 900 °С приведена в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Металл	O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O(пары)		CO <sub>2</sub>		SO <sub>2</sub>	
	700 °С	900 °С	700 °С	900 °С	700 °С	900 °С	700 °С	900 °С
Хром	4,7	22	0,5	12	2,7	13	1,6	32
Железо	511	1243	622	575	587	1133	354	5000
Кобальт	37	931	8	259	27	443	598	1633
Никель	9,6	28	0,3	14	3,9	36	923	837
Медь	120	439	33	153	65	123	1,3	2
Вольфрам	412	3762	21	1792	139	139	470	290

### 4.3. Электрохимическая коррозия

Значительно более распространенной, чем химическая является электрохимическая коррозия металлов. Само название показывает, что основой этого вида коррозии являются электрохимические процессы, т.е. процессы, сходные с теми, которые протекают при работе гальванического элемента. Поэтому раньше ее называли гальванокоррозией.

Так же, как для работы гальванического элемента для электрохимической коррозии необходимо наличие двух различных электродов и раствор электролита. Электрохимической коррозией называют разрушение металлов и сплавов в результате их электрохимического взаимодействия с коррозионной средой – электролитом.

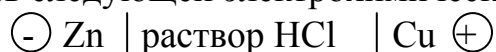


Следует предположить, что абсолютно чистые металлы теоретически вообще не должны подвергаться электрохимической коррозии. Рассмотрим такой пример: пластину чистого цинка погрузим в раствор соляной кислоты, выделение водорода практически не будет происходить. Как известно, при погружении любого металла в раствор на границе раздела металл – раствор возникает двойной электрический слой: на металле – слой электронов, а у поверхности металла – слой положительно заряженных ионов металла  $Me^{n+}$ . Так и в нашем случае: у поверхности цинковой пластины образовался слой положительно заряженных гидротированных ионов цинка  $Zn^{2+}$ , который создает барьер, препятствующий подходу ионов водорода к поверхности цинка. Ионы водорода просто отталкиваются от слоя ионов цинка, лишаются возможности получать электроны, поэтому процесс восстановления водорода не происходит. Другое дело, если в раствор соляной кислоты опустить сконтактированные цинковую и медную пластины (рис. 4. 3).

Величины электродных потенциалов цинка и меди разные, концентрации электронов на них значительно меньше, поэтому с поверхности цинковой пластины электроны переходят на медную. При этом нарушается равновесие как на цинковой, так и на медной пластинах.

Для восстановления нарушенного равновесия на цинковой пластине происходит процесс окисления цинка:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ , а на медной – восстанавливается водород:  $2H^+ + 2e = H_2$ .

В этом процессе цинковая пластина играет роль анода, а медная – роль катода. Как и в гальванических элементах анод окисляется, на катоде идет процесс восстановления. Этот гальванический (коррозионный) элемент можно изобразить следующей электрохимической схемой:



Для характеристики электрохимической коррозии необходимо пользоваться не стандартными, а коррозионными потенциалами металлов, т.е. потенциалами металлов в данной среде. Такие потенциалы содержатся в соответствующих таблицах. Большинство технических металлов не являются абсолютно чистыми, а имеют примеси. Поэтому при соприкосновении такого металла с раствором электролита на его поверхности возникает множество непрерывно действующих микрогальванических элементов, в результате действия которых разрушается более активный металл.

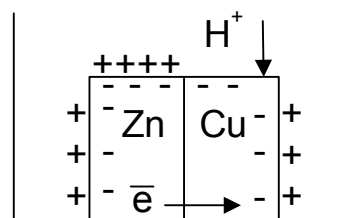


Рис. 4.3. Нарушение равновесия на поверхности металлов при их контакте

Рассмотрим пример коррозии железа, содержащего в виде примесей включения менее активных металлов: меди, никеля, свинца, помещенного в нейтральную среду ( $H_2O$ ,  $O_2$ ) (рис. 4.4).

В нейтральной среде коррозионные потенциалы железа и примесей имеют следующие значения:  $\varphi_{Fe} = -0,617$  В,  $\varphi_{Cu} = +0,195$  В,  $\varphi_{Ni} = -0,427$  В,  $\varphi_{Pb} = -0,303$  В. Наиболее отрицательный коррозионный потенциал у железа, следовательно, оно является анодным участком, а каждый примесный металл (металл с более положительным коррозионным потенциалом в данной среде) выступает катодом. Между железной основой и примесными центрами образуются микрогальванические пары, электрохимическая работа которых приводит к окислению (разрушению) железа:  $Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$ .

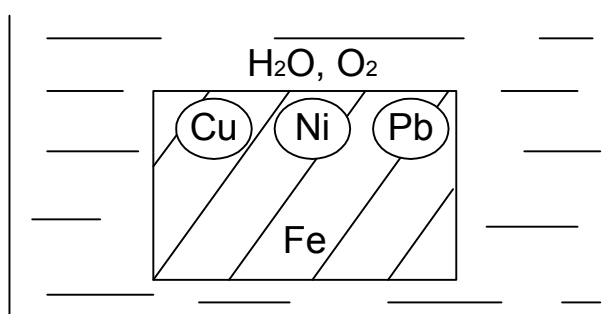
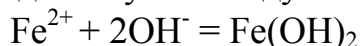


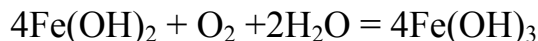
Рис. 4.4. Схема возникновения коррозионных микрогальванопар у металла с примесями

Нейтральная среда – это водная среда с насыщенным кислородом. В данном случае деполяризатором процесса коррозии, т.е. окислителем, является кислород. Следовательно, на катодных участках будет протекать следующий процесс:  $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$ .

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



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



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



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

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

$$\Delta G = -nFE^P,$$

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

$F$  – число Фарадея (96500 А · с/экв.);

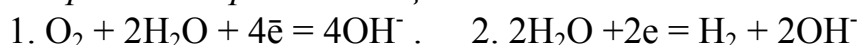
$E^p = \varphi_{\text{к}}^p - \varphi_{\text{А}}^p$  – разность равновесных потенциалов катодной  $\varphi_{\text{к}}^p$  и анодной  $\varphi_{\text{А}}^p$  реакции.

Коррозия, как и любой химический процесс, протекает при значении  $\Delta G < 0$ . Для этого необходимо, чтобы разность потенциалов  $E$  была больше нуля. Это возможно только при условии, что  $\varphi_{\text{к}}^p > \varphi_{\text{А}}^p$ .

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

При электрохимической коррозии металла окислителем выступают либо ионы водорода, либо растворенный кислород. В зависимости от среды на катоде могут протекать следующие четыре реакции:

*А. Среда нейтральная и щелочная:*



*Б. Среда кислая:*



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

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

Для расчета равновесных потенциалов водорода и кислорода можно использовать формулу Нернста, уже приведенную для таких расчетов:

$$\varphi_{\text{H}^+}^p / \text{H}_2 = -0,059 \text{ рН},$$

$$\varphi_{\text{O}_2}^p / \text{OH}^- = 1,23 - 0,059 \text{ рН}.$$

Рассмотрим коррозию углеродистой стали в среде электролита с различными значениями рН. Углеродистая сталь имеет в своем составе в виде пассивных участков зерна карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит). Следует заметить, что равновесный потенциал соединения металла всегда более поло-

жительный, чем потенциал самого металла. Так, в нашем случае, когда углеродистая сталь содержит зерна цементита (карбида железа)

$$\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}}^p > \varphi_{\text{Fe}}^p$$

Это значит, что зерна цементита выступают катодными участками при электрохимической коррозии стали, а основная часть углеродистой стали – железо – является анодом (рис. 4.5).

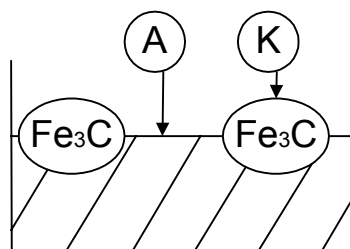


Рис. 4.5. Углеродистая сталь, содержащая цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$

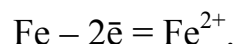
Среда кислая ( $\text{pH} < 7$ ). Электролитом является раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Равновесные потенциалы в кислой среде имеют следующие значения:

$$\varphi_{\text{Fe}} = -0,617 \text{ В}; \varphi_{\text{Fe}_3\text{C}} > \varphi_{\text{Fe}}; \varphi_{\text{H}_2} = -0,06 \text{ В}; \varphi_{\text{O}_2} = +1,17 \text{ В}.$$

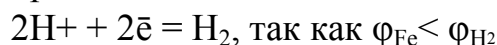
Составим электрохимическую схему коррозионного микрогальванического элемента:

Анод (-) Fe раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Fe}_3\text{C}$  (+) катод.

На аноде протекает процесс окисления железа



На катоде протекает реакция восстановления водорода



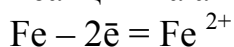
Среда нейтральная ( $\text{pH} = 7$ ). В данном случае электролитом является обычная вода. Равновесные потенциалы в нейтральной среде имеют следующие значения:

$$\varphi_{\text{Fe}} = -0,617 \text{ В}; \varphi_{\text{H}_2} = -0,42 \text{ В}; \varphi_{\text{O}_2} = +0,81 \text{ В}.$$

Электрохимическая схема гальванопары:

Анод (-) Fe |  $\text{H}_2\text{O}$  |  $\text{Fe}_3\text{C}$  (+) катод

Реакция на аноде:



Реакция на катоде:



Электрохимическую коррозию подразделяют на атмосферную, коррозию в среде электролита, почвенную, а также электрокоррозию.

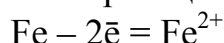
#### 4.3.1. Атмосферная коррозия

Атмосферной коррозии подвергаются металлические изделия и конструкции, эксплуатируемые в атмосферных условиях. Повышенная влажность воздуха приводит к тому, что на поверхности металла образуется пленка влаги, играющая роль электролита. Присутствие в атмосферном воздухе таких газов, как  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и других, а также пыли и копоти приводит к тому, что электрохимическая коррозия металлических изде-

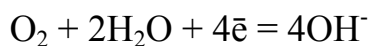
лий протекает интенсивно. Рассмотрим случай коррозии металлов под каплей воды или дождя. Благодаря сферической форме водяной капли к поверхности металла поступает разное количество кислорода. В связи с этим поверхность металла под каплей дождя делится на два участка. В центре, куда кислорода поступает меньше, практически чистый металл, а ободок, куда доступ кислорода усиленный, на металле образуется оксидный слой (FeO). Под каплей воды возникает гальванопара: центральная часть – анод, а ободок – катод. Электрохимическая схема этой гальванической пары может быть записана так:



На анодном участке протекает реакция окисления железа:



На катодном участке – слое FeO – протекает реакция восстановления кислорода:



Соединение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  даст продукт коррозии –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

#### 4.3.2. Коррозия в среде электролита

Металлические конструкции, работающие в среде электролита, особенно интенсивно корродируют. Сюда, прежде всего, относятся различные виды химической аппаратуры и цистерны для транспортировки химических реактивов, корпуса речных и морских судов, различные сооружения в портах и доках, на станциях по очистке жидких бытовых и промышленных выбросов и др.

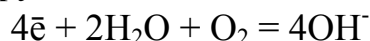
#### 4.3.3. Почвенная коррозия

*Почвенная коррозия* – коррозия металлических конструкций, помещенных в почву. Это различные подземные металлические сооружения: трубопроводы, части металлических опор, свай, мачт электропередачи и др. Наиболее агрессивной считается почва с высокой кислотностью, хорошей электропроводностью и достаточной влажностью. Считают, что в таких почвах металлические конструкции выходят из строя по причине коррозии уже через 4 – 6 месяцев.

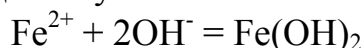
#### 4.3.4. Электрокоррозия

*Электрокоррозия* – это коррозия металлов под действием блуждающих токов. Значительную роль в процессах почвенной коррозии металлов играют так называемые "блуждающие токи", т.е. электроны, поступающие в почву от посторонних, внешних источников – линий электропе-

редачи, электроустановок и т.п. Попадая в почву, электроны (блуждающие токи) встречаются с молекулами воды и кислорода и вызывают реакцию образования гидроксидных групп:



Группы  $\text{OH}^-$  мигрируя по почве и встречаясь с неизолируемой поверхностью металла, взаимодействуют с его ионами:



Это нарушает равновесие в двойном электрическом слое металл – среда. Для восстановления нарушенного равновесия на неизолированном участке, например трубопроводе, происходит процесс дальнейшего окисления (разрушения) металла:  $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ .

Электрокоррозия является частным случаем электрохимической коррозии, но в электрокоррозии первостепенную роль играют блуждающие токи. Они являются как бы инициатором (проторами) коррозионного процесса.

#### 4.4. Факторы, влияющие на интенсивность коррозии

На интенсивность коррозии металлов влияет целый ряд факторов, касающихся как структуры самих металлов, состояния их поверхности, так и состава и свойств самой коррозионной среды.

1. Химическая структура металла. Как известно, черновой металл, металл с примесями, в большей степени подвергается коррозии, чем чистый металл. Однако создан целый ряд специальных сплавов со специфическим составом и мелкокристаллической структурой, который противостоит коррозионной среде и не корродирует. Среди таких сплавов можно назвать всеми известные нержавеющие или легированные стали.

2. Степень механической обработки металла. При механической обработке металлов в той или иной степени происходит их механическая деформация. Она вызывает в металлах внутренние напряжения, так как меняет порядок расположения атомов в кристаллической решетке. Металлы в состоянии механического напряжения корродируют интенсивнее, чем в обычном. Так, если подвергнуть металл изгибу, то коррозионный процесс такого металла на месте изгиба будет активироваться.

Разрушение (растрескивание) поверхности оксидной пленки приводит к тому, что место изгиба будет играть роль анода со всеми вытекающими отсюда последствиями. Верхняя растянутая часть (сторона) металла имеет более отрицательный потенциал и играет роль анода (-), а нижняя сжатая сторона имеет более положительный потенциал, она играет роль катода (+).

3. Состояние поверхности металла. Поверхность металла может быть гладкой или шероховатой, с однородной или неоднородной кристаллической решеткой. Все эти особенности состояния поверхности конкретного металла влияют на степень коррозии. Наличие на поверхности металла плотной, хорошо сцепляющейся с металлом пленки оксида уменьшает интенсивность коррозии.

4. Степень аэрации кислорода к поверхности металла. Вследствие неодинакового доступа воздуха к различным участкам поверхности металла может возникнуть гальваническая пара. Участок, хуже снабженный кислородом, играет роль анода и корродирует, а на участке с достаточным количеством кислорода при наличии влаги протекают катодные реакции.

5. Состав электролита. Химический состав электролита определяет электропроводность и активность ионов, участвующих в процессе. Ионы  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  ускоряют коррозионные процессы, так как изменяют потенциал растворения металла. Для амфотерных металлов такую же роль играют ионы  $OH^-$ . На скорость и интенсивность коррозии влияет pH среды. Присутствие в электролитической среде ионов или полярных молекул ( $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ), которые могут выступать лигандами при комплексообразовании и растворять пассивирующие (оксидные) пленки, вызывает ускорение коррозионных процессов.

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

#### **4.5. Способы защиты металлов от коррозии**

Потери от коррозии весьма ощутимы. Около 30 % ежегодно выплавляемых металлов уничтожает коррозия. Если учесть еще и затраты на ликвидацию аварий, связанных с коррозией, то экономический ущерб от коррозии значительный. Поэтому проблема защиты металлов и изделий из них от коррозии всегда была и остается актуальной.

Разработан ряд методов защиты металлов и их сплавов от коррозии. Одни являются универсальными, другие – специфическими (для защиты конкретных конструкций).

#### 4.5.1. Защитные покрытия

К защитному покрытию предъявляются определенные требования: должно быть сплошным, равномерно распределенным по всей поверхности, непроницаемым для окружающей среды, иметь высокую адгезию к металлу, быть твердым (где это нужно) и износостойким. Необходимо стремиться, чтобы коэффициент теплового расширения покрытия был близким к коэффициенту теплового расширения защищаемого металла. Изоляционные защитные покрытия можно разделить на два вида: неметаллические и металлические.

##### 1. Неметаллические защитные покрытия

Этот вид защитных покрытий наиболее распространен. К нему относятся разнообразные смазки, покрытие красками, лаками и эмалями, пластмассовые покрытия, покрытие различными резиноподобными материалами и др.

##### *Покрытие смазками и пастами*

Защитные смазки являются самым древним способом борьбы с коррозией. Они имеют ряд преимуществ: легко наносятся на поверхность защищаемых изделий, легко удаляются и являются недорогими. Обычно их используют для хранения металлических изделий. Образующийся слой смазки на поверхности изделия защищает металл от действия агрессивной среды, так как препятствует ее проникновению к поверхности металла. Смазки бывают как жидкие, так и пастообразные. Жидкие смазки получают на основе различных минеральных масел (машинного, трансформаторного, авиационного и др.), добавляя к ним в определенных количествах парафин, жирные кислоты, мыла и другие. Некоторые виды жидких смазок содержат в своем составе около десятка компонентов. Так, смазка под номером К-17 состоит из десяти компонентов. Пастообразные смазки получают из минерального воска, парафина, каучука, полиизобутилена, суспензируя их в растворителе типа уайт-спирит. Затем эту суспензию наносят на поверхность защищаемого изделия. Если в состав пасты ввести фунгицид, то такая паста предохраняет защищаемую поверхность от плесени.

##### *Лакокрасочные покрытия*

Лаки изготовляют из естественных смол или синтетических полимеров (пленкообразователей) и растворителя. Нанесенные на поверхность металла лаки после испарения растворителя образуют полимерный слой, который не пропускает к металлу окислитель, защищая его от коррозии, а также обладает и электроизоляционными свойствами.

Аналогичным коррозионной защитным свойством обладают и окрашенные поверхности. Краски бывают разные. Классической является мас-



ляная краска, состоящая из олифы и пигмента. Олифа представляет собой частично окисленное оливковое масло, а пигменты – оксиды металлов (железа, цинка, титана и др.). Олифа в тонком слое, нанесенном на поверхность металлокраски, окисляется кислородом воздуха и достаточно быстро твердеет, давая плотную защитную пленку.

#### *Покрытие полимерами*

Различные металлические конструкции, аппараты, изделия из металлов и сплавов предохраняют от коррозии путем нанесения на их поверхность слоя из термопластических полимеров (полиэтилена, полипропилена, фторопластов, полиамидов и др.).

При нанесении полимерных покрытий важным является наличие хорошей адгезии к покрываемому металлу. Как правило, полимерные покрытия очень стойкие к агрессивным средам и поэтому хорошо защищают металл от коррозии.

#### *Гуммирование*

Для защиты от коррозии трубопроводов, емкостей для хранения и перевозки химических препаратов, а также различных реакторов и аппаратов покрывают их резиновым или эбонитовым слоем. Нанесение таких покрытий производится путем облицовки поверхности изделий сырой резиновой смесью, которую прокатывают валиком, а затем вулканизируют.

## 2. Металлические покрытия

Существует много способов нанесения металлических покрытий. Горячий способ – металлические покрытия наносятся на изделие погружением его в расплавленный металл. Плакирование – термомеханический способ нанесения покрытий. Металлизация – способ распыления металлов на изделие. Гальваноластика – метод покрытия одного металла другим посредством электролиза и др.

Металлические покрытия бывают катодными и анодными. Если изделие покрывают металлом с более положительным потенциалом, чем потенциал металла изделия, то такое покрытие называется катодным. Примером катодного покрытия может служить луженая жесть – железный лист, покрытый слоем олова. В данном случае, если целостность покрытия нарушается, то будет корродировать железное изделие, так как его потенциал отрицательнее потенциала оловянного покрытия. Железная конструкция становится анодным участком и разрушается, а покрытие становится катодным участком, и на нем восстанавливается кислород или водород. Однако если изделие покрывают металлом с более отрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемой железной конструкции, то такое покрытие является анодным.

Примером анодного покрытия является оцинкованное железо. При разрушении целостности анодного покрытия конструкция защищена от коррозии. В данном случае покрытие, имеющее более отрицательный потенциал, чем потенциал металла, из которого сделана конструкция, является анодным участком и будет разрушаться в процессе электрохимической коррозии, а сама конструкция как катодный участок не меняет своих свойств, так как на нем восстанавливается кислород или водород в зависимости от условий среды.

Из рассмотренного вытекает следующий вывод: катодное покрытие должно быть сплошным и непроницаемым для агрессивной среды, к анодному покрытию предъявляются менее жесткие требования.

#### **4.5.2. Химические изменения поверхности металла**

Иногда применяется противокоррозионная защита, основанная на химическом изменении поверхности металла. Такая защита сводится к тому, что металл обрабатывают веществами, вступающими с ним в химическую реакцию. В результате обработки на поверхности металла образуется защитная пленка, препятствующая его коррозии. Чаще всего такой защитной пленкой является оксидная пленка, получаемая химическим оксидированием, воронением или электрохимическим анодированием.

Примером химического оксидирования является так называемое "воронение стали". Этот метод разработан Е.И. Забываемым и заключается в следующем. Очищенную и обезжиренную поверхность металлической детали помещают в емкость, содержащую раствор следующего состава:  $\text{NaNO}_3$  – 50,  $\text{NaNO}_2$  – 200,  $\text{NaOH}$  – 800 г/л, имеющий температуру 140 °С. Процесс образования пленки длится около часа. После этого изделие промывают в проточной воде и затем натирают маслом. В итоге получается очень прочное покрытие черного цвета.

При электрохимическом оксидировании используют окислительные процессы на аноде электролизера. Очищенные и обезжиренные изделия присоединяют к аноду электролизера и помещают в окисляющий электролит, содержащий ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Через короткое время металлическое изделие на аноде покрывается плотной оксидной пленкой. Например, при анодировании алюминия ванну заливают 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и процесс проводят в течение 20 мин при комнатных условиях, затем изделие погружают в 10%-ый раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и упрочняют пленку при температуре около 95 °С. Получается очень плотная защитная пленка.

В процессе анодирования можно окрасить изделие, если в электролитическую ванну добавить соответствующий краситель.

Защитная пленка на поверхности металла может быть получена пу-

тем обработки металлических изделий солями фосфорной кислоты. Этот метод называется фосфатированием. На поверхности металла образуется прочное, не растворимое в воде, обладающее противокоррозионной защитой фосфатное покрытие  $Fe_3(PO_4)_2$ .

Сущность электрозащиты заключается в том, что защищаемое сооружение присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока (рис. 4.6), а к аноду – металлический лом. В результате само сооружение, являясь катодом, защищено от коррозии. В данном случае будет корродировать (разрушаться) металлолом.



Рис. 4.6. Электрозащита от коррозии

#### 4.5.3. Протекторная защита

К защищаемой металлической конструкции прикрепляют пластины из более активного металла (рис. 4.7). Более активный металл, называемый в этом случае протектором, разрушается, а сама конструкция защищена, так как является катодом.

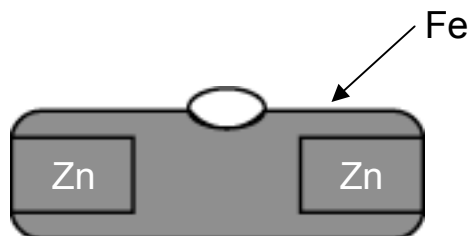


Рис. 4.7. Протекторная защита от коррозии

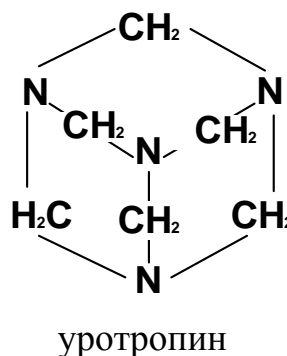
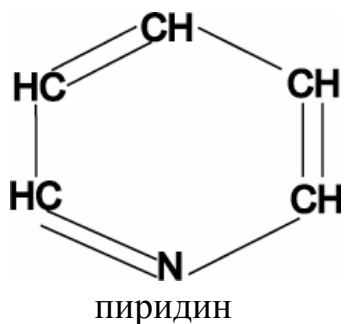
#### 4.5.4. Применение специальных коррозионных сплавов

Коррозионно-стойкие сплавы получают путем введения в данный металл (например железо) некоторых специальных добавок – легирующих компонентов. Такими легирующими добавками являются хром, никель, молибден, титан. В высоколегированных сталях на железо приходится только 61 %, а остальное – легирующие добавки (Cr – 24, Ni – 12, Mo – 2, Ti – 1 %). Такая сталь – коррозионно-стойкий материал практически во всех случаях.

#### 4.5.5. Применение ингибиторов

Ингибиторами являются такие соединения, которые значительно замедляют процесс коррозии. Ингибиторы адсорбируются на поверхности металла и тормозят протекание как анодного, так и катодного процессов.

Обычно ингибиторами коррозии являются соединения, содержащие атомы азота, например уротропин, пиридин.



#### Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается сущность коррозии?
2. Дать классификацию коррозионных процессов.
3. В чем сущность химической коррозии металлов?
4. Дать характеристику газовой высокотемпературной коррозии.
5. Написать формулу железной окалины.
6. В чем сущность электрохимической коррозии металлов?
7. Какие процессы протекают на анодных и катодных участках при электрохимической коррозии?
8. Изобразить процесс электрохимической коррозии чугуна.
9. Рассмотреть с точки зрения электрохимической теории случай атмосферной коррозии в результате различного доступа воздуха к поверхности металла.
10. В чем сущность и каков механизм почвенной электрокоррозии?
11. Какие существуют способы защиты металлов от коррозии?
12. Какие коррозионные процессы протекают при нарушении целостности катодных и анодных покрытий железных изделий?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закончилось знакомство с третьей частью учебного пособия "Общая и неорганическая химия", в котором содержатся четыре главы, посвященные окислительно-восстановительным и электрохимическим процессам. Начальные главы курса были изложены в недавно изданных первой и второй частях соответствующего пособия.

При написании данного учебного пособия авторы старались излагать материал в простой, насколько возможно для курса химии, и доходчивой форме на достаточно научном уровне.

Окислительно-восстановительные процессы всегда являются трудной темой для освоения студентами. При изложении этого материала приводится много примеров, которые, как надеются авторы, помогут студентам освоить тему на таком уровне, который позволит записать любую окислительно-восстановительную реакцию.

Для проверки усвоения материала в конце каждой главы приведены контрольные вопросы. Авторы рекомендуют студентам давать ответы на все вопросы. При возникновении затруднений при ответе на тот или иной вопрос необходимо еще раз вернуться к соответствующему параграфу и прочитать более внимательно, затем дать ответ на поставленный вопрос.

Планируется издание дополнительной части пособия, в которой будет изложен материал по химии элементов.

Авторы будут благодарны за все замечания и предложения по данному пособию и учтут их в дальнейшей работе.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2002. – 743 с. – ISBN 5-06-003363-5.
2. *Коровин, Н. В.* Общая химия : учеб. для техн. напр. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 1998. – 559 с. – ISBN 5-06-003471-2.
3. *Лучинский, Г. П.* Курс химии: учеб. для инженерно-техн. вузов / Г. П. Лучинский. – М. : Высш. шк., 1985. – 416 с.
4. *Кудрявцев, А. А.* Составление химических уравнений: учеб. пособие для высш. техн. учеб. заведений / А. А. Кудрявцев. – М. : Высш. шк., 1991. – 320 с.
5. *Кнорре, Д. Г.* Физическая химия : учеб. пособие для вузов / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М. : Высш. шк., 1981. – 328 с.
6. *Суворов, А. В.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб. : Химия, 1995. – 624 с. – ISBN 5-7245-1018-9.
7. *Павлов, Н. Н.* Теоретические основы общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Павлов. – М. : Высш. шк., 1978. – 304 с.
8. *Глазов, В. М.* Основы физической химии : учеб. пособие для вузов / В. М. Глазов. – М. : Высш. шк., 1981. – 456 с.
9. *Малахов, А. И.* Коррозия и основы гальваностегии / А. И. Малахов, К. М. Тютина, Т. Б. Цупак. – М. : Химия, 1987. – 208 с.
10. *Общая химия : учебник / под ред. Е. М. Соколовской и Л. С. Гузея.* – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 640 с.
11. *Угай, Я. А.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 2002. – 528 с. – ISBN 5-06-003751-7.
12. *Орлин, Н. А.* Общая и неорганическая химия : практикум для студентов хим.-технолог. и эколог. специальностей / Н. А. Орлин, В. А. Кузурман; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1998. – 76 с. – ISBN 5-89368-361-7.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....	4
1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций .....	4
1.2. Важнейшие восстановители и окислители.....	6
1.3. Методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций .....	8
1.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	12
1.5. Влияние различных факторов на характер окислительно-восстановительных реакций .....	13
1.5.1. Влияние среды на изменение степени окисления окислителей и восстановителей .....	13
1.5.2. Влияние концентрации вещества-окислителя и активности восстановителя на интервал изменения степени окисления.....	15
1.6. Направление окислительно-восстановительных реакций .....	17
1.6.1. Понятие об окислительно-восстановительном потенциале .....	17
1.6.2. Определение ЭДС окислительно-восстановительной реакции .....	20
1.7. Окислительно-восстановительные эквиваленты.....	22
1.8. Константа равновесия и оценка полноты окислительно-восстановительных реакций .....	26
1.9. Особенности проявления окислительно-восстановительных свойств отдельными химическими реагентами.....	28
Вопросы для самоконтроля.....	30
Глава 2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....	31
2.1. Возникновение скачка потенциалов на границе раздела металл – раствор .....	31
2.2. Водородный электрод. Определение стандартных электродных потенциалов.....	32
2.3. Формула Нернста и ее применение для расчета равновесных потенциалов .....	35
2.4. Основы теории гальванических элементов .....	37
2.5. Аккумуляторы электрической энергии .....	41
2.5.1. Свинцовый (кислотный) аккумулятор .....	42
2.5.2. Железоникелевый (щелочной) аккумулятор .....	43
Вопросы для самоконтроля.....	44
	79

Глава 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	45
3.1. Сущность электролиза.....	45
3.2. Порядок разряда ионов на катоде и аноде.....	47
3.3. Примеры электролиза водных растворов и расплавов на инертных электродах и с использованием раствори- мых анодов .....	49
3.3.1. Электролиз водных растворов на инертных электродах .....	49
3.3.2. Электролиз расплавов .....	51
3.3.3. Электролиз с использованием растворимых анодов .....	51
3.3.4. Нанесение металлических покрытий.....	53
3.3.5. Получение рельефного изображения.....	53
3.4. Законы электролиза .....	54
3.4.1. Первый закон Фарадея .....	54
3.4.2. Второй закон Фарадея .....	54
Вопросы для самоконтроля.....	57
Глава 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ .....	58
4.1. Общие сведения .....	58
4.2. Характеристика химической коррозии.....	60
4.2.1. Коррозия в растворах неэлектролитов .....	60
4.2.2. Газовая высокотемпературная коррозия.....	61
4.3. Электрохимическая коррозия .....	64
4.3.1. Атмосферная коррозия.....	68
4.3.2. Коррозия в среде электролита.....	69
4.3.3. Почвенная коррозия .....	69
4.3.4. Электрокоррозия.....	69
4.4. Факторы, влияющие на интенсивность коррозии .....	70
4.5. Способы защиты металлов от коррозии .....	71
4.5.1. Защитные покрытия .....	72
4.5.2. Химические изменения поверхности металла.....	74
4.5.3. Протекторная защита .....	75
4.5.4. Применение специальных коррозионных сплавов .....	75
4.5.5. Применение ингибиторов .....	76
Вопросы для самоконтроля.....	76
Заключение .....	77
Библиографический список.....	78



Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович  
КУЗУРМАН Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 3

Редактор Р.С. Кузина  
Корректор В.В. Гурова  
Компьютерная верстка Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 23.09.05.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 4,75. Тираж 495 экз.

Заказ №

Издательство

Владимирского государственного университета  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.