



Составитель **В.С.Аксенов**, О.В.Бурыкина, В.С.Мальцева,  
Е.А.Фатьянова, И.В.Савенкова, Н.В. Кувардин

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Ф.Ф. Ниязи*

**Скорость химических реакций:** Методические указания к лабораторной работе по дисциплинам "Химия" и "Общая и неорганическая химия" / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. **В.С.Аксенов,** О.В. Бурыкина, В.С.Мальцева, Е.А.Фатьянова, И.В.Савенкова, Н.В. Кувардин Курск, 2013. 24 с.: ил. 2, табл. 2. Библиогр.:с.24

Излагаются методические материалы по изучению темы "Скорость химических реакций", расчету скоростей в химических реакциях и выполнению лабораторной работы.

Предназначены для студентов всех специальностей, изучающих дисциплины «Химия» и «Общая и неорганическая химия»

Текст печатается в авторской редакции

ИД № 06430 от 10.12.01.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.-изд.л. Тираж 50 экз. Заказ. Бесплатно

Юго-Западный государственный университет

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	4
Контрольные вопросы	5
1. Скорость химических реакций	6
2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов	7
3. Скорость гетерогенных химических реакций	8
4. Зависимость скорости реакций от давления в системе	10
5. Зависимость константы скорости реакции от температуры	11
Лабораторная работа	12
Индивидуальные задания	16
Библиографический список	23

## **ВВЕДЕНИЕ**

Методические указания предназначены для студентов 1 курса, изучающих дисциплины «Химия» и «Общая и неорганическая химия»

Цель методических указаний - ознакомить студентов с основными понятиями химической кинетики. Показаны основные величины, с помощью которых можно управлять скоростью химического процесса. Методические указания помогут студентам проводить расчеты, связанные с кинетическими характеристиками химического процесса.

Материал обучающей программы разбит на 5 разделов, приведен разбор типовых примеров, описание лабораторной работы, варианты индивидуальных заданий.

Данные методические указания могут быть использованы в лабораторном практикуме, индивидуальной, аудиторной самостоятельной работе студентов, а так же в качестве пособия для внеаудиторной подготовки.

### Контрольные вопросы по теме

1. Что такое скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется?
2. Что такое истинная и средняя скорость реакции?
3. Что такое кинетическое уравнение реакции (закон действующих масс)?
4. Как записывается кинетическое уравнение для гомогенной реакции?
5. Каковы особенности гетерогенных реакций?
6. Что такое кинетический, диффузионный и смешанный контроль в гетерогенных реакциях?
7. Какие существуют формы записи для кинетических уравнений гетерогенных реакций?
8. Что такое константа скорости реакции? Какие условия проведения реакции влияют, а какие не влияют на величину константы скорости?
9. Как рассчитать изменение скорости реакции при повышении (понижении) концентрации газообразного или растворенного вещества?
10. Когда влияет давление на скорость химической реакции?
11. Как рассчитать изменение скорости реакции при повышении (понижении) давления в системе?
12. Как влияет температура на скорость химической реакции? Приведите уравнение Вант-Гоффа.
13. Что такое температурный коэффициент реакции?
14. Что такое катализ? На какие параметры процесса действует катализатор?

## 1. Скорость химических реакций.

Кинетика — учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Одним из основных понятий в химической кинетике является скорость реакции.

*Скоростью химической реакции  $V$  называют изменение количества реагирующего вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.*



**Рис.1. Изменение концентраций реагентов в ходе реакции**

В гомогенной системе реакционным пространством служит объем сосуда, в котором протекает взаимодействие, а количество вещества в единице объема называется *концентрация  $C$*  и выражается в *моль/л*.

Поэтому в случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, *скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации какого-либо из реа-*

*гирующих веществ за единицу времени.*

Обычно время  $\tau$  выражается в сек, поэтому размерность скорости реакции как правило, *моль/л·сек*. При химическом взаимодействии концентрация каждого из исходных веществ уменьшается во времени ( $C_2 < C_1, \Delta C < 0$ ), а концентрация каждого из продуктов реакции возрастает ( $C_2 > C_1, \Delta C > 0$ ). Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции во времени приведено на рис.1. В химической кинетике различают среднюю и истинную (или мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость  $v$  равна отношению  $\Delta C / \Delta \tau$  ( $\Delta C = C_2 - C_1, \Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ ). Чтобы величина скорости была всегда положительной, перед дробью ставят знаки "±".

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Истинная скорость химической реакции  $V_{\text{ист}}$  определяется пределом, к которому стремится отношение  $\Delta C / \Delta \tau$  при  $\tau \rightarrow 0$ , т.е. производной концентрации по времени:

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

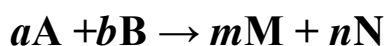
## 2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Необходимым условием для осуществления акта химического взаимодействия между молекулами должно быть их столкновение. Столкновение молекул в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходят тем чаще, чем больше этих молекул. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. По мере уменьшения концентрации исходных веществ во времени (рис.1, кривая 1) скорость реакции падает.

Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *законом действующих масс*, который в современной формулировке выглядит так:

*при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для реакции



математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$V = kC_A^a \cdot C_B^b \quad (1)$$

где  $V$  — скорость реакции;  $C_A$  и  $C_B$  — концентрации реагентов  $A$  и  $B$ ;  $a, b$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $k$  — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции. Размерность константы скорости определяется величинами стехиометрических коэффициентов  $a$  и  $b$  и остается такой, чтобы скорость  $V$  имела размерность *моль/л·сек*. Если нет точных данных, размерность  $k$  принимают  $\text{сек}^{-1}$ . При  $C_A = C_B = 1 \text{ моль/л}$   $k$  численно равна  $V$ . Выражение (1) называют также *кинетическим уравнением реакции*.

*Константа скорости* химической реакции  $k$  определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

**Пример 1.** В реакционный сосуд объемом 2 л помещены 0,06 моль вещества  $A$  и 0,02 моль вещества  $B$ . При определенной температуре протекает реакция  $A + 2B = AB_2$ . Найти значение константы ско-

рости реакции при этой температуре, если при заданных концентрациях веществ А и В скорость реакции равна  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·сек).

*Решение:* Зная количества реагирующих веществ и объем системы, найдем молярные концентрации реагентов:

$$C_A = 0,06/2 = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad C_B = 0,02/2 = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Запишем выражение кинетического уравнения, связывающего скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ:

$$V = k C_A \cdot C_B^2$$

$$\text{Отсюда: } k = \frac{V}{C_A \cdot C_B^2} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-2} (10^{-2})^2} = 0,2 \text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$$

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах. Сложные реакции могут быть совокупностью параллельно или последовательно протекающих процессов. Закон действующих масс справедлив для каждой отдельной стадии реакции, но не для всего взаимодействия в целом. Та стадия процесса, скорость которой минимальна, лимитирует скорость реакции в общем. Поэтому математическое выражение закона действующих масс, записанное для самой медленной (лимитирующей) стадии процесса, приложимо одновременно и ко всей реакции в целом.

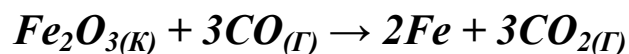
Если в реакции участвуют два или более веществ, то скорость реакции может зависеть от концентрации только одного из них, участвующего в самой медленной стадии процесса и не зависеть от концентрации других.

### 3. Скорость гетерогенных химических реакций.

Многие химические процессы, имеющие большое значение в технике, относятся к числу гетерогенных реакций. Один или несколько компонентов процесса находятся в конденсированной, обычно твердой фазе. Концентрации твердых веществ не записываются в кинетическое уравнение (закон действующих масс). Условно эти концентрации принимают постоянными и равными 1. Это *первая* особенность гетерогенных реакций. Они идут на поверхности раздела фаз, которая и является их реакционным пространством. Поэтому *второй* особенностью кинетики этих реакций является влияние пло-



щади реакционной поверхности на скорость реакции. Так для реакции:



кинетическое уравнение может быть записано в виде:  $V = k \cdot C_{CO}^3 \cdot S$ , где  $C_{CO}$  — молярная концентрация монооксида углерода  $CO_{(Г)}$ , единственного газообразного компонента в реагирующих исходных веществах,  $S$  — площадь поверхности, на которой идет реакция. Твердое вещество  $Fe_2O_{3(K)}$  в кинетическое уравнение не записывается. Скорости гетерогенных химических реакций имеют размерность *моль/л·сек·м<sup>2</sup>*

Однако в большинстве случаев площадь реакционной поверхности практически невозможно измерить и она непосредственно не фигурирует в кинетическом уравнении (законе действующих масс). Она "запрятывается" в константу скорости  $k$  и это учитывается в размерности константы скорости.

**Пример 2.** Для реакции:  $Si_{(ТВ)} + 2H_2O_{(Г)} \rightarrow SiO_{2(ТВ)} + 2H_{2(Г)}$  напишите выражение для кинетического уравнения.

**Решение:** Данная реакция гетерогенная, протекает на границе раздела фаз. Из реагирующих веществ вода участвует в реакции в газообразной форме, перед ней коэффициент в уравнении равен 2 (... +  $2H_2O_{(Г)}$ ). Кремний ( $Si_{(ТВ)}$ ) — твердое вещество, поэтому его концентрацию не учитываем в кинетическом уравнении. Следовательно, кинетическое уравнение (закон действующих масс) для данной реакции может иметь вид:  $V = k \cdot C_{H_2O}^2$ . Размерность константы скорости в этом случае *л/моль·сек·м<sup>2</sup>*.

В процессе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции  $C_S$  по сравнению с его концентрацией в объеме  $C_V$  из-за расхода реагента. Поэтому *скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагентов в зону химической реакции,*

что является *третьей* особенностью этих реакций.

Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом *диффузионным слоем*. Перенос вещества здесь происходит в основном за счет диффузии.

Если скорость диффузии много больше скорости реакции ( $V_d \gg V$ ), то реагенты без проблем подаются в реакционное пространство, к поверхности, все законы влияния концентрации на скорость, описанные выше, соблюдаются. Для таких случаев есть выражение «*кинетический контроль реакции*». Если скорости химической реакции и диффузии сопоставимы, имеет место *смешанный контроль*. И, наконец, когда скорость диффузии много меньше скорости реакции ( $V_d \ll V$ ) то говорят о диффузионном контроле реакции.

В этом случае может наблюдаться нулевой порядок реакции по всем реагентам. Это значит, что в координатах  $V - C$  скорость не зависит от концентраций реагентов, а зависит от скорости диффузии, величины поверхности и температуры, которые не входят в кинетическое уравнение. Такое явление может иметь место при реакции на твердой поверхности в жидких средах с высокой вязкостью. Однако большинство гетерогенных реакций имеет порядок, отличающийся от нулевого, нередко дробный. На рис. 2 приведены графические формы возможных зависимостей скорости реакции от концентраций реагентов.

#### 4. Зависимость скорости реакций от давления в системе.

В тех случаях, когда среди реагирующих веществ имеются газы, скорость реакций зависит от давления в системе. При повышении давления пропорционально возрастает число молекул газа в единице объема, что эквивалентно повышению концентрации данного газа.

**Пример 3.** Как изменится скорость реакции  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$  при уменьшении объема замкнутой системы в два раза при постоянной температуре?

**Решение.** Уменьшение объема в замкнутой системе эквивалентно пропорциональному увеличению давления, так как, согласно закону Менделеева-Клайперона  $PW = \nu RT$ . (Здесь  $W$  — объем системы.)

Кинетическое уравнение данной реакции имеет вид:  $V = kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2}$ .

При уменьшении объема системы в два раза и связанным с этим повышением давления в два раза концентрации реагирующих веществ тоже повышаются в два раза:  $C'_{NO} = 2C_{NO}$        $C'_{O_2} = 2C_{O_2}$

Новая скорость реакции:

$$V' = kC'_{\text{NO}}^2 \cdot C'_{\text{O}_2} = k(2C_{\text{NO}})^2 \cdot (2C_{\text{O}_2}) = 8kC_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = 8V$$

Вывод. При уменьшении объема замкнутой системы в два раза при постоянной температуре скорость данной реакции повышается в 8 раз.

### 5. Зависимость константы скорости реакции от температуры.

Большинство реакций ускоряется при нагревании. Температура действует непосредственно на константу скорости  $k$ . Пусть  $V_1$  — скорость реакции при температуре  $T_1$ , а  $V_2$  — скорость этой же реакции при температуре  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ). В таком случае имеет место эмпирическое правило Вант-Гоффа.

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $\gamma$  — температурный коэффициент, показывающий во сколько раз повысится скорость реакции при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$ . Для большинства реакций при температурах, близких к комнатной,  $\gamma$  составляет величину 2-4.

Уравнение Вант-Гоффа широко используется, однако следует помнить, что оно эмпирическое приближительное, его можно применять только для ориентировочных расчетов.

**Пример 4.** При  $100^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 20 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma = 3,5$ , рассчитайте, через какое время закончится реакция при  $60^\circ\text{C}$

*Решение.* Скорость реакции, как и скорость всякого процесса, обратно пропорциональна времени проведения процесса. Следовательно,  $V_2/V_1 = \tau_1/\tau_2$ . Пусть  $T_1$ ,  $V_1$  и  $\tau_1$  — параметры медленного (низкотемпературного) процесса, а  $T_2$ ,  $V_2$  и  $\tau_2$  — параметры высокотемпературного процесса. Подставляем имеющиеся данные в уравнение Вант-Гоффа:

$$V_2/V_1 = 3,5^{(100 - 60)/10} = (3,5)^4 = 150. \text{ Так как } V_2/V_1 = \tau_1/\tau_2 = 150, \\ \tau_1/\tau_2 = \tau_1/20 \quad \tau_1 = 150 \cdot 20 = 3000 \text{ мин} = 50 \text{ часов.}$$

Одним из методов ускорения химической реакции является *катализ*, который осуществляется при помощи веществ (катализаторов), увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в результате ее протекания. Как и при повышении температуры, при введении ка-

тализатора повышается *константа скорости реакции*. Механизм действия катализатора сводится к уменьшению величины энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между средней энергией активных молекул (активного комплекса) и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом резко повышается

### Лабораторная работа

#### **Опыт 1.** Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.

Приготовьте прибор для измерения объема выделяющегося газа, который используется при определении эквивалента неизвестного металла методом вытеснения водорода. Заполните пробирку на 1/3 1 М уксусной кислотой. Опустите в пробирку 2 кусочка цинка и рассчитайте среднюю скорость выделения водорода, измерив объём газа, выделившегося за 5 минут.

По окончании опыта вылейте уксусную кислоту из пробирки, промойте цинк и высушите его фильтровальной бумагой. Проведите аналогичный опыт, налив в пробирку 1 М раствор соляной кислоты. Рассчитайте среднюю скорость реакции в этом случае.

Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка с уксусной и соляной кислотами. Чем объяснить различную скорость выделения водорода в первом и во втором случаях?

#### **Опыт 2.** Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:  $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O + S \downarrow$

Признаком реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

Приготовьте три склянки с пипетками, заполненные: первая — 1 н. раствором  $H_2SO_4$ , вторая — 0,05 н. раствором  $Na_2S_2O_3$ , третья — водой. Приготовьте лист белой бумаги, с нанесенной на него жирной черной линией.

В пробирку, не содержащую на дне воды (вытряхнуть!), добавьте 4 капли тиосульфата натрия, 8 капель воды и, заметив время, 1 каплю

серной кислоты. Каплю серной кислоты добавлять так, чтобы она не стекала по стенке, а падала прямо в раствор.

Зафиксируйте время помутнения раствора, при котором сквозь раствор не будет видна черная линия. Повторите опыт, добиваясь единообразной степени помутнения. После каждого опыта сразу же промойте пробирку, так как адсорбирующаяся на стенках сера потом очень трудно отмывается.

Проделайте второй опыт, взяв 8 капель тиосульфата натрия, 4 капли воды и одну — серной кислоты, а затем третий опыт, взяв 12 капель тиосульфата натрия и одну каплю серной кислоты. Результаты опытов внесите в таблицу 1.

Таблица 1

## Зависимость скорости реакции от концентрации

№ опы та	Объем, капли <sup>*)</sup>		Относит. концентр., $C_{\text{отн}}$	Время до по- мутн., $\tau$ , с	Относительная скорость реакции	
	$Na_2S_2O_3$	$H_2O$			$V_{\text{теор}}$	$V_{\text{практ}}$
1	4	8	1		1	1
2	8	4	2		2	
3	12	—	3		3	

<sup>\*)</sup> Объем серной кислоты везде 1 кап, общий объем — 13 кап.

Рассчитайте  $V_{\text{практ}}$  для второго и третьего случаев, учитывая, что скорость реакции и время протекания реакции до помутнения раствора обратно пропорциональны. Следовательно:

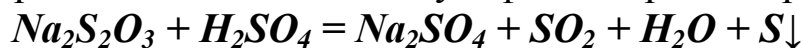
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1},$$

где  $V_1$  — скорость реакции в первом случае ( $V_1 = 1$ );  $V_2$  — скорость реакции во втором ( $V_3$  — в третьем) случае;  $\tau_1$  — время протекания реакции до помутнения раствора в первом случае,  $\tau_2$  — время протекания реакции до помутнения раствора во втором ( $\tau_3$  — третьем) случае.

На миллиметровой бумаге постройте кривую зависимости  $V_{\text{теор}}$  от концентрации  $Na_2S_2O_3$  (в относительных единицах). Масштаб: 2 см на единицу изменения концентрации и скорости. На этом же графике отметьте точками (не соединяя!) значения  $V_{\text{практ}}$ , полученные при вычислениях. Напишите уравнение реакции и сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации  $Na_2S_2O_3$  при данных условиях.

**Опыт 3. Зависимость скорости реакции от температуры.**

Зависимость скорости реакции от температуры изучают, как и в опыте 2, на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



По правилу Вант-Гоффа:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

получаем, что при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличится в  $\gamma$  раз, на  $20^\circ\text{C}$  — в  $\gamma^2$  раз, на  $30^\circ\text{C}$  — в  $\gamma^3$  раз и т.д.

Целью работы является изучение зависимости скорости реакции от температуры и оценка величины  $\gamma$  для данной реакции.

Для этого, кроме реактивов, перечисленных в опыте 2, потребуется термометр, источник горячей воды и два химических стакана, один из которых будет использоваться в качестве термостата, а второй — для доливания горячей или холодной воды в процессе регулирования температуры.

Проделайте первый опыт, как описано в предыдущей работе, или используйте его результаты, если он уже сделан. Проделайте второй опыт, взяв вновь 4 капли тиосульфата натрия, 8 капель воды и одну — серной кислоты, однако пробирку при этом поместите в термостат — стакан с водой, температура которой на  $10^\circ\text{C}$  превышает комнатную, а затем третий опыт, с теми же количествами реагентов, но в термостате, температура которого на  $20^\circ\text{C}$  превышает комнатную. Результаты опытов внесите в таблицу 2.

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от температуры

№ опыта *)	Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Время до помутнения $\tau$ , с	Относительная скорость реакции $V_{\text{практ}}$
1	(комнатная)		1
2	(комн.+ $10^\circ\text{C}$ )		
3	(комн.+ $20^\circ\text{C}$ )		

\*) Объём тиосульфата натрия 4 кап, воды 8 кап, серной кислоты 1 кап, общий объём — 13 кап.

Рассчитайте  $V_{\text{практ}}$  для второго и третьего случаев, как описано в предыдущем опыте. Три раза рассчитайте по уравнению Вант-Гоффа

величину  $\gamma$ :  $\gamma_1$  — из результатов 1-го и 2-го опытов,  $\gamma_2$  — из результатов 2-го и 3-го опытов,  $\gamma_3$  — из результатов 1-го и 3-го опытов.

Вычислите среднюю величину  $\gamma$ , и сопоставьте ее с экспериментально найденной для этой реакции величиной  $\gamma = 1,8$ .

**Опыт 4. Влияние поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе.**

Влияние поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе изучается на примере реакции карбоната кальция с соляной кислотой.

Приготовьте два небольших приблизительно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите пестиком на листе бумаги и пересыпьте в коническую пробирку, второй поместите в другую пробирку. В обе пробирки одновременно добавьте по 15-20 капель 20%-ной соляной кислоты.

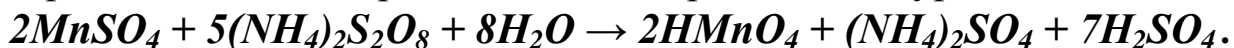
Напишите уравнение реакции. Отметьте наблюдаемые явления и объясните их.

**Опыт 5. Гомогенный катализ.**

Гомогенный катализ изучается на примере каталитического ускорения реакции окисления. Окисление соединений марганца (II) до марганца (VII) в растворе легко наблюдать, так как ион  $Mn^{2+}$  практически бесцветный, а ион  $MnO_4^-$  окрашен в фиолетово-красный цвет.

Внесите в две пробирки по 3-4 капли сульфата  $MnSO_4$  или нитрата  $Mn(NO_3)_2$  марганца (но не  $MnCl_2$ , так как ионы хлора мешают проведению реакции) и подкислите таким же объемом 2 н. раствора азотной кислоты. В одну из пробирок добавьте одну каплю раствора нитрата серебра  $AgNO_3$  и в обе пробирки по одному микрошпателью пероксодисульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ .

Поместите обе пробирки в водяную баню. В какой пробирке быстрее изменилась окраска? Реакция протекала по уравнению:



Азотная кислота в реакции не расходовалась, а добавлялась для создания определенной кислотности среды в начале реакции. В качестве промежуточных быстро протекающих процессов происходило восстановление ионов серебра марганцем (II) и обратное окисление серебра пероксодисульфатом аммония. Какой ион является катализатором в данном процессе?

**Опыт 6. Гетерогенный катализ.** Гетерогенный катализ изучается на примере каталитического ускорения реакции разложения пероксида водорода диоксидами свинца или марганца.

Налейте в пробирку 5-8 капель 30%-ного (по массе) раствора пероксида водорода  $H_2O_2$ . С помощью тлеющей лучины убедитесь в отсутствии кислорода. Внесите в раствор на кончике микрошпателя диоксид свинца  $PbO_2$  или диоксид марганца  $MnO_2$  и наблюдайте выделение газа. Напишите уравнение разложения пероксида водорода.

### Индивидуальные задания

**Вариант 1.(А) 1.** В реакции  $A + B \rightarrow AB$  при  $C_A = 0,05$  моль/л и  $C_B = 0,01$  моль/л, при этой температуре скорость  $V = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек). Найти константу скорости  $k$ .

2. Для реакции:  $2Al_{(ТВ)} + 3H_2O_{(Г)} \rightarrow Al_2O_{3(ТВ)} + 6H_2_{(Г)}$  записать выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(Г)} + O_{2(Г)} \rightarrow 2NO_{2(Г)}$ , если увеличить давление в системе в 3 раза?

4. Две реакции идут при  $25^\circ C$  с одинаковой скоростью. У первой реакции температурный коэффициент  $\gamma = 2,0$ , у второй 2,5. Как относятся скорости этих реакций при  $95^\circ C$ ?

**Вариант 2.(Б) 1.** В реакции  $A + B \rightarrow AB$  при  $C_A = 0,025$  моль/л и  $C_B = 0,02$  моль/л, скорость при этой температуре  $V = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек). Найти константу скорости  $k$ .

2. Для реакции:  $TiO_{2(ТВ)} + 2H_2_{(Г)} \rightarrow Ti_{(ТВ)} + 2H_2O_{(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции:  $2A_{(Г)} + B_{ТВ} + D_{(Г)} \rightarrow 2E$  при повышении давления в системе в 3 раза при постоянной температуре?

4. При  $150^\circ C$  реакция идет 16 мин. Принимая температурный коэффициент реакции  $\gamma = 2,5$ , рассчитать, через какое время закончится эта реакция при  $200^\circ C$ .

**Вариант 3.(В) 1.** В системе объемом 2 л содержится 0,1 моль вещества А и 0,3 моль вещества В. Найти значение константы скорости реакции  $A + B \rightarrow AB$ , если при заданной температуре и приведенных концентрациях веществ А и В скорость реакции равна  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек).



2. Для реакции:  $2Fe_{(ТВ)} + 3H_2O_{(Г)} \rightarrow Fe_2O_{3(ТВ)} + 3H_{2(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(Г)} + O_{2(Г)} \rightarrow 2NO_{2(Г)}$ , если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 3 раза?
4. Чему равен температурный коэффициент  $\gamma$ , если при увеличении температуры на  $30^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

**Вариант 4.(Г) 1.** В системе объемом 5 л содержится 0,2 моль вещества А и 0,5 моль вещества В. Найти значение константы скорости реакции  $A + B \rightarrow AB$ , если при заданной температуре и приведенных концентрациях веществ А и В скорость реакции равна  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·сек).

2. Для реакции:  $Fe_2O_{3(ТВ)} + 3CO_{(Г)} \rightarrow 2Fe_{(ТВ)} + 3CO_{2(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(Г)} + O_{2(Г)} \rightarrow 2NO_{2(Г)}$ , если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 2 раза?
4. Чему равен температурный коэффициент  $\gamma$ , если при понижении температуры на  $30^\circ\text{C}$  скорость реакции падает в 15,6 раза?

**Вариант 5.(Д) 1.** Дана реакция:  $A + 2B \rightarrow AB_2$ . Начальные концентрации:  $[A]_0 = 0,03$  моль/л,  $[B]_0 = 0,05$  моль/л. Найти начальную скорость реакции, если константа скорости при заданной температуре и условиях равна  $0,4 \text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$ .

2. Для реакции:  $2C_{(ТВ)} + O_{2(Г)} \rightarrow 2CO_{(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $2SO_{2(Г)} + O_{2(Г)} \rightarrow 2SO_3$ , если объём замкнутой системы при  $T_{\text{конст}}$  уменьшить в 3 раза?
4. При  $150^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 16 мин. При температурным коэффициенте скорости реакции равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при  $80^\circ\text{C}$ .

**Вариант 6.(Е) 1.** Реакция между веществами А и В выражается уравнением  $A + 2B \rightarrow AB_2$ . Начальные концентрации составляют:  $[A]_0 = 0,03$  моль/л,  $[B]_0 = 0,05$  моль/л. Константа скорости при заданной температуре и условиях равна  $0,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$ . Найти скорость реакции через некоторое время, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,01 моль/л.

2. Для реакции:  $TiO_{2(TB)} + 2H_{2(Г)} \rightarrow Ti_{(TB)} + 2H_2O_{(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $2CO_{(Г)} + O_{2(Г)} \rightarrow 2CO_{2(Г)}$ , если при постоянной температуре давление повысить в два раза?
4. Как изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если температурный коэффициент  $\gamma = 2$ ?

**Вариант 7.(Ж) 1.** В системе объемом 3 л вещества **A** и **B** реагируют по уравнению:  $A + 2B \rightarrow AB_2$ . Вещества **A** содержится в системе 0,03 моль, вещества **B** 0,06 моль. Константа скорости при заданной температуре и условиях равна  $0,4\text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$ . Найти начальную скорость реакции.

2. Для реакции:  $SiO_{2(TB)} + 2CO_{(Г)} \rightarrow Si_{(TB)} + 2CO_{2(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $H_{2(Г)} + Cl_{2(Г)} \rightarrow 2HCl_{(Г)}$ , если давление фазе при постоянной температуре повысить в два раза?
4. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости  $\gamma = 3$ ?

**Вариант 8.(З) 1.** Реакция между веществами **A** и **B** выражается уравнением  $A + 2B \rightarrow AB_2$ . Объем системы 3 л. Вещества **A** содержится в системе 0,06 моль, вещества **B** 0,09 моль. Константа скорости при заданной температуре равна  $0,5\text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$ . Найти начальную скорость реакции.

2. Для реакции:  $2Al_{(TB)} + 3Cl_{2(Г)} \rightarrow 2AlCl_3$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $NH_{3(Г)} + HCl_{(Г)} \rightarrow NH_4Cl$ , если при постоянной температуре давление повысить в два раза?
4. Как изменится скорость химической реакции при повышении температуры на  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если температурный коэффициент  $\gamma = 3,2$ ?

**Вариант 9(И) 1.** В системе объемом 3 л протекает реакция:  $A + 2B \rightarrow AB_2$ . Вещества **A** содержится в системе 0,03 моль, вещества **B** 0,06 моль. Найти константу скорости реакции при заданной температуре и условиях, если начальная скорость реакции составляет  $4 \cdot 10^{-7}\text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{сек})$ .

2. Для реакции:  $Ti_{(TB)} + 2Cl_{2(Г)} \rightarrow TiCl_{4(TB)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Во сколько раз надо увеличить давление, чтобы скорость образования  $NO_2$  по реакции  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_2$ , возросла в 1000 раз?
4. При повышении температуры на  $50^0$  скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить температурный коэффициент скорости.

**Вариант 10(К).** 1. Реакция между веществами **A** и **B** выражается уравнением  $A + 2B \rightarrow C$ . Начальные концентрации составляют  $[A]_0 = 0,03$  моль/л,  $[B]_0 = 0,05$  моль/л. Найти константу скорости реакции при заданной температуре, если начальная скорость реакции  $V_0 = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек)

2. Во сколько раз следует увеличить концентрацию кислорода в системе  $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2H_2O$ , чтобы при уменьшении концентрации водорода в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?
3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow 2NOCl$ , если при постоянной температуре объем системы повысить в два раза ?
4. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на  $20^0C$ , если температурный коэффициент реакции равен 2,2?

**Вариант 11. (Л)**1. Реакция между веществами **A** и **B** выражается уравнением  $A + 2B \rightarrow C$ . Начальные концентрации:  $[A]_0 = 0,04$  моль/л,  $[B]_0 = 0,05$  моль/л. Константа скорости реакции при заданной температуре равна  $0,4$  л<sup>2</sup>/(моль)<sup>2</sup>·сек. Найти скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества **A** уменьшится на  $0,01$  моль/л.

2. Для реакции:  $2Al_{(ТВ)} + 3H_2O_{(г)} \rightarrow Al_2O_{3(ТВ)} + 6H_{2(г)}$  напишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow 2NOCl$ , если при постоянной температуре объем системы уменьшить в два раза?
4. При  $150^0C$  реакция заканчивается в 16 мин. Температурный коэффициент  $\gamma = 2,2$ . Как скоро закончится эта реакция при  $80^0C$

**Вариант 12 (М).** 1. Реакция  $A + 2B \rightarrow C$  протекает при постоянной температуре. Начальные концентрации:  $[A]_0 = 0,03$  моль/л,  $[B]_0 = 0,05$  моль/л. Скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества **A** уменьшилась на  $0,01$  моль/л., составила  $7,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·сек). Найти константу скорости реакции при данной температуре.

2. Для реакции:  $Fe_{(ТВ)} + H_2O_{(г)} \rightarrow FeO_{(ТВ)} + H_{2(г)}$  напишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_2$ , если объем системы при постоянной температуре уменьшить в 3 раза?

4. При  $50^{\circ}C$  реакция заканчивается в 2ч. 15 мин. Температурный коэффициент  $\gamma = 3,0$ . Как скоро закончится эта реакция при  $100^{\circ}C$ .

**Вариант 13.(Н) 1.** Реакция  $A + B \rightarrow AB$  протекает при постоянной температуре.  $C_A = 0,04$  моль/л и  $C_B = 0,02$  моль/л, скорость реакции  $V = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек). Найти константу скорости  $k$ . при данной температуре.

2. Для реакции:  $Ti_{(ТВ)} + 2H_2O_{(г)} \rightarrow TiO_{2(ТВ)} + 4H_{2(г)}$  записать выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$ , если при постоянной температуре увеличить давление в системе в 4 раза?

4. У двух реакций при  $25^{\circ}C$   $V_1 = V_2$ . Температурный коэффициент  $\gamma_1 = 2,0$ , а  $\gamma_2 = 2,5$ . Найти отношение  $V_2 / V_1$  при  $85^{\circ}C$ .

**Вариант 14.(О) 1.** Реакция  $A + 2B \rightarrow AB_2$  протекает при постоянной температуре.  $C_A = 0,02$  моль/л и  $C_B = 0,01$  моль/л, скорость  $V = 5 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·сек). Найти константу скорости  $k$ . при этой температуре.

2. Для реакции:  $TiO_{2(ТВ)} + 2H_{2(г)} \rightarrow Ti_{(ТВ)} + 2H_2O_{(г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции:  $2A_{(г)} + B_{(ТВ)} + D_{(г)} \rightarrow 2E$  при  $T_{конст}$  при уменьшении объема замкнутой системы в 4 раза?

4. При  $50^{\circ}C$  реакция заканчивается за 26 мин. При температурном коэффициенте скорости  $\gamma = 2$  как скоро закончится эта реакция, если проводить ее при  $120^{\circ}C$ ?

**Вариант 15.(П) 1.** В системе объемом 20 л содержится 0,1 моль вещества А и 0,3 моль В. Реакция  $A + B \rightarrow AB$  протекает при постоянной температуре. Найти константу скорости при этой температуре, если скорость реакции равна  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек).

2. Для реакции:  $4P_{(ТВ)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2P_2O_{3(ТВ)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$ , если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 3,5 раза?

4. При увеличении температуры с 20 до  $60^{\circ}C$  скорость реакции возросла в 81 раз. Найти температурный коэффициент скорости  $\gamma$ .

**Вариант 16.(Р) 1.** В системе объемом 10 л есть 0,2 моль вещества **A** и 0,5 моль **B**. Реакция  $2\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}_2\mathbf{B}$  протекает при постоянной температуре. Найти константу скорости при этой температуре, если скорость реакции равна  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·сек).

2. Для реакции:  $\mathbf{S}_{(ТВ)} + \mathbf{O}_{2(Г)} \rightarrow \mathbf{SO}_2$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2\mathbf{NO}_{(Г)} + \mathbf{Cl}_{2(Г)} \rightarrow 2\mathbf{NOCl}$ , если при постоянной температуре уменьшить объем системы в 3 раза?

4. Чему равен температурный коэффициент скорости  $\gamma$ , если при понижении температуры на  $40^\circ\text{C}$  скорость реакции падает в 16 раз?

**Вариант 17.(С) 1.** Реакция:  $\mathbf{A} + 2\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{AB}_2$ . идет при постоянной температуре. Начальные концентрации:  $[\mathbf{A}]_0 = 0,03$  моль/л,  $[\mathbf{B}]_0 = 0,05$  моль/л. Найти начальную скорость реакции, если константа скорости при данной температуре  $0,4$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек.

2. Для реакции:  $2\mathbf{C}_{(ТВ)} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}_{(Г)} \rightarrow \mathbf{CO}_{(Г)} + \mathbf{H}_{2(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2\mathbf{SO}_{2(Г)} + \mathbf{O}_{2(Г)} \rightarrow 2\mathbf{SO}_3$ , если при постоянной температуре объем системы увеличить в три раза?

4. При  $50^\circ\text{C}$  реакция заканчивается за 1ч 30 мин. Как скоро она закончится при  $80^\circ\text{C}$  при  $\gamma = 2,5$ ?

**Вариант 18.(Т) 1.** Реакция между веществами **A** и **B** проходит при постоянной температуре по уравнению  $\mathbf{A} + 2\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{AB}_2$ . Начальные концентрации составляют:  $[\mathbf{A}]_0 = 0,03$  моль/л,  $[\mathbf{B}]_0 = 0,05$  моль/л. Константа скорости реакции при данной температуре равна  $0,4$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек. Найти скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества **A** уменьшится на  $0,02$  моль/л

2. Для реакции:  $\mathbf{TiO}_{2(ТВ)} + 2\mathbf{H}_{2(Г)} \rightarrow \mathbf{Ti}_{(ТВ)} + 2\mathbf{H}_2\mathbf{O}_{(Г)}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).

3. Как изменится скорость реакции  $2\mathbf{CO}_{(Г)} + \mathbf{O}_{2(Г)} \rightarrow 2\mathbf{CO}_{2(Г)}$ , если давление в газовой фазе повысить в три раза?

4. Как изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на  $40^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

**Вариант 19.(У) 1.** Между веществами **A** и **B** при постоянной температуре протекает реакция по уравнению  $\mathbf{A} + 2\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{AB}_2$ . Объем сис-

темы 5 л. Вещества **A** содержится в системе 0,05 моль, вещества **B** 0,1 моль. Константа скорости реакции при данной температуре равна  $0,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$ . Найти начальную скорость реакции.

2. Для реакции:  $\text{SiO}_{2(\text{ТВ})} + 2\text{CO}_{(\text{Г})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{ТВ})} + 2\text{CO}_{2(\text{Г})}$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $\text{H}_{2(\text{Г})} + \text{Cl}_{2(\text{Г})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{Г})}$ , если при  $T_{\text{конст}}$  давление в газовой фазе повысить в три раза?
4. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на  $40^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости равен 3?

**Вариант 20.(Ф) 1.** Реакция между веществами **A** и **B** протекает при постоянной температуре по уравнению  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$ . Объем системы 10 л. Вещества **A** содержится в системе 0,2 моль, вещества **B** 0,3 моль. Константа скорости реакции при этой температуре равна  $0,5 \cdot \text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$ . Найти начальную скорость реакции.

2. Для реакции:  $2\text{Al}_{(\text{ТВ})} + 3\text{Cl}_{2(\text{Г})} \rightarrow 2\text{AlCl}_3$  запишите выражение кинетического уравнения (закона действующих масс).
3. Как изменится скорость реакции  $\text{NH}_{3(\text{Г})} + \text{HCl}_{(\text{Г})} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ , если давление в газовой фазе повысить в три раза?
4. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на  $30^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости равен 3,3?

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – 23-е издание, испр. (Под ред. В.А. Рябиновича.) – Л.: Химия, 1983.
2. Основы общей химии. В 3-х томах. – М.: Химия, 1965.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1984.
3. Новиков Г.И. Основы общей химии. М.: Высшая школа, 1988.
5. Общая химия. Под ред. Соколовской Е.М. М.: МГУ, 1980.
6. Павлов Н.Н. Неорганическая химия: Учебник для технологических специальностей вузов. -М.: Высшая школа 1986.-336с.
7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981.
8. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии. М.: Высшая школа, 1984.





**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра химии

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе  
О. Г. Локтионова  
«14» мая 2013 г.



**ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Методические указания по дисциплине "Химия"  
для студентов нехимических специальностей

Курск 2013

УДК 546

Составитель: И.В.Савенкова

Рецензент

Доктор химических наук, профессор Ф.Ф.Ниязи

**Химическое равновесие:** Методические указания по дисциплине "Химия" для студентов нехимических специальностей / Юго-Зап. гос. ун-т; Сост.: И.В.Савенкова. Курск, 2013. 14с.

Излагаются методические рекомендации для самостоятельной работы по данной теме. Рассматриваются условия возникновения химического равновесия, способы смещения химического равновесия в ту или иную сторону; приводятся варианты индивидуальных заданий для контроля усвоения темы.

Предназначены для студентов технических специальностей.

Библиограф.: 4

Текст печатается в авторской рецензии

Подписано в печать                      Формат 60x84 1/16.

Усл.печ. л.                      . Уч.-изд. л.                      . Тираж 100 экз. Заказ.                      Бесплатно.

Юго–Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

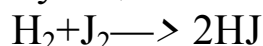
1. Какие химические процессы называются необратимыми? Обратимыми? Приведите примеры практически необратимых и обратимых процессов.
2. Какое состояние системы называют "химическим равновесием"?
3. Какие факторы влияют на состояние химического равновесия?
4. Что является термодинамическим условием химического равновесия?
5. Что показывает и от каких факторов зависит константа химического равновесия?
6. Как записывается выражение для константы равновесия в гомогенных и гетерогенных системах?
7. Что называется смещением химического равновесия? Какие факторы влияют на смещение химического равновесия?
8. В чем заключается принцип Ле Шателье? Как он применяется для прогнозирования направления смещения химического равновесия при изменении внешних условий?
9. Какая существует взаимосвязь между исходными и равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции?
10. Подготовка к выполнению лабораторной работы "Химическое равновесие"  
( "Лабораторные работы по химии" под ред. Н.В. Коровина лаб.раб.7 опыт 2).

### Библиографический список

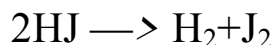
1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2007 г.
2. Задачи и упражнения по общей химии/ Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2004 г.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-прес, 2002 г.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2006 г.

Многие химические реакции при одних и тех же условиях могут протекать одновременно в двух противоположных направлениях. Такие процессы называются *обратимыми*.

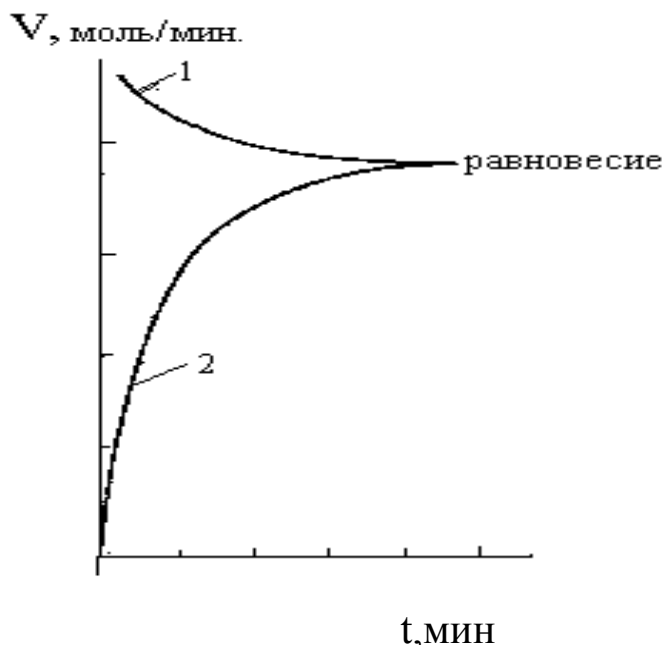
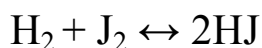
Примером обратимой реакции может служить взаимодействие водорода с йодом. Если при комнатной температуре в закрытом сосуде смешать газообразный водород с парами йода, то вскоре можно обнаружить йодоводород, образующийся по реакции:



С другой стороны, если в закрытый сосуд поместить газообразный йодоводород, то через некоторое время в нем можно обнаружить фиолетовые пары йода. Это свидетельствует о разложении йодоводорода:



Обратимый характер реакции обозначается стрелками, направленными в обе стороны;



**Рис.1** Двухстороннее приближение к равновесию системы  $\text{H}_2 - \text{J}_2 - \text{HJ}$  ( 1—образование  $\text{HJ}$ ; 2—разложение  $\text{HJ}$ )

Взаимодействие водорода с парами йода вначале идет со сравнительно большой скоростью ( $V_{\text{пр}}$ ) в сторону образования  $\text{HJ}$  (рис.1 кривая 1):

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{H}_2][\text{J}_2]$$

По мере накопления  $\text{HJ}$  все с большей скоростью ( $V_{\text{обр}}$ ) начинает протекать обратный процесс — разложение  $\text{HJ}$  (рис.1 кривая2):

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{HJ}]^2$$

В момент времени, отвечающий слиянию скоростей прямой и обратной реакций, эти скорости становятся одинаковыми:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}, \text{ отсюда } k_{\text{пр}}[\text{H}_2][\text{J}_2] = k_{\text{обр}}[\text{HJ}]^2$$

Иными словами, наступит химическое равновесие.

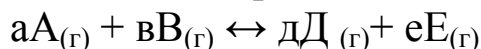
*Химическим равновесием* называется состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции (скорость прямой реакции) равна скорости их превращения в исходные реагенты (скорость обратной реакции). Таким образом, химическое равновесие— это *равновесие динамическое*, при котором происходит непрерывное образование и разложение молекул. Концентрации реагентов при установившемся равновесии называются *равновесными* и обозначают [ ].

На основании равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии можно написать:

$$K_c = k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}} = [\text{HJ}]^2 / [\text{H}_2][\text{J}_2]$$

На практике чаще всего константу равновесия вычисляют из экспериментально найденных равновесных концентраций. При этом в числителе записывают произведение равновесных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе — произведение равновесных концентраций исходных реагентов. Показатели степеней равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

В общем случае для гомогенной реакции вида



константа равновесия выражается равенством

$$K_c = [\text{D}]^d [\text{E}]^e / [\text{A}]^a [\text{B}]^b. \quad (1)$$

Связь между исходными и равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции показана в таблице 1.

*Примечание:* для реагентов:  $[\text{A}] = C_{\text{A}} - \Delta C_{\text{A}}$ ;

для продуктов:  $[\text{D}] = C_{\text{D}} + \Delta C_{\text{D}}$ .

$\Delta C_{\text{A}} : \Delta C_{\text{B}} : \Delta C_{\text{D}} : \Delta C_{\text{E}} = a : b : d : e$  (где  $a, b, d, e$  — количество молей веществ  $\text{A}, \text{B}, \text{D}, \text{E}$ , участвующих в реакции).

Если в условии задачи не указаны исходные концентрации продуктов реакции, то они принимаются равными нулю.

Таблица 1

Исходная концентрация реагентов	$C_A$	$C_B$	$C_D$	$C_E$	Исходная концентрация продуктов
(-) Израсходованная концентрация	$\Delta C_A$	$\Delta C_B$	$\Delta C_D$	$\Delta C_E$	(+) образовавшаяся концентрация
Равновесная концентрация реагентов	[A]	[B]	[D]	[E]	Равновесная концентрация продуктов

**ПРИМЕР 1:** В системе  $A_{(г)} + 2B_{(г)} = D_{(г)}$  равновесные концентрации равны:  $[A] = 0,06$  моль/л,  $[B] = 0,12$  моль/л,  $[D] = 0,216$  моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

**РЕШЕНИЕ:** Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K_c = [D] / [A] [B]^2.$$

Подставляя в него данные задачи, получаем:

$$K_c = 0,216 / 0,06 (0,12)^2 = 2,5.$$

Для нахождения исходной концентрации вещества А учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля А образуется 1 моль Д. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества Д, то при этом было израсходовано 0,216 моля А. Таким образом, исходная концентрация вещества А равна:

$$C_A = [A] + \Delta C_A = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л};$$

Для нахождения исходной концентрации веществ В, учтем, что согласно уравнению реакции, из 2 молей В образуется 1 моль Д. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества Д, то при этом было израсходовано  $0,216 \cdot 2 = 0,432$  моля В. Таким образом, исходная концентрация вещества В равна:

$$C_B = [B] + \Delta C_B = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л}.$$

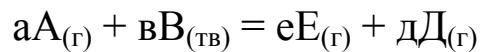
ОТВЕТ:  $C_A = 0,276$  моль/л,  $C_B = 0,552$  моль/л,  $K_c = 2,5$ .

Для реакций, протекающих между газообразными веществами, часто применяется выражение константы равновесия через парциальные давления

$$K_p = p_D^d p_E^e / p_A^a p_B^b \quad (2)$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действующих масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твердых веществ остаются постоянными. Площадь поверхности также не влияет на значение константы равновесия в гетерогенном процессе, потому что и прямая, и обратная реакции протекают на одной площади поверхности.

В общем случае для гетерогенного процесса



константа равновесия выражается равенством

$$K_c = [E]^e [D]^d / [A]^a \quad (3)$$

Численное значение константы равновесия обычно изменяется с изменением температуры. Это происходит потому, что скорости прямой и обратной реакций изменяются с температурой по-разному. При постоянной температуре значения констант равновесия не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций реагентов или продуктов реакции.

Катализатор лишь ускоряет достижение равновесия, но также не влияет на значение константы равновесия.

Константа равновесия – важнейшая характеристика химического взаимодействия, по величине которой можно судить о полноте протекания реакции. Из уравнения (1) следует, что чем больше константа химического равновесия, тем больше равновесные концентрации продуктов реакции, т.е. больше *глубина* превращения. При константе равновесия  $K_c \approx 1$  реакция оказывается типично обратимой, то есть в состоянии равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции сравнимы по величине. Если  $K_c \rightarrow \infty$ , то реакция практически необратима. Если  $K_c \rightarrow 0$ , то прямая реакция практически не идет.

При неизменных внешних условиях состояние (положение) равновесия сохраняется сколь угодно долго. Изменения температуры, концентрации реагентов (а для газообразных систем иногда давления) приводят к нарушению равенства скоростей прямой и обрат-

ной реакций, а, следовательно, и к нарушению равновесия. Однако, через некоторое время при новых условиях равенство скоростей реакций снова восстанавливается. Однако равновесные концентрации реагентов в новых условиях другие. Переход системы из одного равновесного состояния к другому называется *смещением* или *сдвигом равновесия*.

Характер смещения химического равновесия под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя **принцип Ле Шателье**:

*Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то в системе усилятся те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму.*

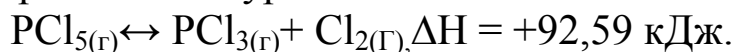
1. Повышение температуры приводит к смещению химического равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции;

2. Повышение давления вызывает смещение химического равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, т.е. в направлении, приводящем к понижению давления;

3. Удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции;

4. Уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу химического равновесия в направлении обратной реакции.

**ПРИМЕР 2:** Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить химическое равновесие в сторону прямой реакции – разложения  $\text{PCl}_5$ ?

**РЕШЕНИЕ:** Направление, в котором смещается химическое равновесие, определяется по принципу Ле Шателье (см. выше): А) так как реакция разложения  $\text{PCl}_5$  эндотермическая, т.е. протекает с поглощением тепла ( $\Delta H > 0$ ), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;



Б) так как в данной системе разложение  $\text{PCl}_5$  ведет к увеличению числа молей газообразных веществ (из одного моля газа образуются два моля газообразных веществ), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;

В) чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции (при  $T$  и  $P = \text{const}$ ), можно увеличить концентрацию  $\text{PCl}_5$  или уменьшить концентрацию  $\text{PCl}_3$  или  $\text{Cl}_2$ .

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### Задание 1

Изменением каких факторов ( $P$ ,  $C$ ,  $T$ ) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево?

1. (А)  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -57 \text{ кДж}$  ;  
 $\text{Mn}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{Mn}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
2. (Б)  $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -13,2 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$
3. (В)  $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = 130 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{J}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HJ}_{(\text{г})}$
4. (Г)  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -569 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{кр})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$
5. (Д)  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -92 \text{ кДж}$ ;  
 $3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$
6. (Е)  $\text{PCl}_{5(\text{г})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = 92,59 \text{ кДж}$ ;  
 $4\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} \leftrightarrow 3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$
7. (Ж)  $\text{COCl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = 113 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow 3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})}$

8. (З)  $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$ ,  $\Delta H = -572 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{Fe}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
9. (И)  $\text{PCl}_{5(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \leftrightarrow \text{POCl}_{3(\text{ж})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -111 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HBr}_{(\text{г})}$
10. (К)  $\text{PCl}_{3(\text{ж})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{PCl}_{5(\text{тв})}$ ,  $\Delta H = -127 \text{ кДж}$ ;  
 $3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$
11. (Л)  $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ ,  $\Delta H = 123 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{Mn}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{MnO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
12. (М)  $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -114 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})}$
13. (Н)  $\text{CaCO}_{3(\text{кр})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{тв})}$ ,  $\Delta H = 176 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{FeSO}_{4(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{FeCO}_{3(\text{кр})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$
14. (О)  $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow 2\text{NaOH}_{(\text{кр})}$ ,  $\Delta H = -854 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Al}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$
15. (П)  $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = 130 \text{ кДж}$ ;  
 $3\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$
16. (Р)  $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$ ,  $\Delta H = -572 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})}$
17. (С)  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -92 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow 3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})}$
18. (Т)  $\text{COCl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = 113 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{кр})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$
19. (У)  $\text{PCl}_{5(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \leftrightarrow \text{POCl}_{3(\text{ж})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -111 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$
20. (Ф)  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -57 \text{ кДж}$ ;  
 $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{Fe}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})}$

ПРИМЕЧАНИЕ: Влияние температурного фактора на равновесие рассматривать в системах, в которых указан тепловой эффект.

### Задание 2

1. (А) В гомогенной системе  $A + 2B \leftrightarrow C$  равновесные концентрации реагирующих газов:  $[A] = 0,06$  моль/л;  $[B] = 0,12$  моль/л;  $[C] = 0,216$  моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ А и В.

*Ответ:*  $K=2,5$ ;  $C_A = 0,276$  моль/л;  $C_B = 0,552$  моль/л.

2. (Б) В гомогенной газовой системе  $A + B \leftrightarrow C + D$  равновесие установилось при концентрациях:  $[B] = 0,05$  моль/л и  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия системы равна  $0,04$ . Вычислите исходные концентрации веществ А и В.

*Ответ:*  $C_A = 0,22$  моль/л;  $C_B = 0,07$  моль/л.

3. (В) Равновесие гомогенной системы  $4HCl (г) + O_2 \leftrightarrow 2 H_2O (г) + 2Cl_2 (г)$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[H_2O] = 0,14$  моль/л;  $[Cl_2] = 0,14$  моль/л;  $[HCl] = 0,20$  моль/л;  $[O_2] = 0,32$  моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода. *Ответ:*  $C_{HCl} = 0,48$  моль/л;  $C_{O_2} = 0,39$  моль/л.

4. (Г) Вычислите константу равновесия для гомогенной системы  $CO(г) + H_2O (г) \leftrightarrow CO_2(г) + H_2 (г)$  если равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[CO] = 0,004$  моль/л;  $[H_2O] = 0,064$  моль/л;  $[CO_2] = 0,016$  моль/л;  $[H_2] = 0,016$  моль/л. Рассчитайте исходные концентрации воды и СО? *Ответ:*  $K = 1$ ;  $C_{H_2O} = 0,08$  моль/л;  $C_{CO} = 0,02$  моль/л.

5. (Д) Константа равновесия гомогенной системы  $CO(г) + H_2O(г) \leftrightarrow CO_2 + H_2 (г)$  при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации:  $C_{CO} = 0,10$  моль/л;  $C_{H_2O} = 0,40$  моль/л. *Ответ:*  $[CO_2] = [H_2] = 0,08$  моль/л;  $[CO] = 0,02$  моль/л;  $[H_2O] = 0,32$  моль/л.

6. (Е) Константа равновесия гомогенной системы  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  при некоторой температуре равна  $0,1$ . Равновесные concentra-

ции водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота. *Ответ:*  $[N_2] = 8$  моль/л;  $C_{N_2} = 8,04$  моль/л.

7. (Ж) При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[NO] = 0,2$  моль/л;  $[O_2] = 0,1$  моль/л;  $[NO_2] = 0,1$  моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации NO и  $O_2$ . *Ответ:*  $K = 2,5$ ;  $C_{NO} = 0,3$  моль/л;  $C_{O_2} = 0,15$  моль/л.

8. (З) В гомогенной системе  $2NO + Cl_2 \leftrightarrow 2NOCl$  исходные концентрации оксида азота и хлора составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. *Ответ:*  $K = 0,416$ .

9. (И) В гомогенной системе  $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$  равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[CO] = 0,2$  моль/л;  $[Cl_2] = 0,3$  моль/л;  $[COCl_2] = 1,2$  моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и оксида азота. *Ответ:*  $K = 20$ ;  $C_{Cl_2} = 1,5$  моль/л;  $C_{CO} = 1,4$  моль/л.

10. (К) При состоянии равновесия в системе  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  концентрации участвующих веществ равны:  $[N_2] = 3$  моль/л;  $[H_2] = 9$  моль/л;  $[NH_3] = 4$  моль/л. Определить исходные концентрации водорода и азота. *Ответ:*  $C_{N_2} = 5$  моль/л;  $C_{H_2} = 15$  моль/л.

11. (Л) Константа равновесия реакции  $FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$  при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и  $CO_2$ , если начальные концентрации этих веществ составляли:  $C_{CO} = 0,05$  моль/л;  $C_{CO_2} = 0,01$  моль/л. *Ответ:*  $[CO] = 0,04$  моль/л;  $[CO_2] = 0,02$  моль/л.

12. (М) Равновесие в системе  $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$  установилось при следующих концентрациях:  $[H_2] = 0,025$  моль/л;  $[J_2] = 0,005$  моль/л;  $[HJ] = 0,09$  моль/л. Определить исходные концентрации иода и водорода. *Ответ:*  $C_{H_2} = 0,07$  моль/л;  $C_{J_2} = 0,05$  моль/л.

13. (H) При некоторой температуре равновесие в системе  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при следующих концентрациях:  $[\text{NO}_2] = 0,006$  моль/л;  $[\text{NO}] = 0,024$  моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходную концентрацию диоксида азота. *Ответ:*  $K = 0,192$ ;  $C_{\text{NO}_2} = 0,03$  моль/л.

14. (O) После смешивания газов А и В в системе  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$  устанавливается равновесие при следующих концентрациях:  $[\text{B}] = 0,05$  моль/л;  $[\text{C}] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия реакции равна 0,04. Найти исходные концентрации веществ А и В. *Ответ:*  $C_{\text{A}} = 0,22$  моль/л;  $C_{\text{B}} = 0,07$  моль/л.

15. (П) Найти константу равновесия реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ , если начальная концентрация  $\text{N}_2\text{O}_4$  составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия продиссоциировало 50%  $\text{N}_2\text{O}_4$ . *Ответ:*  $K = 0,16$ .

16. (P) В замкнутом сосуде протекает реакция  $\text{AB}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})}$ . Константа равновесия реакции равна 0,04, а равновесная концентрация вещества В составляет 0,02 моль/л. Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось? *Ответ:*  $C_{\text{AB}} = 0,03$  моль/л; разложилось 66,7% АВ.

17. (C) При некоторой температуре равновесные концентрации в системе  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$  составляли соответственно  $[\text{SO}_2] = 0,04$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,06$  моль/л,  $[\text{SO}_3] = 0,02$  моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода. *Ответ:*  $K = 4,17$ ;  $C_{\text{SO}_2} = 0,06$  моль/л;  $C_{\text{O}_2} = 0,07$  моль/л.

18. (T) Реакция протекает по уравнению  $2\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ . Исходная концентрация вещества А равна 0,2 моль/л, константа равновесия равна 0,5. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ. *Ответ:*  $[\text{A}] = 0,17$  моль/л;  $[\text{B}] = 0,15$  моль/л.

19. (Y) При некоторой температуре равновесие в системе  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при следующих концентрациях:  $[\text{NO}_2] = 0,006$  моль/л;  $[\text{NO}] = 0,024$  моль/л. Найти константу равновесия реак-

ции и исходную концентрацию диоксида азота. *Ответ:*  $K = 0,192$ ;  $C_{\text{NO}_2} = 0,03$  моль/л.

20. (Ф) В гомогенной системе  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$  исходные концентрации оксида азота и хлора составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. *Ответ:*  $K = 0,416$ .

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра химии



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Люктионова

«11» *сентября* 2013 г.

### ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Методические указания по выполнению лабораторных работ  
и для самостоятельной работы студентов  
технических специальностей

УДК 540

Составитель: Ф.Ф. Ниязи, Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *О.В. Бурькина*

**Основы электрохимических процессов: Гальванический элемент. Электролиз** [Текст]: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов технических специальностей / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Ф.Ф. Ниязи, Е.А. Фатьянова. Курск, 2013, 26 с.: табл. 1, прилож. 1, Библиогр.: с. 25.

Содержится краткий теоретический материал по темам: «Гальванический элемент», «Электролиз» с примерами решения задач, методики лабораторных работ по данным темам, а также контрольные вопросы и индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов.

Предназначены для студентов технических специальности

Текст печатается в авторской рецензии

Подписано в печать 18.05.2011 Формат 60x84 1/16.  
Усл.печ. л. 1,3 . Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100 экз. Заказ. Бесплатно.  
Юго–Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.



**Цель работы:** Уяснить понятия об потенциале металлических электродов, ряде напряжения металлов, выводы из него, принцип составления и работы гальванических элементов, расчёта их электродвижущей силы.

Уяснить сущность процессов, происходящих при электролизе. Разобрать примеры электролиза растворов электролитов, изучить законы электролиза и применять их для количественных расчётов.

### ***ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ***

1. Равновесие на границе металл-электролит, образование двойного электрического слоя. Понятие об электродном потенциале металла.
2. Стандартные потенциалы металлических электродов. Водородный электрод.
3. Ряд напряжения металлов. Понятие о восстановительной активности металлов в растворах.
4. Принцип работы гальванического элемента. Катодные и анодные процессы.
5. Зависимость электродного потенциала от концентрации ионов металла и температуры. Уравнение Нернста.
6. Зависимость величины потенциала водородного электрода от рН раствора.
7. Понятие концентрационных гальванических элементов.
8. Электродвижущая сила гальванического элемента. Способы её определения.
9. Сущность электролиза. Электролиз расплавов электролитов.
10. Закономерности протекания электролиза растворов электролитов.
11. Особенность процессов, протекающих при электролизе растворов на растворимом аноде.
12. Составление схем электролиза (катодные и анодные процессы при нерастворимых и растворимых анодах).
13. Законы Фарадея, их использование для количественных расчётов.

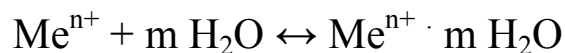
**Электрохимия** – это наука, исследующая процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и, наоборот, электрической в химическую энергию. Преобразование химической энергии в электрическую происходит в *гальванических элементах*. Электрическая энергия переходит в химическую в процессе *электролиза*.

### **ПРОЦЕССЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ**

В системе, состоящей из металлического стержня, опущенного в воду, небольшое количество частиц металла в виде ионов переходит в воду. Такой переход возможен благодаря особенности металлической связи и структуры кристаллической решётки металлов. В узлах кристаллической решётки металла находятся атомы и ионы металла.

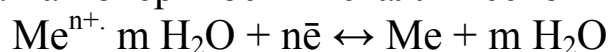


Диполи воды взаимодействуют с ионами металла, образуя вокруг них гидратную оболочку. Это приводит к ослаблению связей с другими частицами внутри кристаллической решетки металла и способствует перемещению гидратированных катионов металла в жидкую фазу.



При этом тонкий приповерхностный слой раствора заряжается положительно, а поверхность металла за счёт некомпенсированных электронов заряжается отрицательно. На границе раздела двух фаз возникает двойной электрический слой. Его электрическое поле препятствует перемещению катионов металла от поверхности пластинки по всему объёму воды.

Переход гидратированных ионов металла в воду или раствор является обратимым. Параллельно с гидратацией и переходом ионов в жидкую фазу идут процессы дегидратации, восстановления металла из раствора на поверхности металлической пластинки.



На границе металла и раствора устанавливается равновесие данных процессов.

Для всех металлов, погружённых в воду, металлический электрод заряжается отрицательно, а приповерхностный слой – поло-

жительно. В случае когда металлическая пластинка опущена в раствор, содержащий ионы металла пластинки, равновесие, установившееся на поверхности пластины, смещается сторону реакции перехода ионов металла на поверхность пластины. При этом металл заряжается менее отрицательно.

Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором, называется **равновесным электродным потенциалом**.

Определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. В связи с этим измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения. В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, потенциал которого условно принимают равным нулю. (рис. 1)

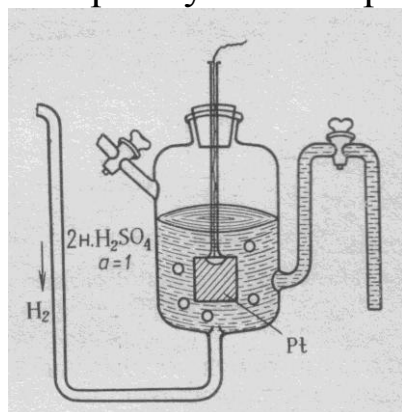


Рис.1. Строение стандартного водородного электрода

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем губчатой платины, погружённой в раствор 2 н. серной кислоты. Через раствор кислоты пропускают газообразный водород под давлением 1 Атм.

Водород, контактируя с платиной, распадается на атомы, которые затем адсорбируются на её поверхности.



На границе платиновой пластины и раствора устанавливается равновесие.



В зависимости от исследуемого электрода, соединённого со стандартным водородным электродом, равновесие будет сдвигаться в сторону прямого или обратного процесса.

Электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях (давление - 1 Атм., температура - 25<sup>0</sup>С, активная концентрация

ионов металла в растворе 1 моль/л), называется *стандартным* ( $\varphi^0$ ).

Активностью называют концентрацию электролитов, соответственно которой они взаимодействуют в реакциях. В растворе электролита каждый ион окружён ионами противоположного заряда, что уменьшает его подвижность. Вследствие этого электролиты в реакциях ведут себя так, будто их концентрация меньше действительной. В разбавленных растворах взаимодействие между ионами уменьшается, и значение активности практически совпадает с величиной молярной концентрации ионов металла.

Если расположить символы, обозначающие металлические электроды и водородный электрод, в порядке возрастания их стандартных потенциалов, получится ряд, называемый *электрохимическим рядом напряжения металлов*. На основании ряда напряжения металлов можно сделать выводы.

1. Металлы с более отрицательным электродным потенциалом, способны вытеснять металлы с более положительным потенциалом из водных растворов их солей. Например,  $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ .

2. Металлы, имеющие отрицательный потенциал, вытесняют водород из кислот, а металлы с положительным потенциалом этим свойством не обладают. Например,  $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ ;  $Cu + HCl =$

Прибор для измерения электродного потенциала является примером гальванического элемента.

*Гальванический элемент* состоит из двух электродов, соединённых между собой металлическим проводником и электролитическим ключом (или пористой перегородкой). Электролитический ключ представляет собой U – образную трубку, содержащую раствор электролита. В гальваническом элементе происходит преобразование энергии химических процессов в энергию электрическую.

Рассмотрим строение и процессы, протекающие в гальваническом элементе на примере цинково-медного гальванического элемента (Даниэля-Якоби). (рис. 2) Этот гальванический элемент состоит из цинкового и медного электродов.

Электрод представляет собой металлическую пластинку, опущенную в раствор соли данного металла, например, цинковый электрод состоит из цинковой пластинки, опущенной в раствор

сульфата цинка, а медный электрод – из медной пластинки, опущенной в раствор сульфата меди.

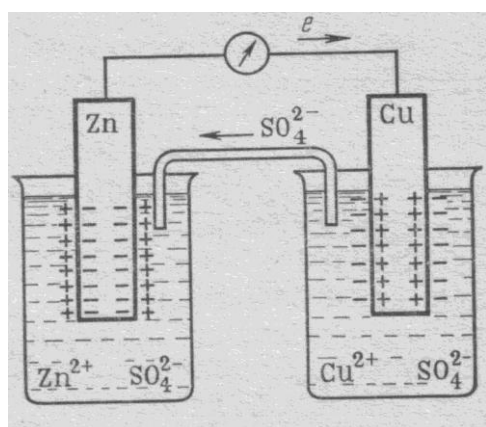
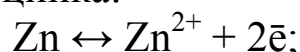
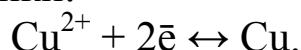


Рис. 2. Цинково-медный гальванический элемент

Значение стандартного потенциал цинкового электрода меньше значения стандартного потенциала медного электрода ( $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ ,  $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$ ). Поэтому в гальваническом элементе цинковая пластина будет заряжаться отрицательно, а медная - положительно. Электроны будут перемещаться от цинкового электрода к медному. На цинковом электроде будут преобладать процессы окисления цинка:



на медном - процессы восстановления ионов меди из раствора на поверхности медной пластинки:



Электрод, в котором протекают процессы окисления, называется **анодом**, а электрод, на котором протекают процессы восстановления – **катодом**.

Потенциала анода всегда меньше потенциала катода. В гальваническом элементе анод заряжен отрицательно, катод – положительно.

Суммарный процесс протекающий на электродах выражается уравнением:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ .

Схема цинково-медного гальванического элемента:



В гальваническом элементе помимо процессов окисления анода и восстановления катионов на катоде, а также перемещения электронов от анода к катоду (возникновение электрического то-

ка), происходит направленное перемещение ионов по электролитическому ключу или через полупроницаемую мембрану от катода к аноду.

Работа гальванического элемента продолжается до полного окисления анода или полного восстановления ионов металла из раствора катода.

Характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС,  $E$ ). **Электродвижущая сила гальванического** элемента – максимальное напряжение гальванического элемента, измеренное компенсационным методом, т.е. при отсутствии тока в цепи.

Следовательно, стандартный электродный потенциал есть ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных исследуемого и водородного электродов.

ЭДС равна разности потенциалов катода и анода.

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{катода}) - \varphi^{\circ}(\text{анода})$$

Для цинково-медного стандартного гальванического элемента ЭДС равна:  $E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ,  $E^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,1$  В.

На значение электродного потенциала влияют температура и концентрация ионов металла в растворе электрода. Эта зависимость выражается уравнением Нернста.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где  $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  – стандартный электродный потенциал, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{К}$ ;

$T$  – температура, К;

$F$  – постоянная Фарадея,  $F = 96500$  Кл;

$n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$a_{\text{Me}^{n+}}$  – активная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Для разбавленных растворов при температуре 298 К с учётом постоянных величин, а также осуществляя переход к десятичному логарифму, уравнение Нернста приобретает вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Из уравнения Нернста следует, что можно изготовить гальванический элемент, состоящий из двух одинаковых электродов, отличающихся только концентрацией ионов металла или водорода в растворе. Такие элементы получили название **концентрационных**. Например, гальванический элемент состоит из двух никелевых электродов, концентрация ионов никеля в одном электроде 1 моль/л, в другом – 0,5 моль/л. При этом на аноде будет происходить окисление никелевой пластинки и переход ионов никеля в раствор, а на катоде - восстановление ионов никеля из раствора.

Уравнение Нернста для определения потенциала водородного электрода ( $p_{H_2} = 1$  Атм.) приобретает вид:  $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg a_{H_2}$ , учитывая, что  $pH = -\lg a(H_2)$ , то формула приобретает вид  $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$

Уравнение Нернста можно использовать для определения ЭДС гальванического элемента.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

где  $a(Ox)$  – активность ионов металла катода, моль/л,

$a(Red)$  - активность ионов металла анода, моль/л,

ЭДС цинково-медного гальванического элемента можно определить по уравнению:

$$E = 1,1 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})}$$

### Пример 1.

Из каких электродов состоит гальванический элемент, суммарное уравнение процессов, протекающих на электродах, имеет вид  $Fe + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni$ . Составьте уравнения электродных реакций, а также схему элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС данного гальванического элемента.

### Ответ

Согласно суммарному уравнению  $Fe + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni$  гальванический элемент состоит из железного и никелевого электро-

дов. Железо окисляется, а никель восстанавливается. Железный электрод будет анодом, а никелевый – катодом. Проверим это, сопоставив стандартные потенциалы железного и никелевого электродов.

$$\varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В}$$

Потенциал анода должен быть меньше потенциала катода,  $\varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ . Это подтверждает, что в данном гальваническом элементе железный электрод будет анодом, а никелевый – катодом.

На электродах протекают процессы:

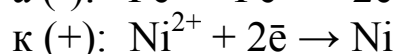
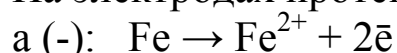


Схема гальванического элемента: (-) Fe | Fe<sup>2+</sup> || Ni<sup>2+</sup> | Ni (+)

Рассчитаем ЭДС железно-никелевого стандартного гальванического элемента.

$$E = \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - \varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E = -0,25 - (-0,44) = 0,19 \text{ В}$$

### Пример 2

Рассчитайте ЭДС концентрационного хромового гальванического элемента, если концентрации ионов хрома в растворах электродов следующие: 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

### Ответ

Рассчитаем потенциалы хромовых электродов, содержащих растворы с концентрацией ионов хрома 0,1 моль/л 0,01 моль/л.

$$\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cr}^{2+}]$$

$$\varphi_{1 \text{ Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [0,1] \approx -0,94 \text{ В}$$

$$\varphi_{2 \text{ Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [0,01] \approx -0,97 \text{ В}$$

$\varphi_1 > \varphi_2$ , следовательно, электрод с  $[\text{Cr}^{2+}] = 0,1$  моль/л будет катодом, а электрод с  $[\text{Cr}^{2+}] = 0,01$  моль/л – анодом.

Рассчитаем ЭДС хромового гальванического элемента.



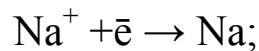
$$E = \varphi_1 - \varphi_2, E = -0,94 - (-0,97) = 0,03 \text{ В}$$

## **ЭЛЕКТРОЛИЗ**

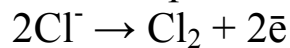
**Электролизом** называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита. Эти процессы складываются из направленного движения ионов в растворе или расплаве электролита и реакций восстановления и окисления, происходящих на электродах.

При электролизе, как и в гальваническом элементе на аноде происходит окисление, а на катоде - восстановление. Однако при этом катод подключён к отрицательному полюсу внешнего источника тока, анод – к положительному полюсу.

При электролизе расплава электролита на электродах подвергаются восстановлению и окислению только ионы, на которые диссоциирует этот электролит. Например, при электролизе расплава хлорида натрия на катоде протекает восстановление катионов натрия ( $\text{Na}^+$ ):



на аноде окисление анионов хлора:



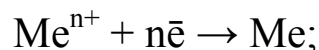
Суммарная реакция:  $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

Электролиз водных растворов осложняется возможностью протекания на электродах нескольких процессов. В водных растворах, кроме ионов электролита, находятся также вода, ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Все эти вещества могут подвергаться электрохимическим превращениям.

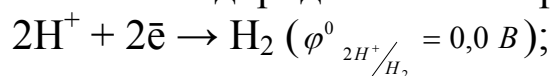
### *Последовательность катодных реакций*

При электролизе растворов солей на катоде возможны следующие реакции:

1. восстановление ионов металла



2. восстановление ионов водорода в кислой среде



3. восстановление молекул воды



Из возможных катодных процессов осуществляется тот, который характеризуется наибольшим значением электродного потенциала.

Из этого следует, что при электролизе растворов солей металлов, стоящих в ряду напряжения после водорода, например, медь, серебро, золото и другие, на электроде восстанавливаются только ионы металла и выделяется металл. В нейтральных и щелочных растворах с  $\text{pH} \geq 7$  возможно выделение и тех металлов, электродные потенциалы которых выше  $-0,41 \text{ В}$ . (Объяснение следует дальше)

Из растворов, содержащих смесь таких катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их электродных потенциалов.

Если в растворе находятся ионы металлов, стоящие в ряду напряжения до алюминия включительно ( $\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$ ), например, натрий, литий, кальций и другие, то на катоде восстанавливается только вода.

Металлы, электродные потенциалы которых не сильно отличаются от водородного (находится в ряду напряжения металлов после алюминия), восстанавливаются на катоде одновременно с водой. При этом выделяется и металл, и водород. В зависимости от условий электролиза массовые соотношения металла и водорода могут быть различными, вплоть до выделения только одного металла или водорода.

Восстановление ионов металлов средней активности из растворов солей, становится возможным по двум причинам. Одна из них заключается в том, что растворы, подвергающиеся электролизу, имеют  $\text{pH}$  отличное от нуля, поэтому потенциал водородного электродного электрода становится величиной отрицательной, так, при  $\text{pH} = 7$ ,  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}$ .

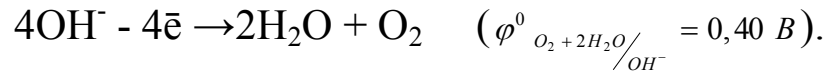
Реальные электрохимические реакции осложняются процессами диффузии ионов к поверхности электродов, адсорбции их, разрядки, десорбции и другими. Для их преодоления нужно приложить некоторое добавочное напряжение, которое получило название перенапряжения. Значительная величина перенапряжения процесса восстановления водорода, объясняет возможность восстановления на катоде достаточно активных металлов.

### Последовательность анодных реакций

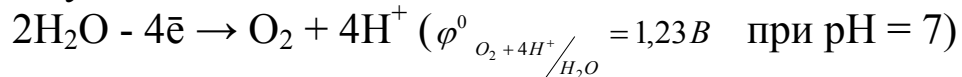
При электролизе растворов солей на аноде могут протекать реакции окисления:



2. гидроксид - анионов



3. молекул воды



4. металла анода (растворимый анод)



Из возможных анодных процессов осуществляется тот, который характеризуется наименьшим значением электродного потенциала.

Характер анодных процессов зависит от природы используемого анода. Различают инертные и растворимые аноды. Первые изготовлены из малоактивных металлов, например, из платины, а также используют графитовые, угольные электроды. Материалом растворимых анодов является металл с потенциалом меньшим, чем потенциалы конкурирующих процессов, например, медь, цинк и другие. При этом окислению подвергается материал анода. Так, при электролизе раствора сульфата меди (II) с медным анодом происходит растворение анода:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\bar{e}$ . Это объясняется тем, что потенциал меди ( $\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В}$ ) меньше потенциалов окисления воды и сульфат - иона. В процессе электролиза с использованием растворимого анода металла анода в виде ионов переходит в раствор, затем они могут восстанавливаться на катоде. На этом основаны методы очистки металлов от примесей (электрохимическое рафинирование металлов), методы нанесения покрытий и прочее.

На инертных анодах (графитовый, угольный, платиновый) могут окисляться молекулы воды, гидроксид – ионы или ионы кислотных остатков.

На аноде в растворах кислородосодержащих кислот или их солей разряжается вода. Это связано с тем, что электродные потенциалы анионов кислородосодержащих кислот имеют большие зна-

чения, чем потенциал окисления воды. Например,  $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (2,01 В). Аналогично ведут себя фторид-ионы ( $\varphi^0_{\text{F}_2/\text{F}^-} = 2,87 \text{ В}$ ).

Ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  разряжаются из не очень сильно разбавленных растворов.



В связи с перенапряжением реакции выделения кислорода на аноде идёт окисление ионов хлора, хотя  $\varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} > \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$ .

При электролизе растворов щелочей на аноде происходит окисление гидроксид-ионов, т.к.  $\varphi^0_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} < \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$ .

### Пример 3

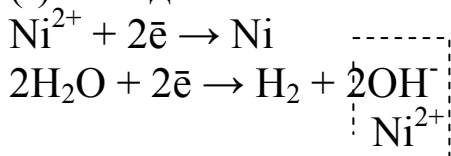
Составьте схемы электролиза растворов  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaOH}$  (на угольных анодах).

### Ответ

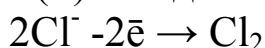
На катоде могут разряжаться вода и катионы никеля. Т. к. величина потенциала никеля ( $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$ ) близка к значению потенциалу восстановления воды, на катоде будут восстанавливаться и металл, и вода. Конкурирующими анодными реакциями являются окисление воды и окисление хлорид – иона, на аноде окисляется ион хлора (объяснение смотрите выше).

#### Схема электролиза $\text{NiCl}_2$

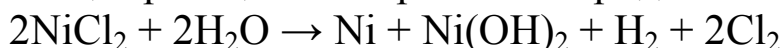
(-) Катод:



(+) Анод:



Общая реакция электролиза хлорида никеля (II) –

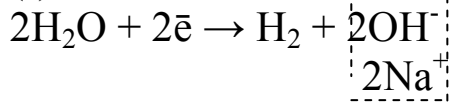


Рассмотрим механизм электролиза раствора гидроксида натрия. Так как  $\varphi^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} < \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$ , значит, восстанавливается вода.

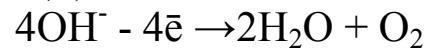
Так как  $\varphi^0_{O_2+2H_2O/OH^-} < \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$ , на аноде окисляется гидроксид – ион.

#### Схема электролиза NaOH

(-) Катод:



(+) Анод:



Общая реакция электролиза сульфида натрия –  
 $4NaOH + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + O_2$

#### **Пример 4**

В чём состоит различие процессов электролитического разложения раствора сульфата меди на угольном и медном анодах?

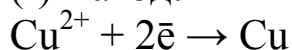
#### **Ответ**

На катоде могут разряжаться вода и катионы меди. Так как  $\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} > \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$ , восстанавливаться будет медь.

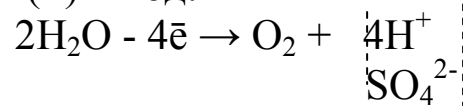
Конкурирующими анодными реакциями (угольный анод) являются окисление воды и окисление сульфат – иона. Так как  $\varphi^0_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}} > \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$ , следовательно, на аноде окисляется вода.

#### Схема электролиза CuSO<sub>4</sub> на угольном аноде

(-) Катод:



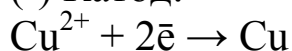
(+) Анод:



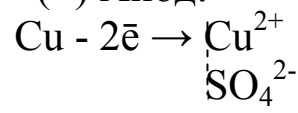
При использовании медного анода окислению подвергается материал анода - медь, в результате чего анод будет растворяться.

#### Схема электролиза CuSO<sub>4</sub> на медном аноде

(-) Катод:



(+) Анод:



Следовательно, электролиз растворов сульфата меди (II) на угольном и растворимом аноде отличаются анодными процессами. При электролизе на инертном аноде окисляется вода, образуя ки-

слород и кислоту, в случае растворимого анода данные процессы происходить не будут.

Процессы, протекающие при электролизе, подчиняются **законам Фарадея**.

I. *Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.*

$$m = k \cdot q$$

где  $m$  - масса (г) образовавшегося, или подвергнувшегося превращению вещества;

$q$  – количество электричества, прошедшего через электролит (Кл),

$$q = J \cdot t,$$

$J$  – сила тока, А;  $t$  – время, с.

$k$  – электрохимический эквивалент.

Электрохимический эквивалент численно равен массе вещества, выделяемого 1 Кл электричества.

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}$$

$M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента, г/моль-экв;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл.

Постоянная Фарадея – это количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного моль эквивалента вещества.

Подставив все параметры, получим выражение:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot J \cdot t}{F}$$

II. *При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные их эквивалентным массам.*

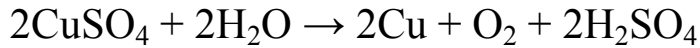
$$\frac{m_1}{M_{\text{э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}2}}$$

### Пример 5

Рассчитайте массы веществ, образовавшихся на электродах при электролизе раствора сульфата меди (II) (на инертном аноде) при пропускании тока силой 10 А в течение 30 минут.

**Ответ**

Схема электролиза раствора сульфата меди (II) на угольном аноде Рассмотрена в примере 4. Суммарное уравнение электролиза раствора  $\text{CuSO}_4$ :



На катоде образуется медь, на аноде – кислород. Для определения масс меди и кислорода воспользуемся первым законом Фарадея.

$$m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Cu}) \cdot J \cdot t}{96\,500}; \quad m(\text{O}_2) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{O}_2) \cdot J \cdot t}{96\,500}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = 63,55/2 = 31,78 \text{ г/моль-экв}$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{31,78 \cdot 10 \cdot 30 \cdot 60}{96\,500} = 5,93 \text{ г}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 32/4 = 8 \text{ г/моль-экв}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{8 \cdot 10 \cdot 30 \cdot 60}{96\,500} = 1,49 \text{ г}$$

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА**

### **«Гальванический элемент. Электролиз»**

#### **Опыт 1. Определение ЭДС гальванического элемента**

Измерение ЭДС гальванического элемента обычно проводят компенсационным методом. Он заключается в том, что в момент измерения разности потенциалов электродов ток, проходящий через элемент, близок к нулю. Для этого к исследуемому элементу подводят противо-ЭДС от внешнего источника.

Более простой, но менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента с помощью вольтметра, имеющего высокое сопротивление. Вследствие высокого сопротивления величина силы тока, протекающего через элемент, незначительна, поэтому разница между ЭДС и напряжением элемента невелика.

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещённых в два отдельных стакана, соединённых

электролитическим ключом. Электролитический ключ представляет собой U-образную стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия. (рис. 3)

Подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погружённых в растворы собственных солей. Конкретные металлы выберите по указанию преподавателя. Сосуды для растворов предварительно вымойте водой, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на  $\frac{2}{3}$  их объёма. Металлические стержни или пластинки тщательно вычистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в сосуды с раствором соли. Проследите, чтобы места спаев металлической пластины с проводником не касались раствора.

Замкните цепь. Запишите показания вольтметра.

Запишите уравнения электродных и токообразующих реакций. По уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации. Рассчитайте ЭДС и сравните её с экспериментальным значением. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента.

### ***Опыт 2. Электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми электродами***

Для проведения опыта в U-образную трубку наливают раствор сульфата натрия. К раствору добавить фенолфталеин. В оба колена поместите электроды. Соедините электроды с источником постоянного тока (источником тока может быть гальванический элемент, изучаемый в опыте 1).

Наблюдайте изменение окраски индикатора.

В отчёте напишите схему электролиза раствора сульфата натрия. Объясните цвет индикатора.

## ***ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ***

### ***Задача 1***

А. Из каких электродов состоит гальванический элемент? Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при работе данного гальванического элемента, а также схему элемента. Рас-



считайте значение стандартного ЭДС данного гальванического элемента.

Суммарное уравнение для процессов, протекающих на электродах в гальваническом элементе –  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ .

Б. См. условие варианта А.  $2\text{Al} + 3\text{Cd}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cd}$

В. См. условие варианта А.  $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$

Г. См. условие варианта А.  $\text{Ti} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + \text{Sn}$

Д. Схема гальванического элемента – (-)  $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // 2\text{H}^+ / \text{H}_2$ , Pt (+).

Напишите уравнения электродных процессов, а также суммарное уравнение. Какие электроды составляют этот элемент. Какой электрод является катодом, какой – анодом? Почему? Определите ЭДС в стандартных условиях.

Е. См. условие варианта Д. (-)  $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag}$  (+)

Ж. См. условие варианта Д. (-)  $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 // \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 / \text{Hg}$  (+)

З. См. условие варианта Д. (-)  $\text{Cr} / \text{CrCl}_2 // \text{NiCl}_2 / \text{Ni}$  (+)

И. Гальванический элемент состоит из железного и свинцового электродов. Какой из них будет катодом, какой – анодом? Напишите уравнения процессов, протекающих на каждом из электродов, а также суммарное уравнение и схему данного гальванического элемента. Рассчитайте значение ЭДС.

К. См. условие варианта И. Ванадиевый и кобальтовый электроды.

Л. См. условие варианта И. Бериллиевый и водородный электроды.

М. См. условие варианта И. Никелевый и медный электроды.

Н. Какой из электродов в паре с медным электродом будет выполнять функцию катода: Mg, Ag, H<sub>2</sub>. Составьте уравнения электродных процессов, схемы гальванического элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС.

О. См. условие варианта Н. Al – Na, Be, Fe

П. См. условие варианта Н. Co – Hg, Mn, Zn

Р. См. условие варианта Н. H<sub>2</sub> – Hg, Cr, Zn

С. Значение ЭДС стандартного гальванического элемента равно 1,05 В. Один из электродов свинцовый ( $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ ). Используя значения стандартных потенциалов, определите второй электрод.

Составьте уравнения электродных процессов, суммарное уравнение и схему элемента.

Т. См. условие варианта С. ЭДС равна 1,19 В, один из электродов ванадиевый;

У. См. условие варианта С. ЭДС равна 3,16 В, один из электродов магниевый;

Ф. См. условие варианта С. ЭДС равна 0,3 В, один из электродов железный.

### *Задача 2*

А. Рассчитайте потенциал водородного электрода, рН раствора которого равен 3. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный свинцовый? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

Б. Рассчитайте потенциал водородного электрода,  $[H^+]$  в котором равна 0,01 моль/л. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный медный? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

В. Рассчитайте потенциал водородного электрода рН раствора, которого равен 4. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный кобальтовый? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

Г. Определите рН раствора электролита водородного электрода, потенциал которого составляет -0,118 В.

Д. Потенциал водородного электрода равен -0,18 В. Определите концентрацию ионов водорода в нём. Сравните её значение с  $[H^+]$  в стандартном водородном электроде.

Е. Рассчитайте ЭДС концентрационного марганцового гальванического элемента, если концентрации ионов марганца в растворах электродов следующие: 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

Ж. Рассчитайте ЭДС концентрационного оловянного гальванического элемента, если концентрации ионов олова в растворах электродов следующие: 1 моль/л и 0,001 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

З. Раствор, какой концентрации соли никеля нужно приготовить, чтобы получить никелевый электрод с потенциалом, равным – 0,31 В. В каком электроде – данном или стандартном – выше концентрация ионов никеля?

И. Какой электрод в гальваническом элементе, состоящем из кадмиевого и железного электродов, будет окисляться, если концентрация ионов кадмия в растворе составляет 0,001 моль/л, а железный электрод стандартный. Произойдут ли изменения в электродных процессах, если кадмиевый электрод также будет стандартным?

К. Какой электрод в гальваническом элементе, состоящем из свинцового и оловянного электродов, будет окисляться, если концентрация ионов свинца в растворе составляет 0,01 моль/л, а концентрация ионов олова – 1,0 моль/л. Произойдут ли изменения в электродных процессах, если свинцовый электрод будет стандартным?

Л. Определите концентрацию ионов меди в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен 0,25 В. Как изменится концентрация ионов меди по сравнению с таковой в стандартном медном электроде?

М. Определите концентрацию ионов серебра в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен 0,74 В. Как изменится ЭДС гальванического элемента, в котором этот электрод будет катодом?

Н. Определите концентрацию ионов бериллия в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен – 1,85 В. Как изменится ЭДС гальванического элемента, в котором этот электрод будет анодом?

О. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если концентрация ионов металла анода будет равна 0,1 моль/л, а катода – 0,01 моль/л?

П. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если концентрация ионов металла анода будет равна 0,01 моль/л, а катода – 0,001 моль/л?

Р. Раствор, какой концентрации соли магния нужно приготовить, чтобы потенциал магниевого электрода был равен  $-2,39$  В. В каком электроде – данном или стандартном – выше концентрация ионов магния?

С. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если катод будет стандартным, а концентрация ионов металла анода будет равна  $0,1$  моль/л?

Т. Рассчитайте ЭДС концентрационного хромового гальванического элемента ( $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$ ), если концентрации ионов хрома в растворах электродов следующие:  $0,001$  моль/л и  $0,01$  моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

У. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если анод будет стандартным, а концентрация ионов металла катода будет равна  $0,1$  моль/л?

Ф. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если катод будет стандартным, а концентрация ионов металла анода будет равна  $0,01$  моль/л?

### Задача 3

*А. – П. Составьте схемы электролиза растворов веществ (на угольных анодах):*

$\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NiCl}_2$ . При электролизе, какого из предложенных вам веществ выделяется кислород? Сколько кислорода выделится при электролизе током силой  $30$  А в течение  $1,5$  часов?

Б.  $\text{NaOH}$ ;  $\text{AgNO}_3$ . При электролизе, какого из предложенных вам веществ выделяется водород? Сколько водорода выделится при электролизе током силой  $25$  А в течение одних суток?

В.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CaCl}_2$ . Сколько грамм серной кислоты подвергнется электролитическому разложению в течение  $20$  мин под действием тока силой  $120$  А?

Г.  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{SnCl}_2$ . Какое соединение образуется на катоде при электролизе нитрата натрия. Найдите его массу, если электролиз протекал  $2$  часа силой тока  $100$  А.

Д.  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{FeCl}_2$ . Сколько грамм меди выделится на электроде при пропускании через раствор электролита заряда  $241,25$  Кл?

Е.  $\text{HCl}$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ . Рассчитайте силу тока, который выделит  $50$  г водорода из раствора  $\text{HCl}$  в течение  $20$  мин.

Ж. KOH;  $\text{CuCl}_2$ . Найдите силу тока, с которой проводят электролиз раствора  $\text{CuCl}_2$ , массой 16,79 г, в течение 20 мин.

З.  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{CoCl}_2$ . Определите массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании через раствор нитрата серебра тока силой 50 А в течение 50 мин.

И.  $\text{BeCl}_2$ ;  $\text{CdSO}_4$ . Рассчитайте электрохимический эквивалент хлорида бериллия.

К.  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{CuBr}_2$ . При электролизе, какого из предложенных вам соединений образуется водород? Определите объём водорода, если электролитическое разложение проводят током силой 200 А в течение 2 часов.

Л.  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $\text{NiCl}_2$ . Какой заряд необходим для электрохимического превращения 34 г гидроксида кальция?

М.  $\text{PtCl}_2$ ;  $\text{Sn(NO}_3)_2$ . Как долго нужно проводить электролиз для получения 19,5 г платины, если сила тока составляет 120 А?

Н.  $\text{CuCl}_2$ ;  $\text{FeSO}_4$ . В течение какого времени осуществляется электролитическое разложение 38 г хлорида меди, содержащихся в растворе? Сила тока равна 65 А.

О.  $\text{Ba(OH)}_2$ ;  $\text{NaCl}$ . При электролизе, какого из предложенных вам соединений образуется кислород? Определите объём кислорода, если электролитическое разложение проводят током силой 40 А в течение 1 часа.

П.  $\text{MnBr}_2$ ;  $\text{Ni(NO}_3)_2$ . Определите электрохимические эквиваленты веществ, образующихся на катоде при электролизе нитрата никеля (II).

Р. Составьте схемы электролиза растворов  $\text{CuSO}_4$ , протекающих на угольном и растворимом медном анодах. В чём будет заключаться различие? Определите массу меди выделившуюся на катоде при пропускании тока силой 100 А в течение 30 мин через раствор  $\text{CuSO}_4$ ?

С. Составьте схемы электролиза растворов  $\text{Zn(NO}_3)_2$ , протекающих на угольном и растворимом цинковом анодах. В чём будет заключаться различие? Определите объём газа выделившегося на катоде при пропускании тока силой 50 А в течение 10 мин через раствор  $\text{Zn(NO}_3)_2$ ?

Т. Составьте схемы электролиза растворов  $\text{NiCl}_2$ , протекающих на угольном и растворимом никелевом анодах. В чём будет

заключаться различие? Какой заряд нужно пропустить через раствор хлорида никеля (угольный анод), чтобы подвергнуть превращению 0,325 г хлорида никеля?

У. Составьте схемы электролиза растворов  $Ti(NO_3)_2$ , протекающих на угольном и растворимом титановом анодах. В чём будет заключаться различие? Определите силу тока, пропускаемого через раствор  $Ti(NO_3)_2$  в течение 20 мин, если объём газа, выделившегося на аноде, составляет 2,79 л (угольный анод)?

Ф. Составьте схемы электролиза растворов  $CoCl_2$ , протекающих на угольном и растворимом кобальтовом анодах. В чём будет заключаться различие? Рассчитайте электрохимический эквивалент выделившегося на аноде продукта (электролиз проводят на угольном аноде).

### ***БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК***

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2007 г..
2. Вольхон В.В. Общая химия. Избранные главы: учебное пособие. СПб.: Лань, 2008 г.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-прес, 2006 г
4. Задачи и упражнения по общей химии/ Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2004 г.
5. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высш. шк., 2001 г.

## Стандартные потенциалы металлических электродов

Электрод	Электродная реак-	$E^0$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e = Li	-3,045
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> + e = Rb	-2,925
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e = K	-2,925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + e = Cs	-2,923
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba	-2,906
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca	-2,866
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e = Na	-2,714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg	-2,363
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> + 2e = Be	-1,847
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e = Al	-1,662
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e = Ti	-1,628
V <sup>2+</sup> /V	V <sup>2+</sup> + 2e = V	-1,186
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn	-1,180
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e = Cr	-0,913
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e = Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e = Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb	-0,126
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e = Fe	-0,036
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + e = 1/2H <sub>2</sub>	+0,000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu	+0,337
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> + e = Cu	+0,521
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e = Ag	+0,799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg	+0,854
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e = Pd	+0,987
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e = Pt	+1,190
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e = Au	+1,498
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> + e = Au	+1,691





# МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ)

Кафедра химии

Иванов, Иван Иванович  
2013 г.



ПОДПИСАНО И УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О. Г. Локтионова

2013 г.

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.  
ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ.**

Методические указания к лабораторной работе  
для студентов нехимических специальностей по дисциплине  
“Химия”

Курск 2013

УДК 546

Составители: И.В. Савенкова, Л.А. Егельская

Рецензент

Доктор химических наук, профессор Ниязи Ф.Ф.

**Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах:** Методические указания к лабораторной работе для студентов нехимических специальностей по дисциплине Химия”/ Юго-Зап. гос. ун-т; Сост.: И.В.Савенкова, Л.А. Егельская. Курск, 2013, с.23.

Содержатся краткие теоретические сведения к лабораторной работе, методики выполнения опытов, примеры составления окислительно-восстановительных реакций контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов по теме "Окислительно-восстановительные реакции". Предназначены для студентов технических специальностей.

Табл.2. Библиогр.4.

Текст печатается в авторской редакции.

Подписано в печать                      Формат 60x84 1/16.

Усл.печ. л.      . Уч.-изд. л.      . Тираж 100 экз. Заказ.      Бесплатно.

Юго–Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Дайте понятие степени окисления (с. о.)?
2. Как определить с.о. для элементов, входящих в состав молекул или сложных ионов? Приведите примеры.
3. Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным реакциям?
4. Дайте понятие процессов окисления и восстановления. Приведите примеры.
5. Что называется окислителем? Какие элементы или их соединения с точки зрения строения электронной оболочки атома проявляют окислительные свойства? Где в ПСЭ располагаются такие элементы?
6. Что называется восстановителем? Какие элементы или их соединения с точки зрения строения электронной оболочки атома проявляют восстановительные свойства? Где в ПСЭ располагаются такие элементы?
7. Дайте понятие окислительно-восстановительной двойственности .
8. Что происходит с окислителем и восстановителем во время окислительно-восстановительных процессов?
9. Какие окислительно-восстановительные реакции можно отнести к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления? Приведите примеры.
10. Какие окислительно-восстановительные реакции можно отнести к реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления? Приведите примеры.
11. Какие окислительно-восстановительные реакции относятся к реакциям диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)? Приведите примеры.
12. Какой баланс должен выдерживаться в окислительно-восстановительных реакциях? Как это достигается?
13. Дайте понятие методу электронных уравнений.
14. Дайте понятие метода электронно-ионных уравнений (полуреакций)
15. Как рассчитывается эквивалентная масса окислителя и восстановителя? Приведите примеры.
16. Какие свойства проявляют свободные металлы в окислительно-восстановительных реакциях?
17. Какая величина служит количественной характеристикой восстановительной активности металла в водном растворе?

18. Какие выводы о восстановительной активности металла позволяет сделать его положение в ряду напряжений металлов?
19. Как определить термодинамическую возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции в растворе в заданном направлении (при стандартных условиях)?
20. Что представляет собой явление пассивации металла? За счет чего она может произойти в агрессивном растворе?
21. Чем отличаются "кислоты-неокислители" от "кислот-окислителей"? Приведите примеры взаимодействия этих кислот с металлами.
22. Что представляют собой амфотерные оксиды и гидроксиды металлов? Как они ведут себя в растворах кислот и щелочей? Приведите примеры.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2007 г.
2. Задачи и упражнения по общей химии/ Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2004 г.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-прес, 2002 г.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2006 г.

**Степень окисления (с.о.)** – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения о чисто ионном характере химической связи.

Степень окисления может иметь положительное и отрицательное значение, которое обозначают арабскими цифрами со знаком "+" или "-" и ставят над символом элемента.

Например:  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3$ .

Для ряда элементов степень окисления атомов в соединениях постоянна (см. таблицу 1).

Таблица 1

Элемент	С. О.
Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (IA группа), H (кроме гидридов)	+1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba (IIA группа)	+2
Al, Sc	+3
Галогены в галлидах ( $\text{MeГx}^{-1}$ ); водород в гидридах ( $\text{MeHx}$ ); кислород в пероксидах ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	-1
O (кроме пероксидов)	-2

Нейтральные атомы и молекулы имеют нулевую степень окисления, например,  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{H}_2^0$ .

Пользуясь этими сведениями, можно вычислять степень окисления других атомов в соединениях, учитывая следующее правило:

*Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.*

**ПРИМЕР 1:** Определите степень окисления атома Mn в молекуле  $\text{KMnO}_4$ .

Решение. Обозначим с.о. атома Mn через X. Зная, что с.о. атома кислорода равна -2, атома калия +1, а алгебраическая сумма с.о. всех атомов равна нулю, составим уравнение:  $+1+X+4(-2)=0$ .  $X=+7$ , т.е. с.о. атома Mn равна +7.

**ПРИМЕР 2:** Определите степень окисления атома азота в ионе  $\text{NO}_3^-$ .

Решение. Обозначим с.о. атома N через Y. Зная, что с.о. атома кислорода равна -2, а алгебраическая сумма с.о. всех атомов равна заряду иона, т.е. равна -1, составим уравнение:  $Y+3(-2)=-1$ .  $Y=+5$ , т.е. с.о. атома азота равна +5.

**Реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.**

Отдача атомом электронов, которая сопровождается повышением его степени окисления, называется *процессом окисления*. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется *восстановителем*.

Например,  $\text{Na}^0 - 1e = \text{Na}^+$  - процесс окисления; Na - восстановитель

Присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления, называется *восстановлением*. Вещество, в состав которого входит восстанавливающийся элемент, называется *окислителем*.

Например,  $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$  - процесс восстановления;  $\text{Mn}^{+7}$  - окислитель.

### ОКИСЛИТЕЛИ

Окислительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в высшей степени окисления (высшая степень окисления элементов соответствует номеру группы ПСЭ):

1) Кислородсодержащие кислоты и их соли, в которых кислотообразующий элемент находится в высшей степени окисления ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

2) Ионы металлов в высшей степени окисления ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ).

Также к окислителям относятся простые вещества - типичные неметаллы,  $\text{O}_2$ , галогены в свободном виде ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ).

### ВОССТАНОВИТЕЛИ

Восстановительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в низшей степени окисления (для металлов низшая степень окисления соответствует номеру группы ПСЭ; для неметаллов с.о.=№гр.ПСЭ – 8):

1) Бескислородные кислоты и их соли, в молекулах которых носителями восстановительных свойств являются анионы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

2) Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов содержащие ион водорода H<sup>-</sup> (NaN, CaH<sub>2</sub>).

Также типичными восстановителями являются простые вещества: металлы (IA группа, IIA группа), H<sub>2</sub>, C (в виде угля или кокса), P, Si

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

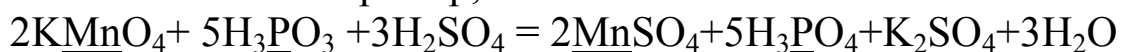
Атом элемента, находящийся в промежуточной степени окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например, Fe<sup>+2</sup> - 1e = Fe<sup>+3</sup>; ион Fe<sup>+2</sup> проявляет восстановительные свойства.

Fe<sup>+2</sup> + 2e = Fe<sup>0</sup>; ион Fe<sup>+2</sup> проявляет окислительные свойства.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три типа:

1) Межмолекулярное окисление-восстановление – реакции, в которых обмен электронами происходит между разными молекулами или ионами, при этом, одно вещество является окислителем, а другое – восстановителем. Например,

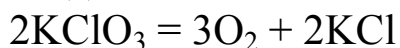


восстановитель 5 | P<sup>+3</sup> - 2e = P<sup>+5</sup>, процесс окисления

окислитель 2 | Mn<sup>+7</sup> + 5e = Mn<sup>+2</sup>, процесс

восстановления

2) Внутримолекулярное окисление-восстановление – реакции, в которых окислительные и восстановительные свойства проявляют атомы, входящие в состав одного и того же вещества. Например,



окислитель 2 | Cl<sup>+5</sup> + 6e = Cl<sup>-</sup>, процесс восстановления

восстановитель 3 | 2O<sup>-2</sup> - 4e = O<sub>2</sub>, процесс окисления

3) Самоокисление-самовосстановление (диспропорционирование) – реакции, в которых восстановителем и окислителем является элемент с переменной (промежуточной) степенью окисления, входящий в состав одного и того же вещества. Например,



восстановитель 3 | P<sup>+3</sup> - 2e = P<sup>+5</sup>, процесс окисления

окислитель 1 | P<sup>+3</sup> + 6e = P<sup>-3</sup>, процесс восстановления

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса, который выводят:  
а) из электронных уравнений; б) из электронно-ионных уравнений.

### Метод электронных уравнений

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций этим методом рекомендуется придерживаться следующего порядка:

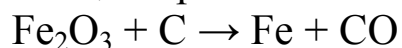
1. Запишите схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, определите элементы, которые изменяют в результате реакции степень окисления, найдите окислитель и восстановитель.

2. Составьте электронные уравнения исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

3. Подберите множители (основные коэффициенты) для электронных уравнений так, чтобы *число электронов, отданных при окислении, было равно числу электронов, полученных при восстановлении.*

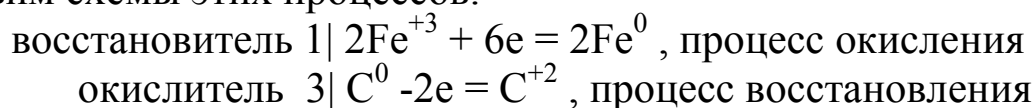
4. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

ПРИМЕР 3: Составить уравнение реакции восстановления оксида железа (III) углеродом. Реакция протекает по схеме:

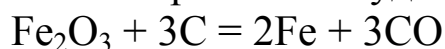


Решение: Железо восстанавливается, понижая степень окисления от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2.

Составим схемы этих процессов.



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем. Найдя наименьшее общее кратное между числами 2 и 6, определяем, что молекул восстановителя должно быть три, а молекул окислителя - две, т.е. находим соответствующие коэффициенты в уравнении реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления.. Уравнение будет иметь вид:



### Метод электронно-ионных уравнений (полуреакций).



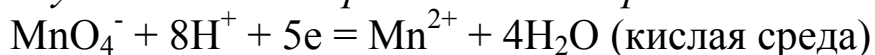
При составлении электронно-ионных уравнений учитывают форму существования веществ в растворе (простой или сложный ион, атом или молекула нерастворимого или труднодиссоциирующего в воде вещества). Чтобы составить уравнения окислительно-восстановительных реакций данным методом, рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Составьте схему реакции с указанием исходных веществ и продуктов реакции, отметьте ионы, изменяющие в результате реакции степень окисления, определите окислитель и восстановитель.

2. Составьте схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся в условиях реакции ионов или молекул.

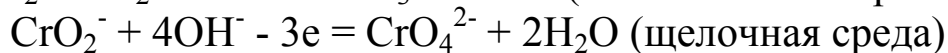
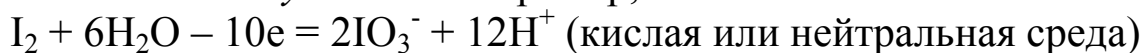
3. Уравняйте число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы воды, ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

*Следует помнить, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному, в зависимости от pH среды. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов. Например,*



$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$  (нейтральная или щелочная среда).

*Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде – за счет гидроксид ионов с образованием молекул воды. Например,*



4. Уравняйте суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавьте к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.

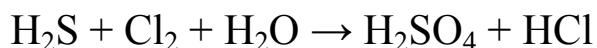
5. Подберите множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при

окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.

6. Сложите уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.

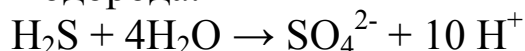
7. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

ПРИМЕР 4: Составить уравнение окисления сероводорода хлорной водой. Реакция протекает по схеме:

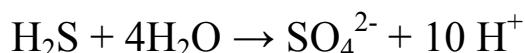


Решение. Восстановлению хлора соответствует следующее уравнение полуреакции:  $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ .

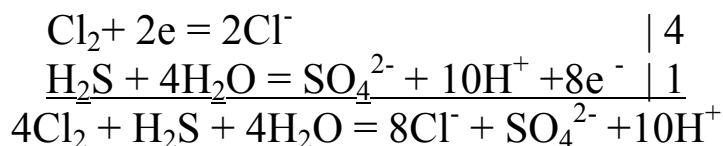
При составлении уравнения полуреакции окисления серы исходим из схемы:  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ . В ходе этого процесса атом серы связывается с четырьмя атомами кислорода, источником которых служат молекулы воды. При этом образуются восемь ионов  $\text{H}^+$ ; кроме того, два иона  $\text{H}^+$  высвобождаются из молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ . Всего образуются 10 ионов водорода:



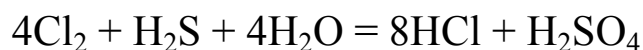
Левая часть схемы содержит только незаряженные частицы, а суммарный заряд ионов в правой части схемы равен +8. Следовательно, в результате окисления высвобождаются восемь электронов:



Поскольку отношение чисел электронов, принятых при восстановлении хлора и отданных при окислении серы, равно 8:2 или 4:1, то, складывая уравнения полуреакций восстановления и окисления, надо первое из них умножить на 4, а второе – на 1. Получаем:



В молекулярной форме полученное уравнение имеет следующий вид:



Одно и то же вещество в различных условиях может окисляться или восстанавливаться до разных степеней окисления соответствующего элемента, поэтому величина эквивалента

окислителя и восстановителя также может иметь различные значения.

*Эквивалентная масса окислителя равна его молярной массе деленной на число электронов  $n$ , которые присоединяет одна молекула окислителя в данной реакции.*

Например, в реакции восстановления  $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ .  $n=2$   
Следовательно, эквивалентная масса  $\text{Cl}_2$  равна  $M/2$ , т.е.  $71/2=35,5\text{г/моль}$ .

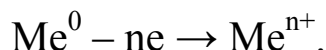
*Эквивалентная масса восстановителя равна его молярной массе деленной на число электронов  $n$ , которые отдает одна молекула восстановителя в данной реакции.*

Например, в реакции окисления  $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8e = \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$   
 $n=8$ . Следовательно, эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{S}$  равна  $M/8$ , т.е.  $34,08/8=4,26\text{г/моль}$ .

### **Поведение металлов в агрессивных средах.**

Под агрессивной средой мы должны понимать: 1) воду; 2) растворы кислот: а) кислоты-неокислители; б) кислоты-окислители; 3) растворы щелочей.

Металлы в агрессивных средах могут проявлять только свойства восстановителя, т.к.  $\text{Me}^0$  находится в низшей степени окисления:



Соответственно среда содержит окислитель.

Термодинамическим условием осуществления любого химического процесса служит уменьшение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). При отрицательном значении величины  $\Delta G$ , процесс идет самопроизвольно в данных условиях.

$$\Delta G = -n\Delta E F,$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,

$\Delta E$  – ЭДС окислительно-восстановительного процесса,

$F$  – электрохимическая константа (число Фарадея).

Отсюда видно, что термодинамическим условием осуществления такого окислительно-восстановительного процесса является положительное значение электродвижущей силы (ЭДС), возникающей за счет различия окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}}$$

***Взаимодействие металла с водой и кислотой-неокислителем***

Схема процесса взаимодействия металла с водой:

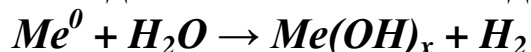
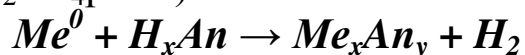


Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-неокислителем (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>разб.):



Окислительное действие воды и кислот-неокислителей осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0 ( $E^0_{H^+/H} = 0V$ ). Отсюда следует, что ЭДС окислительно-восстановительного процесса взаимодействия металла с водой и кислотой-неокислителем – положительно в тех случаях, когда стандартный окислительно-восстановительный потенциал металла ( $E^0_{Me/Me}$ ) больше нуля.

Практическое осуществление подобных реакций возможно, если при взаимодействии металла, стоящего в ряду напряжения до водорода, с водой или кислотой-неокислителем образуются соответственно растворимый гидроксид или растворимая соль.

**ПРИМЕР 5:** Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе **ЦИНК И ВОДА**. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Окислительное действие воды осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя  $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$ .

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = E^0(H^+/H) - E^0(Zn^{2+}/Zn) = 0 - (-0,76) = +0,76V.$$

ЭДС больше нуля значит с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия цинка с водой при обычных условиях осуществима.

Однако, реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии воды на металл в качестве такого продукта образуются гидроксиды металлов. Гидроксид цинка Zn(OH)<sub>2</sub> малорастворим и при образовании пленки этого продукта на поверхности цинка

реакция практически прекращается. При обычных условиях цинк в воде не растворим.

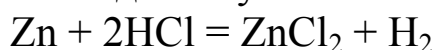
**ПРИМЕР 6:** Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *ЦИНК И СОЛЯНАЯ КИСЛОТА*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Окислительное действие соляной кислоты (кислота-неокислитель) осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$ .

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = E^0(\text{H}^+/\text{H}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - (-0,76) = +0,76\text{В}.$$

ЭДС больше нуля, значит с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия цинка с соляной кислотой при обычных условиях осуществима.

Однако, реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии кислоты-неокислителя на металл в качестве такого продукта образуются соли. Хлорид цинка  $\text{ZnCl}_2$  растворим и при обычных условиях цинк взаимодействует с соляной кислотой.



восстановитель 1 |  $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ ; процесс окисления

окислитель 1 |  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ; процесс восстановления

### ***Взаимодействие металла с кислотой-окислителем***

Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-окислителем:



К *кислотам-окислителем* (окислительные свойства проявляет анион кислотного остатка) относятся  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (только концентрированная), царская водка (смесь соляной и азотной кислот). Для определения термодинамической возможности растворения металлов в подобных кислотах необходимо вычислить ЭДС реакции как разность между стандартными окислительно-

восстановительными потенциалами для процессов восстановления ее анионов (или недиссоциированных молекул) и окисления металла.

Продуктами восстановления сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  могут быть оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$ , нейтральная сера S или сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ , а нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  – оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$ , оксид азота (II)  $\text{NO}$ , оксид азота (I)  $\text{NO}$ , молекулярный азот  $\text{N}_2$ , аммиак  $\text{NH}_3$  или нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Состав продукта восстановления зависит от условий протекания реакции: от концентрации кислоты, степени чистоты металла, однородности его структуры, наличии примесей и т.п.

Как правило, для учебных целей, применяют следующие допущения:

ТАБЛИЦА 2

Название кислоты	Активность металла	Продукты восстановления
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (концентр.)	Активные металлы ( $E_{\text{Me/Me}}^0 < -1,7 \text{ В}$ )	$\text{H}_2\text{S}$
	Средней активности металлы ( $-1,7 \text{ В} < E_{\text{Me/Me}}^0 < 0$ )	S
	Малоактивные металлы ( $E_{\text{Me/Me}}^0 > 0 \text{ В}$ )	$\text{SO}_2$
$\text{HNO}_3$ (разбавленная)	Активные металлы ( $E_{\text{Me/Me}}^0 < -1,7 \text{ В}$ )	$\text{NH}_3, (\text{NH}_4\text{NO}_3)$
	Средней активности металлы ( $-1,7 \text{ В} < E_{\text{Me/Me}}^0 < 0$ )	$\text{N}_2$
	Малоактивные металлы ( $E_{\text{Me/Me}}^0 > 0 \text{ В}$ )	$\text{N}_2\text{O} (\text{NO})$
$\text{HNO}_3$ (концентр.)	Активные металлы ( $E_{\text{Me/Me}}^0 < -1,7 \text{ В}$ )	NO ( $\text{N}_2\text{O}$ )
	Средней активности металлы ( $-1,7 \text{ В} < E_{\text{Me/Me}}^0 < 0$ )	
	Малоактивные металлы ( $E_{\text{Me/Me}}^0 > 0 \text{ В}$ )	$\text{NO}_2$

Однако практическая возможность любого процесса определяется не только термодинамическим фактором, но и растворимостью продуктов реакции. Так гетерогенные процессы окисления металла в агрессивных средах могут тормозиться за счет образования на поверхности металла нерастворимой пленки продукта этого взаимодействия (*пассивация*), препятствующей проникновению частиц окислителя к поверхности металла.

**Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо, кобальт, никель, алюминий, хром, титан.**



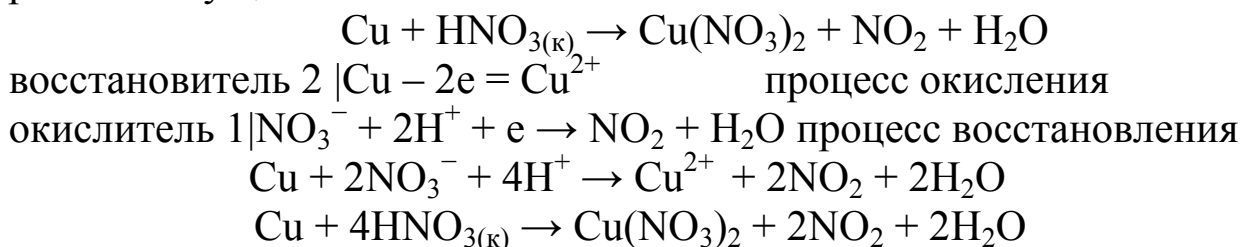


**ПРИМЕР 7:** Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *МЕДЬ И АЗОТНАЯ КИСЛОТА КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Окислительное действие азотной кислоты (кислота-окислитель) осуществляется за счет нитрат-ионов  $NO_3^-$ . Состав продуктов восстановления кислоты зависит от активности металла и концентрации кислоты (см. таблицу 2). В рассматриваемом случае взаимодействия малоактивного металла меди с концентрированной азотной кислотой продуктом восстановления будет оксид азота (IV)  $NO_2$ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^0(NO_3^-/NO_2) = +0,78В$ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя  $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34В$ . ЭДС =  $E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = E^0(NO_3^-/NO_2) - E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,78 - 0,34 = +0,44В$ .

ЭДС больше нуля, значит, с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия меди с концентрированной азотной кислотой при обычных условиях осуществима.

Однако реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии конц. азотной кислоты на медь продуктами реакции будут  $Cu(NO_3)_2$ ,  $NO_2$  и  $H_2O$ . В связи с хорошей растворимостью нитрата меди, пассивации поверхности металла не происходит, и реакция реально осуществима:



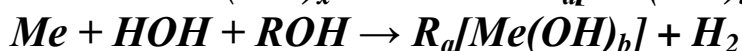
### ***Взаимодействие металла с водным раствором щелочи.***

В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды (за счет ионов  $H^+$ ). Поэтому

термодинамическая возможность окисления металлов в этих случаях определяется, как и при действии воды, положением металла в ряду напряжений относительно водорода. А практическую возможность осуществления данной реакции определяет растворимость полученного гидроксида в щелочах. ***В щелочах растворяются гидроксиды, проявляющие амфотерные свойства (гидроксиды бериллия, цинка, олова(II), алюминия, хрома (III) и т.д.),***



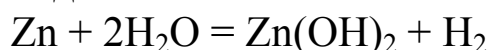
если амфотерный гидроксид, то



ПРИМЕР 8: Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе ***ЦИНК И РАСТВОР ГИДРОКСИДА НАТРИЯ***. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Взаимодействие металла с раствором щелочи состоит из двух этапов. На первом этапе взаимодействует металл с водой, и если образуется амфотерный гидроксид, то на втором этапе он взаимодействует со щелочью.

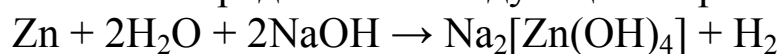
В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды (за счет ионов  $\text{H}^+$ ). Поэтому термодинамическая возможность окисления металлов в этих случаях определяется, как и при действии воды (см. пример 5). В данном случае есть термодинамическая возможность осуществления взаимодействия цинка с водой.



Образовавшийся гидроксид цинка амфотерный, следовательно взаимодействует со щелочью, т.е. практически реакция осуществима.



Суммарно процесс взаимодействия цинка с раствором гидроксида натрия можно представить следующим образом:



восстановитель  $1|\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  процесс окисления

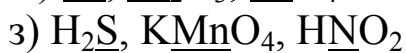
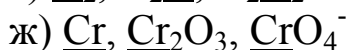
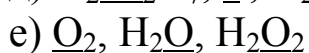
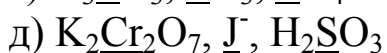
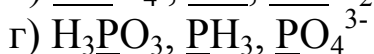
окислитель  $1|2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  процесс восстановления



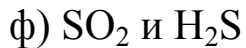
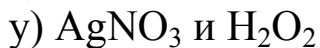
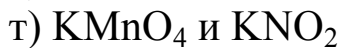
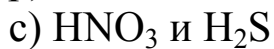
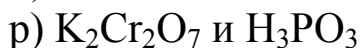
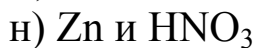
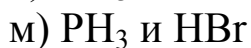
## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ

## ЗАДАНИЯ

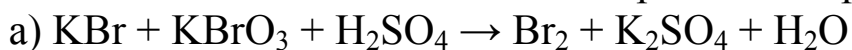
1.1. Исходя из степени окисления подчеркнутого элемента, определите, какое соединение или ион является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.



1.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами, приведенными ниже? Почему? Ответ мотивируйте рассмотрев степень окисления подчеркнутых элементов.



2. Пользуясь методом электронного баланса (или методом полуреакций), расставьте коэффициенты в данном уравнении реакции. Укажите, какое вещество является окислителем, какое - восстановителем. Рассчитайте эквивалентную массу окислителя. Окислительно-восстановительная реакция выражается схемой



- в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$   
 г)  $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ж)  $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 з)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 и)  $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KBr}$   
 к)  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 л)  $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 м)  $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 н)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 о)  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 п)  $\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 р)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ClO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 с)  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 т)  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 у)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ф)  $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системах, приведенных ниже.

Проанализируйте практическую возможность этого взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция протекает, составьте уравнение методом электронного баланса.

- а) алюминий в концентрированной серной кислоте и цинк в растворе NaOH.  
 б) цинк в концентрированной серной кислоте и алюминий в растворе NaOH  
 в) медь в концентрированной азотной кислоте и олово в растворе KOH  
 г) висмут в концентрированной азотной кислоте и цинк в растворе KOH  
 д) магний в концентрированной серной кислоте и медь в растворе NaOH  
 е) медь в разбавленной азотной кислоте и олово в растворе NaOH  
 ж) медь в концентрированной серной кислоте и галлий в растворе KOH

- з) магний в разбавленной азотной кислоте и хром в растворе NaOH
- и) цинк в концентрированной серной кислоте и бериллий в растворе KOH
- к) висмут в концентрированной серной кислоте и золото в растворе NaOH
- л) цинк в разбавленной серной кислоте и хром в растворе KOH
- м) медь в концентрированной соляной кислоте и алюминий в растворе NaOH
- н) кобальт в разбавленной азотной кислоте и серебро в растворе KOH
- о) марганец в концентрированной серной кислоте и галлий в растворе KOH
- п) висмут в концентрированной азотной кислоте и медь в растворе NaOH
- р) кобальт в концентрированной азотной кислоте и цинк в растворе NaOH
- с) цинк в концентрированной азотной кислоте и алюминий в растворе KOH
- т) марганец в концентрированной соляной кислоте и олово в растворе KOH
- у) медь в концентрированной азотной кислоте и галлий в растворе NaOH
- ф) магний в разбавленной серной кислоте и бериллий в растворе KOH

# МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра химии



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Люктинова

«*11*» *апреля* 2013 г.

## КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и  
для самостоятельной работы студентов  
технических специальностей

Курск 2013

УДК 546

Составитель: И. В. Савенкова, Е. А. Фатьянова

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Ф.Ф.Ниязи*

**Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии** [Текст]: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов технических специальностей / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И. В. Савенкова, Е. А. Фатьянова. Курск, 2013, 22 с.: табл. 1, прилож. 1, Библиогр.: с. 3.

Излагаются теоретические материалы по теме: Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии, рассматриваются примеры решения задач по данной теме, представлена лабораторная работа и индивидуальные задания для студентов.

Предназначены для студентов технических специальности

Текст печатается в авторской рецензии

Подписано в печать 18.05.2011 Формат 60x84 1/16.  
Усл.печ. л. 1,3 . Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100 экз. Заказ. Бесплатно.  
Юго–Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

1. Понятие коррозии металлов и сплавов.
2. Термодинамические условия протекания коррозии.
3. Основные стадии коррозионного процесса.
4. Виды коррозии: химическая и электрохимическая. Сущность процессов, протекающих при химической (газовой) коррозии. Примеры данного вида коррозии.
5. Особенность электрохимической коррозии и причины, её вызывающие.
6. Коррозионный элемент. Анодный и катодный процессы.
7. Роль внешней среды в протекании электрохимической коррозии. Кислородная и водородная деполяризация.
8. Структурная неоднородность металла, а также деформация изделия как одни из причин электрохимической коррозии.
9. Методы защиты металлов от коррозии. Легирование и нанесение защитных покрытий.
10. Электрохимические способы защиты металлических изделий от коррозии. Протекторный и катодный способы предотвращения разрушения металлов.
11. Изменение состава коррозионной среды как один из способов защиты от коррозии. Ингибиторы коррозии, механизм их действия.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2007 г..
2. Вольхон В.В. Общая химия. Избранные главы: учебное пособие. СПб.: Лань, 2008 г.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-прес, 2006 г
4. Задачи и упражнения по общей химии/ Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2004 г.
5. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высш. шк., 2001 г.

**КОРРОЗИЯ** - процесс само-произвольного разрушения металлов и сплавов под действием окружающей среды; данный процесс является окислительно-восстановительным и протекает на границе раздела фаз.

Процесс коррозии характеризуется уменьшением энергии Гиббса системы ( $G < 0$ ).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии;  $\Delta H < 0$ , т.к. химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов и сплавов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве;

$\Delta S$  – изменение энтропии;  $\Delta S > 0$ , т.к. продукт коррозии имеет более неупорядоченную структуру, чем металл или сплав. Например, железо (Fe) имеет твердую кристаллическую структуру, а продукт коррозии (FeOOH) – рыхлую структуру, которая характеризуется большим значением энтропии;

$T$  – температура, которая может меняться в различных пределах, в зависимости от условий протекания коррозионного процесса.

При рассмотрении любого коррозионного процесса, можно выделить основные стадии:

1. подвод частиц агрессивной среды (окислителя) к поверхности металла или сплава;
2. закрепление частиц агрессивной среды на поверхности твердой фазы (процесс адсорбции);
3. ослабление связи частиц агрессивной среды ;
4. химическое взаимодействие металла или сплава и агрессивной среды;
5. формирование фазы продукта коррозии;
6. отвод продукта коррозии из зоны химической реакции.

По механизму протекания коррозионного процесса, который зависит от характера внешней среды, различают *химическую и электрохимическую коррозию*.

## **ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ**

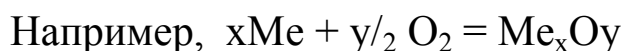
**Химическая коррозия** – самопроизвольное разрушение металла или сплава в окислительных средах, которые не проводят электрический ток.

К ней относятся:

а) высокотемпературная коррозия в атмосфере сухих газов, т.е. при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла или сплава (сухой воздух, хлор, сероводород и т.д.);

б) коррозия в жидких неэлектропроводных средах. К ним относятся жидкости органического происхождения (бензин, керосин, сернистая нефть и т.д.), а также ряд жидкостей неорганического происхождения (расплавленная сера, жидкий бром и др.).

*Сущность химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, которая протекает между металлом или сплавом и окислителем.*

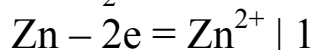
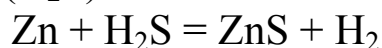


При окислении металла или сплава образуется пленка продукта коррозии, которая может проявлять различные свойства, т.е. защищать поверхность от дальнейшего окисления или не защищать. Чтобы пленка продукта коррозии обладала защитными свойствами, она должна удовлетворять следующим требованиям:

1. быть сплошной, непористой;
2. иметь хорошее сцепление с металлом;
3. быть химически инертной по отношению к данной агрессивной среде;
4. обладать твердостью и износостойкостью.

**ПРИМЕР 1:** Рассмотрите процесс коррозии цинковой пластины в атмосфере сухого сероводорода при температуре 400К.

Ответ: В атмосфере любого сухого газа при высоких температурах протекает химическая коррозия, сущность которой, в данном случае, сводится к окислительно-восстановительной реакции между металлом (Zn) и окислителем (H<sub>2</sub>S):

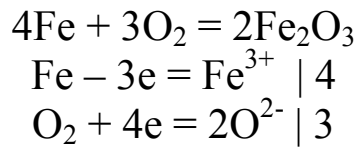


Продуктом коррозии является сульфид цинка.

**ПРИМЕР 2:** Опишите процесс коррозии железного гвоздя, помещенного в бензин, который насыщен кислородом.



Ответ: В чистом виде органические растворители не реагируют с металлами, но в присутствии примесей химическое взаимодействие протекает интенсивно. В данном случае будет протекать химическое взаимодействие между железом и кислородом:



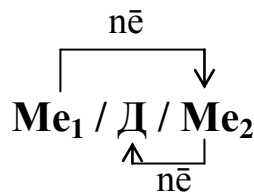
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Электрохимическая коррозия** – самопроизвольное разрушение металла или сплава в среде электролита:

- в растворах электролитов (растворы щелочей, кислот и солей; морская вода);
- в атмосфере любого влажного газа;
- в почве.

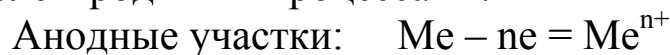
Металлы и сплавы неоднородны. При соприкосновении их с электролитами, участки с более низким значением потенциала играют роль анода, а другие, с более высоким значением потенциала – роль катода. Таким образом, на поверхности металла или сплава возникает множество микрогальванических пар, и, чем их больше, тем больше скорость разрушения поверхности металла или сплава в электролите.

При электрохимической коррозии протекают раздельно два процесса: окисление на анодных участках и восстановление на катодных участках, при этом образуется *коррозионный элемент*:



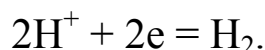
где Д – деполяризатор.

Схематично процесс электрохимической коррозии можно описать следующими электродными процессами:

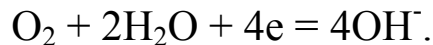


Катодный процесс зависит от кислотности среды (рН):

а) если  $\text{pH} < 7$  (в растворах кислот и солей, гидролизующихся по катиону), то деполяризатором являются ионы водорода  $\text{H}^+$ , и на катодных участках осуществляется *водородная деполяризация*, протекающая по схеме:



б) если  $\text{pH} \geq 7$  (в нейтральных и щелочных средах), то деполяризатором являются молекулы кислорода, растворенные в электролите, и на катодных участках осуществляется кислородная деполяризация, протекающая по схеме:



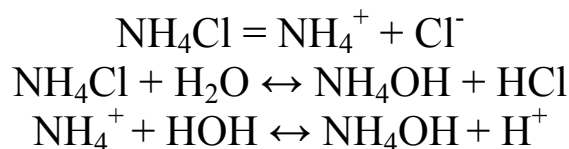
Возможны различные случаи возникновения коррозионных гальванических пар:

*1. Контакт с электролитом двух разных металлов*

ПРИМЕР 3: Рассмотрите химические процессы, протекающие при контакте цинковой и свинцовой пластин, погруженных в раствор хлорида аммония.

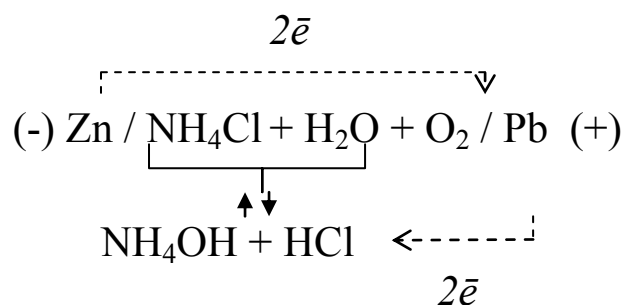
Ответ: В данном случае мы имеем дело с контактной электрохимической коррозией.  $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{В}$ , а  $E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13\text{ В}$ . Следовательно, цинк, характеризующийся более низким значением электродного потенциала, будет проявлять свойства анода, а свинец с большим значением электродного потенциала – свойства катода.

В водном растворе хлорид аммония подвергается процессу гидролиза по катиону слабого основания :



В результате гидролиза среда раствора становится кислой, т.к. накапливаются ионы водорода  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} < 7$ ), следовательно, деполяризатором являются ионы водорода  $\text{H}^+$ , а на катодных участках осуществляется водородная деполяризация

Строение и работа коррозионного элемента описывается следующей схемой:



Анодные участки :  $Zn - 2e = Zn^{2+}$

Катодные участки:  $2H^+ + 2e = H_2$  (pH < 7)

Суммарное уравнение коррозии:  $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$

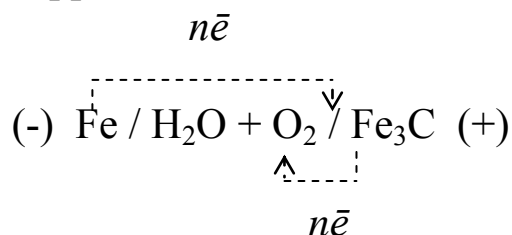
Продуктом коррозии является хлорид цинка.

2. Контакт металла с его химическим соединением или с неметаллическими включениями (например, углеродистая сталь  $Fe_3C$ , где железо контактирует с углеродом);

ПРИМЕР 4: Какие химические процессы протекают при разрушении углеродистой стали во влажном воздухе?

Ответ: При контакте углеродистой стали ( $Fe_3C$ ) с влажным воздухом происходит электрохимическая коррозия. Это связано с тем, что на поверхности стали конденсируется тонкий слой воды, насыщенной кислородом, который является электропроводящей средой (pH=7, т.е. среда - нейтральная). На кристаллах Fe и  $Fe_3C$  возникают разные потенциалы, причем,  $E^0(Fe) < E^0(Fe_3C)$ , следовательно, Fe будет играть роль анодных участков, а  $Fe_3C$  - роль катодных участков.

Строение и работа коррозионного элемента описывается схемой:



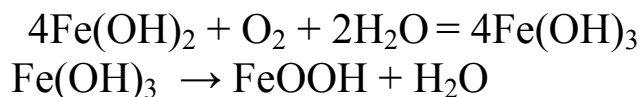
Анодные участки:  $Fe - 2e = Fe^{2+}$  | 2

Катодные участки:  $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$  | 1

Суммарное уравнение реакции:  $2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$

$Fe(OH)_2$  – белая ржавчина, промежуточный продукт коррозии железа при pH=7.

Дальнейшее окисление железа протекает по следующим схемам:



$FeOOH$  – бурая ржавчина, конечный продукт коррозии железа при pH=7.

3. Структурная неоднородность металла (например, дефекты кристаллических решеток, деформации и неровности поверхности металла).

Коррозионному разрушению, обусловленному дефектами кристаллической решётки, как правило, подвергаются металлические изделия, не имеющие других структурных нарушений. При этом коррозионные элементы представляют собой микрогальванические пары. Причина их образования кроется в неоднородности кристаллической структуры поверхностного слоя металла. Как правило, дефекты кристаллической решётки в каждом кристалле перемещаются к его границам и там локализуются. При контакте с электролитом *полированной* поверхности металлического изделия на границах кристалла возникает более отрицательный потенциал, чем в его центре. Поэтому каждый кристалл будет представлять собой коррозионный элемент.

$$E (\text{граница кристалла}) < E (\text{центр кристалла})$$

В результате работы таких коррозионных элементов имеет место интеркристаллитная коррозия – растворяются границы кристаллов.

При контакте *шероховатой* поверхности металлического изделия с раствором электролита возникает множество микрогальванических пар вследствие неравномерного распределения поверхностной энергии по выступам и впадинам. Выступы на поверхности металла представляют собой более энергоёмкие зоны по сравнению с впадинами. Поэтому металл выступов имеет меньший потенциал.

$$E (\text{Me, выступ}) < E (\text{Me, впадина})$$

Это приводит к образованию множества коррозионных элементов. Металл выступов выполняет функцию анода и в результате работы коррозионного элемента растворяется, выступы сглаживаются.

В *деформированных*, например, в изогнутых изделиях, гальванические элементы возникают в результате образования разных потенциалов на их выпуклой и вогнутой сторонах.

$$E (\text{выпуклая сторона}) < E (\text{вогнутая сторона})$$

При этом анодом служит выпуклая часть, катодом – её вогнутая часть. Продукт коррозии будет располагаться только на вогнутой (катодной) части.

В одинаковых условиях скорость коррозионного процесса в случае полированной поверхности металла гораздо ниже, чем скорость коррозии шероховатой поверхности того же металла или деформированного металла. Это связано с более низким значением ЭДС микрогальванических пар. Кроме того, катодные участки полированной по-



Анодный процесс:  $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Катодный процесс:  $pH < 7; 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \uparrow$

Суммарное уравнение коррозии:  $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ОТ КОРРОЗИИ

Все методы защиты от коррозии можно условно разделить на следующие группы:

### 1. ЛЕГИРОВАНИЕ.

В состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам, медь, титан и т.д.

Введение добавок к сталям приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, которые предохраняют сплав от дальнейшей коррозии. При этом используют сплавы *жаростойкие* (стойкие по отношению к газовой коррозии при высоких температурах) и *жаропрочные* (сплавы, сохраняющие свою высокую механическую прочность при значительных повышениях температуры).

## 2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

2.1. *Металлические покрытия* – цинк, кадмий, алюминий, олово, серебро и др., а также сплавы – бронза, латунь и т.д. В свою очередь металлические покрытия разделяются на:

а) анодные покрытия - покрытие, у которого потенциал меньше потенциала защищаемой поверхности. При нарушении такого покрытия в первую очередь будет окисляться само покрытие.

б) катодные покрытия – покрытие, у которого потенциал больше потенциала защищаемой поверхности. При нарушении такого покрытия в первую очередь будет окисляться защищаемая поверхность.

2.2. *Неметаллические покрытия*. Их можно разделить на:

а) неорганические покрытия – неорганические эмали (различные силикаты), оксиды металлов, соединения хрома и фосфора и т.д.

б) органические покрытия – лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, резиной, полимерными пленками и т.п.

## 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Данный метод основан на торможении катодных или анодных процессов.

а) протекторная защита – к защищаемой поверхности конструкции присоединяется деталь из более активного металла (*протектор*), чем защищаемая поверхность. При этом образуется коррозионная пара, в которой защищаемая поверхность будет катодом, а разрушаться в первую очередь будет протектор. Протекторная защита эффективно используется при защите кораблей от коррозии.

б) катодная защита – защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока и становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной, электрод, который растворяется, а на защищаемом сооружении выделяется водород. Катодная защита используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей, водных резервуаров.

#### 4. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

а) Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, которые опасны в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах деполяризатором является кислород, поэтому его удаляют кипячением или восстанавливают.

б) Для замедления процессов коррозии широко используют ингибиторы. **Ингибиторы** - вещества, которые при добавлении в агрессивную среду, уменьшают скорость коррозии. Они используются в тех случаях, когда в системе редко или мало обновляется раствор электролита ( в парогенераторах, системах охлаждения и т.д.)

Механизм действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности, и затем тормозятся катодные или анодные процессы. В качестве ингибиторов используют органические вещества, содержащие серу, азот и кислород (уротропин), неорганические вещества ( $H_2O_2$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $NaNO_2$  и т.д.)

#### 5. РАЦИОНАЛЬНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ

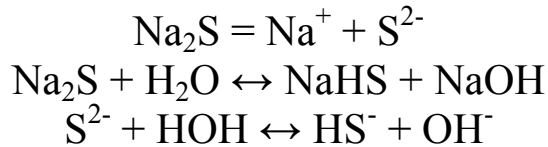
При конструировании исключить (по возможности) или сократить число и размеры особо опасных, с точки зрения коррозии, участков (например, сварных швов, узких щелей); предусмотреть специальную защиту металлической конструкции от коррозии.

ПРИМЕР 6: К какому типу покрытия относится лужение железа (железо покрывают оловом)? Рассмотрите схему коррозионного процесса, происходящего при нарушении целостности покрытия в растворе сульфида натрия.

Ответ: Коррозия луженого железа осуществляется за счет работы коррозионного элемента, состоящего из железа и олова.

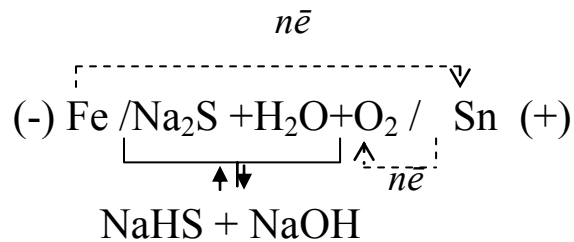
$E^0(\text{Fe}) = -0,44\text{В}$ , а  $E^0(\text{Sn}) = -0,14\text{В}$ . Т.к. потенциал покрытия больше потенциала металла изделия, то при нарушении целостности покрытия в первую очередь будет окисляться металл изделия, т. е. данное покрытие относится к катодным покрытиям.

В водном растворе сульфид натрия подвергается гидролизу по аниону слабой кислоты:



В результате гидролиза среда раствора электролита становится щелочной ( $\text{pH} > 7$ ), т.к. накапливаются гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , следовательно, деполяризатором являются молекулы кислорода, растворенные в воде, и на катодных участках будет осуществляться кислородная деполяризация.

Процесс коррозии протекает по схеме:



Анодные участки:  $\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$

Катодные участки:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$

Суммарное уравнение:



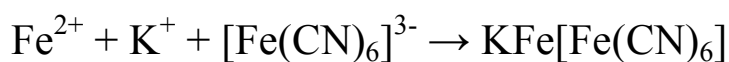
**ПРИМЕР 7:** Какой из металлов – цинк или медь – можно использовать в качестве протектора для защиты от электрохимической коррозии железной конструкции? Рассмотрите схему коррозионного разрушения железной конструкции в почвенном растворе с  $\text{pH} = 4$ .

Ответ:  $E^0(\text{Fe}) = -0,44\text{В}$ ;  $E^0(\text{Zn}) = -0,76\text{В}$ ;  $E^0(\text{Cu}) = 0,34\text{В}$ . В качестве протектора используется наиболее активный металл, у которого потенциал меньше, чем потенциал защищаемой конструкции. В данном случае в качестве протектора для защиты железной конструкции от электрохимической коррозии необходимо использовать цинк, т.к.  $E^0(\text{Zn}) < E^0(\text{Fe})$ .





(III) калия-железа (II) тёмно- синего цвета, называемого турнбелевая синь.



Через 2-3 минуты опишите изменение цвета фильтровальной бумаги, форму и распределение пятен. Опишите наблюдения, запишите уравнения электродных реакций и схему коррозионного процесса.

### Опыт 2. *Коррозия железа в контакте с углеродом*

Заполните U-образную трубку на  $\frac{1}{2}$  объёма 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой стальные и графитовые стержни. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3-4 капли раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3-4 капли фенолфталеина.

Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение. Отключите вольтметр, замкните внешнюю цепь и наблюдайте за работой элемента. Как изменяется окраска раствора в катодном и анодном пространствах.

Запишите уравнения катодного и анодного процессов, составьте суммарное уравнение коррозионного процесса и схему коррозионного элемента.

### Опыт 3. *Легирование металла*

В качестве легирующих добавок к железу применяют никель и хром. В две пробирки налейте на  $\frac{1}{2}$  объёма воды и добавьте 2-4 мл раствора серной кислоты и 2-3 капли раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В одну пробирку поместите зачищенную наждачной бумагой и промытую проточной водой стальную пластинку, во вторую пробирку – пластинку из нержавеющей стали (незачищенную).

Отметьте изменение цвета раствора через 5 минут и количество выделяющихся пузырьков газа в единицу времени.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов. Приведите схему коррозионного процесса и уравнение суммарной реакции. Объясните причину различного поведения пластинок в растворе кислоты.

### Опыт 4. *Анодные и катодные защитные покрытия*

В две пробирки налейте на  $\frac{1}{2}$  объёма воды и добавьте 1-2 мл раствора серной кислоты и 2-4 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – лужёного железа. Отметьте изменение цвета раствора через 5 минут.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным, какое – катодным.

Вылейте растворы из пробирок; полоски железа хорошо промойте водой и проделайте опыт с раствором щёлочи. Наблюдения запишите и объясните так же, как в случае с кислым раствором.

### Опыт 5. *Протекторная защита металла*

#### А. Протекторная защита свинца

В две пробирки налейте на  $\frac{1}{2}$  объёма 0,4 М раствора уксусной кислоты  $CH_3COOH$  и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую – такую же полоску свинца, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится жёлтое окрашивание.

Объясните наблюдаемые явления. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии.

#### Б. Протекторная защита стали

В две пробирки налейте на  $\frac{1}{2}$  объёма 0,1 М раствора серной кислоты и 2-4 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В одну пробирку поместите стальную полоску, в другую – такую же полоску стали, но в контакте с цинком.

Запишите ваши наблюдения и объясните их, написав уравнения анодного и катодного процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии.

### Опыт 6. *Влияние ингибитора на скорость коррозии*

В две пробирки налейте на  $\frac{1}{2}$  объёма 0,1 М раствора серной кислоты и поместите в каждую пробирку полоску железа или железные стружки. В одну пробирку добавьте уротропин или другой ингибитор.

Наблюдения запишите и объясните. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии.

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### Задание 1

Определите тип коррозии. Составьте уравнения процессов, протекающих в каждом из случаев, и схему коррозионного элемента для случая электрохимической коррозии. Укажите тип коррозионного разрушения.

- (А) а/ Шероховатая железная пластинка в среде газообразного хлора при  $T=573\text{ K}$ ;  
б/ Изогнутая цинковая пластинка в растворе  $\text{K}_2\text{S}$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (Б) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при  $T=300\text{ K}$ ;  
б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (В) а/ Полированная алюминиевая пластина в сухом воздухе при  $T=400\text{ K}$ ;  
б/ Шероховатая железная пластинка в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (Г) а/ Шероховатая железная пластинка в сухом воздухе при  $T=373\text{ K}$ ;  
б/ Изогнутая железная пластина в растворе  $\text{NiSO}_4$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (Д) а/ Шероховатая цинковая пластинка в сухом сероводороде при  $T=300\text{ K}$ ;  
б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе  $\text{FeCl}_2$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (Е) а/ Изогнутая пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при  $T=300\text{ K}$ ;  
б/ Изогнутая цинковая пластина в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (Ж) а/ Шероховатая алюминиевая пластина в водяном паре при  $T=423\text{ K}$ ;  
б/ Изогнутая железная пластина в растворе  $\text{HCl}$  при  $T=298\text{ K}$ .
- (З) а/ Полированная цинковая пластина в сухом сероводороде при  $T=360\text{ K}$ ;  
б/ Полированная цинковая пластина в растворе  $\text{CuSO}_4$  при  $T=298\text{ K}$ .

- (И) а/ Изогнутая пластина из углеродистой стали в насыщенном кислороде бензине при  $T=298\text{K}$ ;  
б/ Изогнутая алюминиевая пластина в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при  $T=298\text{K}$ .
- (К) а/ Полированная алюминиевая пластина в сухом воздухе при  $T=398\text{K}$ ;  
б/ Пластина из углеродистой стали в растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при  $T=298\text{K}$ .
- (Л) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при  $T=350\text{K}$ ;  
б/ Шероховатая цинковая пластинка во влажном воздухе при  $T=298\text{K}$ .
- (М) а/ Шероховатая железная пластинка в насыщенном кислороде керосине при  $T=298\text{K}$ ;  
б/ Пластина из углеродистой стали в растворе  $\text{CrCl}_2$  при  $T=298\text{K}$ .
- (Н) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в насыщенном хлором керосине при  $T=298\text{K}$ ;  
б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  при  $T=298\text{K}$ .
- (О) а/ Полированная цинковая пластина во влажном воздухе при  $T=300\text{K}$ ;  
б/ Пластина из углеродистой стали в растворе  $\text{NaOH}$  при  $T=298\text{K}$ .
- (П) а/ Полированная железная пластина в водяном паре при  $T=473\text{K}$ ;  
б/ Изогнутая цинковая пластина в растворе  $\text{KCl}$  при  $T=298\text{K}$ .
- (Р) а/ Шероховатая алюминиевая пластинка в сухом хлороводороде при  $T=380\text{K}$ ;  
б/ Изогнутая железная пластина в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $T=298\text{K}$ .
- (С) а/ Шероховатая железная пластинка в сухом сероводороде при  $T=330\text{K}$ ;  
б/ Шероховатая алюминиевая пластинка в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  при  $T=298\text{K}$ .
- (Т) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в газообразном хлоре при  $T=398\text{K}$ ;  
б/ Полированная цинковая пластина в растворе  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  при  $T=298\text{K}$ .
- (У) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в сухих парах брома при  $T=320\text{K}$ ;  
б/ Изогнутая цинковая пластина в растворе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$  при  $T=298\text{K}$ .
- (Ф) а/ Полированная алюминиевая пластина в насыщенном кислороде керосине при  $T=298\text{K}$ ;

б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T=298 \text{ K}$ .

### Задание 2

- (А) Какой из двух металлов, контактирующих в конструкции, будет подвергаться разрушению. Металлическое изделие находится в растворе электролита. Составьте соответствующие уравнения и схему коррозионного элемента: Fe/Ti в растворе  $\text{CuCl}_2$ ;
- (Б) См. условие в варианте А: Cu/Au в растворе  $\text{CrCl}_2$ ;
- (В) См. условие в варианте А: Fe/Cd в растворе KOH;
- (Г) См. условие в варианте А: Sn/Cu в растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;
- (Д) См. условие в варианте А: Fe/Zn в растворе HCl;
- (Е) См. условие в варианте А: Cd/Ni в растворе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ ;
- (Ж) См. условие в варианте А: Co/Pb в растворе NaOH;
- (З) См. условие в варианте А: Mn/Fe в растворе NaCl;
- (И) Каким - анодным или катодным – покрытием будет цинк (1), если изделие изготовлено из железа (2)? Напишите схему коррозионного процесса, протекающего при нарушении целостности покрытия в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3).
- (К) См. условие в варианте И. 1 – Ni, 2 – Fe, 3 - в растворе NaCl
- (Л) См. условие в варианте И. 1 – Pb, 2 – Fe, 3 - в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- (М) См. условие в варианте И. 1 –Cr, 2 – Fe, 3 - в растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- (Н) См. условие в варианте И. 1 – Cu, 2 – Fe, 3 - в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_3$
- (О) См. условие в варианте И. 1 – Ag, 2 – Fe, 3 - в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (П) См. условие в варианте И. 1 – Sn, 2 – Fe, 3 - в растворе KOH
- (Р) См. условие в варианте И. 1 – Au, 2 – Fe, 3 - в растворе  $\text{MgCl}_2$
- (С) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют алюминий. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .
- (Т) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют алюминий. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в почвенном растворе с  $\text{pH} = 7$ .

(У) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют марганец. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе  $\text{NaHCO}_3$ .

(Ф) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют марганец. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе  $\text{HNO}_3$ .

*Приложение*

**Стандартные потенциалы металлических электродов**

Электрод	Электродная реакция	$E^0$ , В
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Be}^{2+}/\text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
$\text{V}^{2+}/\text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,186
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180

Электрод	Электродная реакция	$E^0$ , В
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$	+0,000
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1,190
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
$\text{Au}^+/\text{Au}$	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,691