

**Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ ИМПЕРАТОРА НИКОЛАЯ II»**

Институт управления и информационных технологий
Кафедра химии и инженерной экологии

М.Т. Мchedлидзе, М.А. Иванова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

часть 3

Практикум для студентов бакалавриата, изучающих курс «Химия»

Москва – 2017

УДК 54

М 93

Мчедлидзе М.Т., Иванова М.А. Общая химия. Ч. 3:
Практикум. – М.: МГУПС (МИИТ), 2016. – 44 с.

Данная работа наряду с пособием «Общая химия. Ч. 3» является составной частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Химия» для студентов бакалавриата. Третья часть практикума предназначена для практических занятий по темам: «ОВР. Электрохимические процесс. Коррозия». В пособии приведены подробные решения задач, даны задания для самостоятельной работы. Каждый раздел содержит дополнительные задания с практическим уклоном, ориентированные на профиль предполагаемой деятельности студентов, позволяющие использовать полученные теоретические знания применительно к реальным условиям и объектам. В конце каждого раздела приводятся варианты контрольных работ и тестового контроля по изученной теме для подготовки к контролю знаний.

Практикум составлен в соответствии с учебными планами по химии для бакалавриата и предназначен для студентов технических специальностей.

Окислительно-восстановительные реакции

Содержание темы.

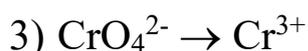
Понятие ОВР. Окислитель. Восстановитель. Типы ОВР.

Составление ОВР. Метод электронного баланса. [1 – с. 251-256], [2 – с. 3-7], [3 – с. 75-184].

Примеры решения задач.

Пример 1.

Определите, в каком случае происходит процесс окисления, в каком – восстановления.



Решение.

Окисление – процесс отдачи частицей (атомом или ионом) электронов, степень окисления (с.о.) которой при этом повышается. Восстановление – процесс принятия частицей электронов, с.о. которой при этом понижается. 1) атом железа отдает электроны, процесс окисления. 2) нитрат-ион принимает электроны, процесс восстановления; 3) в хромат-ионе с.о. хрома +6 переходит в с.о. +3, понижение с.о., процесс восстановления; 4) С.о. азота 2+ переходит в с.о. +4, повышение с.о., процесс окисления.

Пример 2.

Какое из приведенных веществ может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: NH_3 , HNO_3 , HNO_2 , KNO_3 ?

Решение.

Решение сводится к определению с.о. азота в соединениях. NH_3 – с.о. азота -3 , это минимальная для этого элемента, значит N^{-3} может только отдавать электроны, быть восстановителем. HNO_3 – с.о. азота $+5$, это максимальная с.о., азотная кислота – окислитель. HNO_2 – с.о. $+3$, для азота это промежуточная с.о., значит он может быть и окислителем, и восстановителем. В KNO_3 с.о. $+5$, он является окислителем.

Ответ: HNO_2 .

Пример 3.

Какое вещество способно проявлять и окислительные, и восстановительные свойства?

- а) Li в) S
б) F_2 г) HClO_4

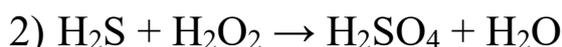
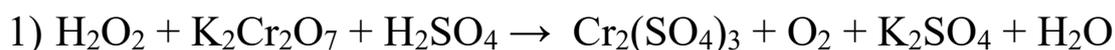
Решение.

И окислительные, и восстановительные свойства проявляет элемент в промежуточной степени окисления. Li – металл, для него минимальная с.о. = 0, он может быть только восстановителем. F_2 – очень сильный окислитель, 0 – максимально возможная для него с.о. S^0 – промежуточная с.о., может как отдавать электроны, повышая свою с.о. до $+2$, $+4$, $+6$, так и понижать до -2 . HClO_4 – с.о. Cl $+7$ – максимально возможная для этого элемента.

Ответ: в).

Пример 4.

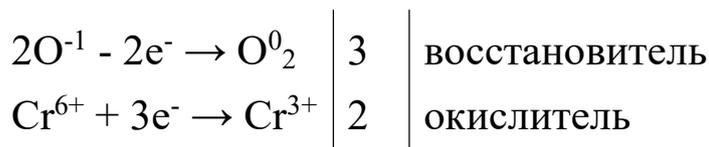
С помощью метода электронного баланса уравняйте окислительно-восстановительные реакции. Укажите роль пероксида водорода в этих реакциях.



Решение.

1) Определим с.о. элементов и составим баланс:



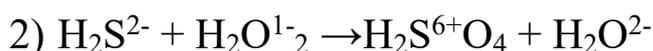


Уравниваем по алгоритму **о-ль/в-ль из баланса** $\rightarrow \text{K}^{+} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\rightarrow \text{H}^{+}$. В конце проводим проверку по кислороду.

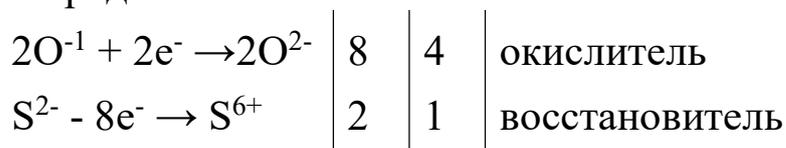
Окончательно имеем:



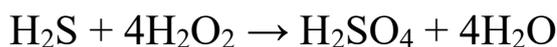
Пероксид водорода является восстановителем.



Определим с.о. элементов и составим баланс:



Окончательно:



Пероксид водорода является окислителем.

Задания для самостоятельной работы

1. Из предложенных веществ выберите: а) окислители; б) восстановители; в) вещества, проявляющие и окислительные, и восстановительные свойства. H_2SO_4 , HNO_2 , KI , H_2O_2 , Cl_2 , Al , Mg_3N_2 , H_2S , H_2SO_3 , NaNO_3 , KClO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Mg .
2. Какие из реакций являются окислительно-восстановительными?
 - 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 2) $2\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - 3) $\text{Zn} + \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{ZnCl}_2$
 - 4) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
 - 5) $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2$
 - 6) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
3. С помощью метода электронного баланса уравняйте следующие реакции:
 - 1) $\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 2) $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 5) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{FeCl}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{I}_2$
- 8) $\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
4. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты (для решения воспользуйтесь таблицей 1 приложения):
- 1) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
- 2) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
- 3) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} +$
- 4) $\text{HNO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 5) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 6) $\text{CrBr}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- 7) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$
5. Какую массу алюминия можно окислить 500 мл 0,4 М раствора дихромата калия? Уравнение реакции:
 $\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6. Сколько серной кислоты понадобится для окисления хлорида меди (I) количеством 0,2 моль по уравнению:
 $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} ?$

Дополнительные задачи

1. [4] Для дубления кожи можно использовать сульфат хрома (III), который получают взаимодействием 96%-ного раствора серной кислоты с хромом. Какую массу раствора серной кислоты надо взять, чтобы получить 392 г сульфата хрома, что достаточно для выделки одной пары хромовых сапог? Укажите в этой реакции окислитель и восстановитель.
2. [4] Озоновый слой в атмосфере Земли серьезно нарушен. Ученые стремятся разработать методы восстановления озонового слоя. Один из возможных методов – взаимодействие

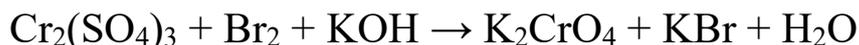
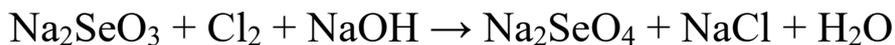
фтора с водой, происходящее с выделением атомарного кислорода, который может превратиться при взаимодействии с двухатомным кислородом воздуха в молекулу озона. Запишите уравнение ОВР. Найдите массу озона, который образовался с участием атомарного кислорода, полученного при взаимодействии $4,48 \text{ м}^3$ фтора с водяными парами.

3. [5] Составьте уравнение реакции, которую необходимо провести, чтобы перевести серу из сульфид-аниона в нерастворимое состояние окислением до свободной серы перманганатом калия в кислой среде. Составьте электронные уравнения. Напишите уравнение окисления сероводорода кислородом воздуха.
4. [5] Удаление аммиака из сточных вод достигается окислением его хлором, бромом или бертолетовой солью (в щелочной среде). Составьте уравнения реакций окисления аммиака: 1) бромом, протекающей с образованием азота и бромоводородной кислоты; 2) бертолетовой солью (продукты реакции – нитрат натрия, хлорид калия и вода). Какой из способов более безвреден в экологическом отношении?
5. [5] Сточные воды кожевенных предприятий содержат ионы хрома (VI) и (III), из них наиболее токсичными являются соединения хрома (VI). Напишите уравнения реакций, которые нужно осуществить для восстановления шестивалентного хрома в трёхвалентный с последующим его осаждением. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения, к обменным – ионно-молекулярные.
6. [5] Пероксид натрия применяется в изолирующих противогазах для регенерации кислорода. Составьте уравнение реакции пероксида натрия с углекислым газом и уравняйте методом электронного баланса.
7. [6] Один из методов, предложенных для удаления SO_2 из отходящих газов теплоэлектростанций, заключается в реакции диоксида серы с водным раствором сероводорода, идущий с образованием серы. Какой объем газообразного H_2S при 27°C и 740 мм. рт. ст. потребуется для удаления SO_2 , образующегося при сжигании 1 тонны угля, в котором содержится 3,5 % серы

по массе? Какое количество элементарной серы будет получено при этом?

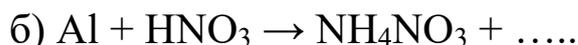
Примеры контрольной работы по теме «Окислительно-восстановительные реакции»

1. С помощью электронного баланса найдите коэффициенты в уравнениях реакций:



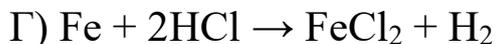
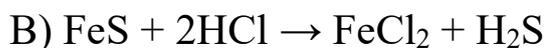
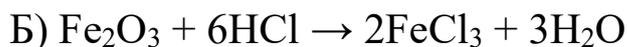
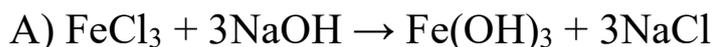
2. Напишите уравнения следующих реакций: а) сульфида кадмия с азотной кислотой с образованием элементарной серы и оксида азота (II); б) нитрата марганца с диоксидом свинца в присутствии азотной кислоты, при этом нитрат марганца окисляется до марганцевой кислоты.

3. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



Пример тестового контроля по теме «Окислительно-восстановительные реакции»

- 1) К окислительно-восстановительной относится реакция, уравнение которой имеет вид:



- 2) В уравнении реакции $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ сумма коэффициентов равна:

а) 16 в) 10

б) 26 г) 20

- 3) В растворе нитрит натрия

а) проявляет только окислительные свойства;

б) проявляет только восстановительные свойства;

в) проявляет как окислительные, так и восстановительные

свойства;

г) не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств.

4) В уравнении реакции $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$ сумма коэффициентов в правой части равна:

а) 29 в) 15

б) 14 г) 18

5) К типичным окислителям относят:

а) углерод, металлы, водород

б) сероводород, иодиды металлов, аммиак

в) перманганат калия, дихромат калия, азотная кислота

г) оксид марганца (II), оксид углерода (II), оксид кремния (IV)

6) Степень окисления фосфора в соединении, имеющем формулу $H_4P_2O_7$:

а) +7; б) +5;

в) +3; г) -3

Количественные характеристики ОВР

Содержание темы.

Окислительно-восстановительные потенциалы. ЭДС реакции.

Определение направления протекания ОВР. [1 – с. 275-283], [2 – с. 7-10], [3 – с. 188-206]. ЭДС гальванического элемента в стандартных и нестандартных условиях. Расчеты потенциалов для рН-зависимых процессов [1 – с. 267-278], [2 – с. 11-18].

Направление протекания ОВР

Примеры решения задач

Пример 1.

В каком направлении будет протекать реакция:



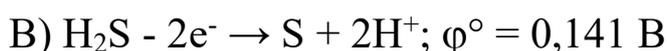
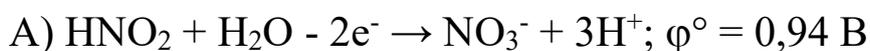
Решение.

Для ответа на вопрос определяем окислитель и восстановитель и находим ЭДС (E) реакции. Как видно из изменения степеней окисления участников реакции, бром (Br_2) – окислитель, ион Cr^{3+} – восстановитель. В таблице 3 приложения находим потенциалы: $\varphi^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = -0,13 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,065 \text{ В}$.

$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{окислителя}} - \varphi^\circ_{\text{восстановителя}} = 1,065 - (-0,13) = 1,195 \text{ В} > 0 \Rightarrow$ реакция идет в прямом направлении.

Пример 2.

Можно ли использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\varphi^\circ\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ В}$) в качестве окислителя в следующих процессах при стандартных условиях:



Решение.

Определяем E реакций по формуле $E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}$.

$E_1 = 1,33 - 0,94 = 0,39 \text{ В} > 0 \Rightarrow$ можно.

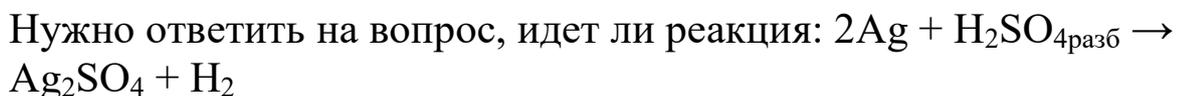
$E_2 = 1,33 - 1,776 = -0,446 < 0 \Rightarrow$ нельзя.

$E_3 = 1,33 - 0,141 = 1,189 \text{ В} > 0 \Rightarrow$ можно.

Пример 3.

Будет ли металлическое серебро растворяться в разбавленной серной кислоте?

Решение.



В таблице 2 приложения находим значения потенциалов окислителя ($\varphi^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 \text{ В}$) и восстановителя $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$. Рассчитываем $E = 0 - 0,80 = -0,80 \text{ В}$. Серебро не будет растворяться в разбавленной серной кислоте, т.к. ЭДС имеет отрицательное значение

Задания для самостоятельной работы

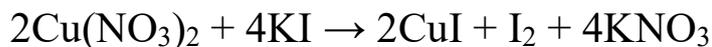
1. В каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие реакции:
 - 1) $\text{Cu} + \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{Ni}$
 - 2) $2\text{Bi} + 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ni}$
 - 3) $2\text{Ag} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{AgNO}_3 + \text{Co}$
2. Будет ли MnO_2 окислять HBr в кислой среде?
3. Можно ли в щелочных условиях под действием хромата калия окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} ? ($\varphi^\circ \text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^- = -0,21 \text{ В}$)
4. Будет ли свинец взаимодействовать с разбавленными растворами HCl и HNO_3 ? Учтите, что в азотной кислоте окислителем является N^{+5} .
5. В каком направлении протекает реакция:
 $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$?
6. Какой из окислителей – MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, является наиболее эффективным по отношению к HCl при получении Cl_2 ?

Дополнительные задачи

1. [4] В сельском хозяйстве для защиты растений от вредителей используют бордосскую жидкость – 22%-ный раствор сульфата меди (II). Можно ли ее хранить в железной емкости? Ответ подтвердите расчетом.
2. [4] В медицине в качестве лекарственного препарата применяют бромид лития. Можно ли использовать для его получения реакцию взаимодействия брома с гидроксидом лития и пероксидом водорода?
3. В гальванотехнике для травления медных пластин используют хлорид железа (III). Напишите уравнение реакции и докажите с помощью расчетов, что реакция возможна.
4. [5] Сток цеха травления железных изделий перед цинкованием содержит ионы Fe^{2+} и серную кислоту H_2SO_4 . Возможен ли процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} кислородом воздуха? Ответ подтвердите расчетом. ($\varphi^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ В}$)

Пример контрольной работы по теме «Направление протекания ОВР»

1. Определите направление протекания реакции:



2. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы:



если концентрации ионов (моль/л): $C(\text{MnO}_4^-) = 10^{-5}$, $C(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-2}$, $C(\text{H}^+) = 0,2$.

3. Какой из окислителей – KMnO_4 , Cl_2 , K_2CrO_4 – является наиболее эффективным для получения брома из HBr ? Ответ подтвердите расчетом.
4. Можно ли использовать хлор для окисления а) H_2S до S
б) Mn^{2+} до MnO_4^- , если
 $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$
 $\varphi^\circ(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = +0,17 \text{ В}$
 $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$

Пример тестового контроля по теме «Направление протекания ОВР»

1. Олово из раствора соли SnCl_2 могут вытеснить:

- а) Pb
- б) Ni
- в) Cd
- г) Ag
- д) Pt

2. Потенциал угольного электрода в растворе, содержащем ионы SO_4^{2-} и SO_3^{2-} с концентрациями соответственно 0,01 и 0,1 моль/л составит:

- а) -0,93 В
- б) -0,96 В
- в) -1,02 В
- г) 0,09 В

3. Металлы в ряду напряжений поставлены по принципу их:

- а) расположения в таблице Д.И. Менделеева
 - б) возрастания металлических свойств
 - в) возрастания электрохимической активности
 - г) способности вытеснения водорода из воды
4. ЭДС окислительно-восстановительной реакции определяется по формуле:
- а) $E = \varphi_{\text{окис-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}}$
 - б) $E = \varphi_{\text{восст-ля}} - \varphi_{\text{окис-ля}}$
 - в) $E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$
 - г) $E = \varphi_{\text{анода}} - \varphi_{\text{катода}}$
5. Направление окислительно-восстановительной реакции определяется из:
- а) константы равновесия реакции
 - б) коэффициентов ν окислителя и восстановителя в уравнении реакции
 - в) значений окислительно-восстановительных потенциалов
 - г) электрохимических эквивалентов окислителя и восстановителя
 - д) показателя кислотности среды

Расчет ЭДС гальванического элемента

Примеры решения задач

Пример 1.

Составьте схему гальванического элемента (г.э.) из алюминиевой и никелевой пластин в растворах собственных солей и напишите анодный и катодный процессы.

Решение.

Для составления схемы г.э. необходимо определить, какой из металлов является анодом, какой – катодом. Металл, стоящий в таблице электродных потенциалов выше (с меньшим потенциалом) – анод; металл, стоящий ниже (с большим потенциалом) – катод.

Алюминий является анодом ($\varphi^\circ = -1,66 \text{ В}$), никель – катодом ($\varphi^\circ = -0,25 \text{ В}$). На аноде происходит окисление, на катоде – восстановление.

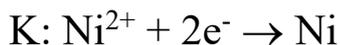
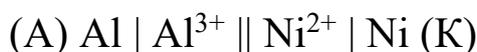


Схема г.э.:



Пример 2.

Используя справочные данные для стандартных условий ($T = 298 \text{ K}$), рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и цинковой пластин, опущенных в растворы своих солей.

Решение.

ЭДС гальванического элемента в стандартных условиях рассчитываем по формуле:

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

По таблице электродных потенциалов металлов (табл. 2 приложения) определяем анод и катод (металл, стоящий выше – анод, металл, стоящий ниже – катод). В нашем случае анодом является цинковая пластина, катодом – свинцовая.

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{катода}} - \varphi^\circ_{\text{анода}} = \varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,126 - (-0,76) = 0,634 \text{ В.}$$

Ответ: $E^\circ = 0,634 \text{ В.}$

Пример 3.

Определите значение электродного потенциала меди, погруженного в 0,005 М раствор нитрата меди.

Решение.

Т.к. концентрация ионов меди $\neq 1 \text{ М}$, значит электрод находится в нестандартных условиях и расчет электродного потенциала проводим по уравнению Нернста:

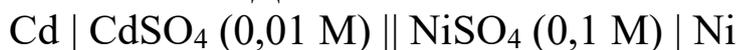
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

$$\varphi = \varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,34 - 0,0295 \lg 0,005 = 0,272 \text{ В}$$

Ответ: $\varphi = 0,272 \text{ В}$

Пример 4.

Вычислите ЭДС гальванического элемента:



Решение.

В задаче приведена схема гальванического элемента, слева записывается анод, справа – катод. В скобках указаны значения молярной концентрации солей. Для определения потенциалов анода и катода используем уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

$$\varphi_{\text{катода}} = \varphi^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,25 - 0,0295 = -0,28 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{анода}} = \varphi^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,40 - 0,059 = -0,459 \text{ В}$$

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,28 - (-0,459) = 0,179 \text{ В}$$

Ответ: $E = 0,179 \text{ В}$.

Пример 5.

Гальванический элемент составлен из серебряных электродов в 1 М и 0,001 М растворах нитрата серебра. Определите ЭДС такого гальванического элемента.

Решение.

Данный элемент составлен из одинаковых электродов, разница потенциалов достигается за счет разной концентрации электролита. Такой элемент называется *концентрационным*, и его ЭДС рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

где C_2 – концентрация электролита в прикатодном пространстве, C_1 – концентрация электролита в прианодном пространстве. ($C_2 > C_1$).

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{0,001} = 0,177 \text{ В}$$

$n = 1$, т.к. ион серебра имеет заряд +1.

Ответ: $E = 0,177 \text{ В}$.

Расчеты потенциалов рН-зависимых процессов

Пример 1.

На примере системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E = 1,51 \text{ В}$) определите, как зависит величина потенциала от рН, рассчитав значения потенциала при рН 1 и 6. (Концентрации ионов MnO_4^- и Mn^{2+} равны 1 М). Сделайте вывод об окислительной способности перманганат-иона в зависимости от рН.

Решение.

Если концентрации всех ионов в растворе, кроме H^+ , равны 1 моль/л, то используем формулу:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059 \cdot m}{n} \text{pH},$$

где m -число протонов (H^+), n – число электронов в полуреакции.

рН = 1:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059 \cdot m}{n} \text{pH} = 1,51 - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \cdot 1 = 1,41 \text{ В}$$

рН = 6:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059 \cdot m}{n} \text{pH} = 1,51 - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \cdot 6 = 0,94 \text{ В}$$

Ответ: при повышении рН окислительная способность перманганат-иона снижается.

Пример 2.

Соляную кислоту какой концентрации (1 М или 2 М) можно использовать для перевода дихромата калия в хлорид хрома (III) при сохранении в остальных стандартных условий?

Решение.

Запишем уравнение реакции:



рН-зависимой является полуреакция:



Рассчитаем значение потенциала при разных концентрациях соляной кислоты.

$C(\text{HCl}) = 1 \text{ M}$ – это стандартные условия, $\varphi^\circ = 1,33 \text{ В}$.

$C(\text{HCl}) = 2 \text{ M}$, $\text{pH} = -\lg C(\text{HCl}) = -\lg 2 = -0,3$

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059 \cdot m}{n} \text{pH} = 1,33 + \frac{0,059 \cdot 14}{6} \cdot 0,3 = 2,03 \text{ В}$$

Определим, возможна ли реакция. Найдем в таблице 2 приложения потенциал хлора $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$

$E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}$

Если $E > 0$ реакция идет, если $E < 0$, не идет.

$C(\text{HCl}) = 1 \text{ M}$: $E = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ В} \Rightarrow$ реакция не идет.

$C(\text{HCl}) = 2 \text{ M}$: $E = 2,03 - 1,36 = 0,67 \text{ В} \Rightarrow$ реакция идет.

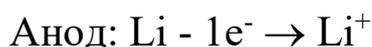
Ответ: для перевода дихромата калия в хлорид хрома (III) можно использовать соляную кислоту концентрацией 2 М.

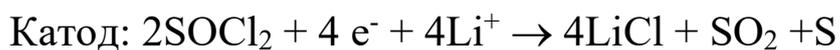
Задания для самостоятельной работы

1. При каких условиях возможно протекание реакции окисления бромоводородной кислоты дихроматом калия:
а) $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,001 \text{ M}$; $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 4$; б) $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,01 \text{ M}$; $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 1$.
2. Определите ЭДС гальванического элемента, составленного из алюминиевой и никелевой пластин в растворах собственных солей в стандартных условиях.
3. Вычислите ЭДС гальванического элемента, схема которого:
 $\text{Co} \mid \text{CoSO}_4 (0,1 \text{ M}) \parallel \text{CuSO}_4 (0,01 \text{ M}) \mid \text{Cu}$
4. Рассчитайте ЭДС концентрационного гальванического элемента на основе кадмия с концентрациями солей 1 М и 0,01 М.
5. Определите потенциалы процесса окисления сульфит-иона в сульфат-ион при $\text{pH} = 1$ и $\text{pH} = 7$.

Дополнительные задачи

1. [6] В современных устройствах большое распространение получили литиевые аккумуляторы, в основе работы которых лежит реакция металлического лития с тионилхлоридом:





Определите стандартное значение ЭДС этого аккумулятора, если $\varphi^\circ(\text{катодного процесса}) = 0,6\text{ В}$.

2. Свинцовые аккумуляторы, изобретенные в 1859 г. Французским химиком Гастоном Планте, до сих пор являются основой электропитания автомобилей и других энергоемких устройств. Запишите уравнения, протекающие при разряде и заряде свинцового аккумулятора.

Пример контрольной работы по теме «Гальванический элемент»

1. Вычислите ЭДС гальванического элемента:
 $\text{Al} \mid \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (0,01\text{ М}) \parallel \text{SnCl}_2 (0,1\text{ М}) \mid \text{Sn}$
2. Используя справочные данные для стандартных условий ($T = 298\text{ К}$), рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из титановой и кобальтовой пластин, опущенных в растворы своих солей. Составьте схему гальванического элемента.
3. ЭДС гальванического элемента, образованного никелем, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов Ni^{2+} 10^{-4} моль/л, и серебром, погруженным в раствор его соли, равна 1,108 В. Определите концентрацию ионов Ag^+ в растворе соли.
4. Насколько изменится потенциал водородного электрода при изменении рН раствора от 9 до 2 единиц?
5. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов и вычислите значение стандартных ЭДС.

Пример тестового контроля по теме «Гальванический элемент»

1. При работе гальванического элемента, состоящего из цинкового и никелевого электродов, погруженных в растворы сульфатов этих металлов, на катоде протекает реакция, уравнение которой имеет вид:



2. При контакте меди и цинка в растворе кислоты на катоде протекает реакция:



3. Аккумуляторами называются химические источники электрической энергии, в которых ОВР идет:

- а) до равновесия
- б) необратимо
- в) обратимо

4. В гальваническом элементе анод заряжен:

- а) отрицательно
- б) положительно

5. Стандартными условиями в электрохимических процессах являются:

- а) $p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 273 \text{ К}$
- б) $p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$
- в) $p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 273 \text{ К}$, $C_{\text{пои}} = 1 \text{ моль/л}^*$
- г) $p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$, $C_{\text{пои}} = 1 \text{ моль/л}^*$

*ПОИ – потенциалопределяющие ионы

Электролиз

Содержание темы.

Электролиз расплавов и растворов электролитов.

Последовательность электродных процессов на аноде и катоде.

Закон Фарадея. ЭДС поляризации. Перенапряжение. [1 с.284-299],

[2 с. 19-25], [3 с. 206-222]

Примеры решения задач.

Пример 1. Какие продукты выделяются на инертных электродах при электролизе водного раствора нитрата серебра? Напишите уравнения соответствующих электродных процессов.

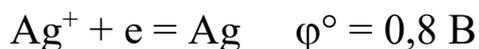
Решение.

Нитрат серебра диссоциирует согласно уравнению:



На инертных электродах могут разряжаться ионы, образующиеся при диссоциации соли, а также молекулы воды.

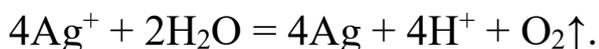
На катоде разряжается ион, имеющий больший потенциал (более сильный окислитель):



На аноде при наличии в составе соли кислородсодержащего аниона разряжаются молекулы воды:



Сокращенное ионное уравнение электролиза:



Молекулярное уравнение: $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 + \text{O}_2\uparrow.$

Итак, в ходе электролиза раствора нитрата серебра на инертных электродах будут выделяться серебро (на катоде) и кислород (на аноде).

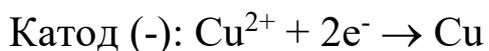
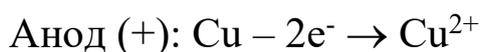
Пример 2.

Составьте уравнения анодного и катодного процессов при электролизе раствора сульфата меди с растворимым медным анодом.

Решение.

Электроды бывают двух типов: инертные (графит, металлы платиновой группы) и растворимые (состоящие из окисляющихся металлов: меди, никеля, цинка, свинца и т.д.). На аноде происходит окисление, поэтому чем меньше потенциал, тем легче идет процесс окисления. Так как потенциал металла заведомо меньше

потенциала кислорода в составе воды или аниона соли (см. табл. 2 приложения), будет происходить растворение материала анода.



Пример 3.

Определите теоретический потенциал разложения водного раствора сульфата никеля при электролизе на платиновых электродах.

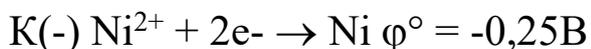
Решение.

Для того, чтобы протекал электролиз, к электродам необходимо приложить разность потенциалов, превышающую разность потенциалов между анодом и катодом. Теоретический потенциал разложения будет равен:

$$E_{\text{разл}} = \varphi_{\text{А}} - \varphi_{\text{К}}$$

Запишем уравнения электродных процессов и определим по таблице 2 (см. приложение) их потенциал.

На катоде будут разряжаться ионы никеля (т.к. потенциал никеля $-0,25$ В больше потенциала воды $-0,413$ В).



На аноде разряжаются молекулы воды:



Теоретический потенциал разложения равен:

$$E_{\text{разл}} = \varphi_{\text{А}} - \varphi_{\text{К}} = 0,82 - (-0,25) = 1,07 \text{ В}$$

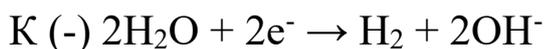
Пример 4.

Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора хлорида натрия и определите объем выделившегося на аноде газа (н.у.), если процесс проводили при силе тока 5 А в течение 1 часа.

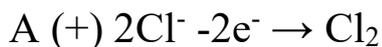
Решение.

Составим уравнения электродных процессов.

На катоде разряжаются молекулы воды, т.к. потенциал воды выше потенциала натрия:



На аноде – ионы галогена:



Для расчета используем закон Фарадея:

$$m = \frac{M}{nF} It\eta$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, (г);

M – молярная масса вещества;

n – количество электронов, участвующих в полуреакции на электроде; (величину M/n также называют электрохимическим эквивалентом и обозначают \mathcal{E})

I – сила тока (А);

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

t – время (с);

η – выход по току.

На аноде выделяется хлор. Его масса равна:

$$m(\text{Cl}_2) = \frac{M(\text{Cl}_2)}{nF} It\eta = \frac{71}{2 \cdot 96500} 5 \cdot 3600 = 6,62 \text{ г}$$

Определим количество вещества хлора:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{6,62}{71} = 0,09 \text{ моль}$$

Рассчитаем объем хлора:

$$V(\text{Cl}_2) = nV_M = 0,09 \cdot 22,4 = 2 \text{ л}$$

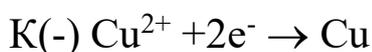
Пример 5.

Вычислите массу металла, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 6 А в течение 3 часов через раствор хлорида меди. Выход металла по току составил 70 %. Напишите уравнения электродных процессов.

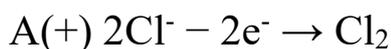
Решение.

Запишем уравнения электродных процессов.

На катоде:



На аноде:



Вычислим массу меди по закону Фарадея:

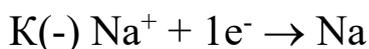
$$m(Cu) = \frac{M(Cu)}{nF} It\eta = \frac{63,5}{2 \cdot 96500} 3 \cdot 3600 \cdot 0,7 = 2,5 \text{ г}$$

Пример 6.

Определите время, необходимое для получения 1 кг металлического натрия при электролизе расплава гидроксида натрия при силе тока 2500 А, если выход по току составил 35 %.

Решение.

Уравнения электродных процессов:



Из закона Фарадея выразим время:

$$t = \frac{nmF}{MI\eta} = \frac{1000 \cdot 96500}{23 \cdot 2500 \cdot 0,35} = 4795 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин}$$

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислите потенциалы разложения при электролизе водных растворов хлорида натрия, бромида железа и нитрата никеля.
2. Вычислите массу металла, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 6 А в течение 0,5 часа через раствор хлорида олова. Напишите уравнения электродных процессов.
3. Через раствор хлорида магния в течение 4 часов пропускали ток силой 1,5 А. Определите массу газа, выделившегося на катоде. Какой газ и какой массой выделился на аноде?
4. Вычислите массу металла, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 6 А в течение 1 часа через раствор нитрата олова. Напишите уравнения электродных процессов.
5. При электролизе соли на катоде выделилось 4,542 г при силе тока 2 А в течение 40 минут. Определите, соль какого металла подвергли электролизу.
6. Определите силу тока, необходимую для процесса электролиза расплава хлорида магния в течение 10 ч при

выходе по току 85 %, чтобы получить 0,5 кг металлического магния.

Дополнительные задачи

1. Наиболее эффективным и технологичным способом выделения металлов из сточных вод предприятий является электролиз. Определите время, необходимое для выделения всей платины (Pt) из 1000 м³ сточной воды, если известно, что содержание в нем Pt⁴⁺ составляет 4,5 мг/дм³, сила тока 8,7 А, а выход по току составляет 100%.
2. При пропускании постоянного тока силой в 6,4 А в течение 30 мин через расплав неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.
3. Вычислите время, в течение которого должен быть пропущен ток в 1,5 А через раствор цинковой соли, чтобы покрыть металлическую пластинку слоем цинка толщиной $2,5 \cdot 10^{-5}$ м, если общая площадь поверхности пластинки 0,1 м², а выход по току 80 % (плотность цинка 7133 кг/м³).
4. [4] Какую массу 60%-ного раствора хлорида кальция надо подвергнуть электролизу, чтобы получить 5 кг технической гашеной извести для строительных работ? В техническом продукте допускается содержание примесей 5 %. Выход реакции электролиза 75 %.

Пример контрольной работы по теме «Электролиз»

1. Электролиз раствора медного купороса с угольными электродами проводили в течение 1 часа при силе тока 6 А. Каков объем (н.у.) выделившегося на аноде газа? Что и в каком количестве выделилось на катоде?
2. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Определите атомную массу металла.
3. Раствор содержит ионы Fe²⁺, Ag⁺, Bi³⁺, Pb²⁺ в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла?

4. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,48 л хлора (н.у.). Найдите массу выделившегося на катоде олова.

Пример тестового контроля по теме «Электролиз»

1. При электролизе водного раствора нитрата меди (II) на катоде происходит выделение вещества:
 - а) O_2 ;
 - б) Cu ;
 - в) H_2 ;
 - г) NO_2
2. Водород образуется при электролизе водного раствора:
 - а) нитрата ртути (II)
 - б) сульфата меди
 - в) хлорида калия
 - г) нитрата серебра
3. Минимальная разность электродных потенциалов, при которой начинается электролиз, называется:
 - а) перенапряжением
 - б) эдс
 - в) потенциалом разложения
 - г) поляризацией
4. Последовательность восстановления на катоде ионов: Mg , Cu , Zn , Ni , Sn при электролизе:
 - а) Cu , Mg , Sn , Zn , Ni
 - б) Mg , Zn , Ni , Sn , Cu
 - в) Cu , Sn , Ni , Zn , Mg
 - г) Cu , Ni , Zn , Mg , Sn
5. Суммарная реакция при электролизе водного раствора CuSO_4 :
 - а) $2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 - б) $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
 - в) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
 - г) $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cu} + \text{O}_2 + \text{S}$

Коррозия металлов

Содержание темы

Химическая и электрохимическая коррозия. Термодинамика и кинетика коррозионных процессов. Сплошность оксидных пленок, фактор Пиллинга-Бедворса. [1 с. 310 – 325], [2 с. 25-39], [3 с. 222 - 228].

Примеры решения задач

Пример 1.

Определите сплошность оксидной пленки PdO, образуемой на поверхности палладия при его коррозии и сделайте вывод о ее способности защищать металл от дальнейшей коррозии.

Решение

Сплошность оксидной пленки определяется по величине фактора Пиллинга-Бедворса (α), рассчитываемого по формуле:

$$\alpha = V_{\text{МехOy}} / V_{\text{Me}}$$

Для данного примера эта формула запишется: $\alpha = V_{\text{PdO}} / V_{\text{Pd}}$

V_{PdO} – мольный объем оксида палладия, рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{PdO}} = M_{\text{PdO}} / \rho_{\text{PdO}},$$

M_{PdO} – молекулярная масса PdO = 122 г/моль;

ρ_{PdO} – плотность PdO = 8,31 г/см³;

$$V_{\text{PdO}} = 122 / 8,31 = 14,68 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Аналогично находится объем одного моля атома палладия:

$$V_{\text{Pd}} = A_{\text{Pd}} / \rho_{\text{Pd}},$$

где A_{Pd} – атомная масса палладия 106 г/моль;

ρ_{Pd} – плотность палладия = 12,02 г/см³;

$$V_{\text{Pd}} = 106 / 12,02 = 8,82 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Численные значения плотностей различных металлов и их оксидов приведены в приложении (табл. 4).

Находим величину фактора Пиллинга-Бедворса:

$$\alpha = V_{\text{PdO}} / V_{\text{Pd}} = 14,68/8,82 = 1,66$$

Это значение показывает (см. табл. 5 приложения), что образующаяся при коррозии оксидная пленка является сплошной и обладает защитными свойствами.

Пример 2.

К какому типу коррозии относится разрушение внутренней поверхности стального трубопровода, по которому транспортируются жидкие углеводороды, содержащие сульфид-ионы (S^{-2}). Опишите коррозионный процесс, протекающий при этом.

Решение

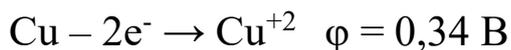
Это случай химической коррозии, поскольку стальная поверхность контактирует с веществом, не содержащим конденсационной влаги. Разрушение поверхности стали происходит из-за окисления железа сульфид-ионами: $\text{Fe} + \text{S}^{-2} \rightarrow \text{FeS} \downarrow$

Пример 3.

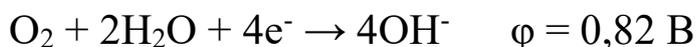
Возможна ли коррозия меди в среде влажного воздуха? Ответ обоснуйте расчетом ЭДС коррозионного процесса.

Решение

Коррозия металла является анодным процессом, т.к. при этом металл окисляется. Если предположить, что медь корродирует:



Тогда на катоде (примеси или загрязнения меди) идет процесс восстановления окислителя из окружающей среды:



Определим величину ЭДС данной микрогальванической пары:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = 0,82 - 0,34 = 0,48 \text{ В}$$

Значение $E > 0$, следовательно, коррозия меди во влажном воздухе возможна.

Пример 4.

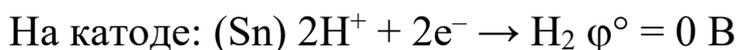
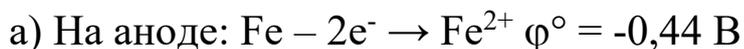
Какие коррозионные процессы могут протекать при контакте Sn и Fe а) в растворе H_2SO_4 ; б) в аэрируемом растворе щелочи?

Составьте уравнения анодного и катодного процессов и суммарное

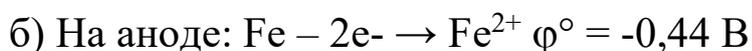
уравнение коррозии. Если коррозия невозможна, то объясните почему.

Решение

В паре Fe-Sn анодом является железо, т.к. имеет меньший потенциал. На аноде идет окисление металла, на катоде – восстановление окислителя из окружающей среды.



$E = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ В} > 0$ коррозия идет



$E = 0,4 - (-0,44) = 0,84 \text{ В} > 0$ коррозия идет.

Пример 5

В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем, железом или с висмутом?

Решение

Цинк будет быстрее корродировать в контакте с тем металлом, с которым образует микрогальванический элемент с большим значением ЭДС.

Потенциал окисления (коррозии) цинка $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ в стандартных условиях составляет $-0,76 \text{ В}$.

Потенциалы контактируемых с ним металлов:

$\varphi^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В}$; $\varphi^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$; $\varphi^\circ (\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = 0,21 \text{ В}$.

Наибольшая разность потенциалов у цинка с висмутом, поэтому в контакте с этим металлом коррозия будет протекать быстрее.

Задания для самостоятельной работы

1. Пользуясь данными приложения (табл. 4, 5), определите, будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

2. Деталь сделана из сплава, в состав которого входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии в кислой среде.
3. Сплав содержит железо и никель. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов.
4. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в разбавленной серной кислоте.
5. Используя диаграмму Пурбе и ряд напряжения металлов (см. приложение) определите, какие металлы будут устойчивы к коррозии в водном растворе с рН 5 в контакте с воздухом.
6. Склепаны два металла. Укажите, какой из металлов подвергается коррозии: а) Mn – Al ; б) Sn – Bi .

Дополнительные задачи

1. Из-за нарушения изоляционного покрытия отдельных участков стальных газопроводов на них может возникнуть коррозия, связанная с повышенной увлажненностью почв и интенсивными геохимическими процессами. К какому типу коррозии относится этот случай? Опишите химизм коррозионного процесса.
2. В автомобильных двигателях внутреннего сгорания поршневые кольца и стенки цилиндров, выполненные из стали, постоянно корродируют под действием газообразных продуктов сгорания, в частности V_2O_5 (ванадиевая коррозия). Опишите химизм этого процесса.
3. Железнодорожные мосты и тоннели подвергаются атмосферной коррозии, прямые убытки от которой составляют 2 млрд. долларов в год. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии стальных мостов в условиях влажного климата.

Пример контрольной работы по теме «Коррозия металлов»

1. Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в нейтральной среде.
2. Какие из металлов (Au, Sn, Mn) могут быть окислены кислородом при 298 К и рН = 7?
3. Стальное изделие имеет цинковое покрытие. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадает в нейтральную среду с рН 7? Подсчитайте ЭДС коррозионного элемента для атмосферных условий.
4. Возможна ли коррозия меди в деаэрированном (не содержащем кислорода) растворе при рН 1?
5. Почему в атмосферных условиях железо корродирует, а платина нет. Ответ подтвердите расчетами.
6. Какие коррозионные процессы могут протекать при контакте Al и Cu а) в растворе HCl; б) в растворе NaOH? Составьте уравнения анодного и катодного процессов и суммарное уравнение коррозии. Если коррозия невозможна, то объясните почему.

Пример тестового контроля по теме «Коррозия металлов»

1. Коррозия – процесс:
 - А) самопроизвольный
 - Б) несамопроизвольный
 - В) протекающий с $\Delta G < 0$
 - Г) протекающий с $\Delta G > 0$
2. Признаком химической коррозии является:
 - А) присутствие в коррозионной среде окислителей
 - Б) отсутствие в коррозионной среде водяного пара
 - В) присутствие в коррозионной среде конденсационной влаги
 - Г) отсутствие в коррозионной среде конденсационной влаги
3. Электрохимическая коррозия металла возникает при:
 - А) высоких температурах
 - Б) наличии в коррозионной среде конденсационной влаги
 - В) отсутствии в коррозионной среде окислителей

- Г) отсутствию в коррозионной среде водяного пара
4. При электрохимической коррозии металла роль анода выполняет:
- А) окислитель из коррозионной среды
 - Б) корродируемый металл
 - В) примеси в корродируемом металле
 - Г) восстановитель из коррозионной среды
5. В латуни (сплав цинка и меди) избирательной коррозии подвергается:
- а) цинк б) медь

Защита от коррозии

Содержание темы

Способы защиты металлов от коррозии. Покрытие металлов. Легирование. Изменение свойств коррозионной среды. Электрохимическая защита. [1 с. 327 – 339], [2 с. 541 - 543], [3 с. 39-48].

Примеры решения задач.

Пример 1.

Катодная защита металлов от коррозии. Цинковая и железная пластины, находящиеся в растворе NaCl, подсоединены к внешнему источнику постоянного тока: цинковая – к отрицательному, а железная – к положительному. Какая из пластин защищается от коррозии? Запишите уравнения соответствующих процессов.

Решение

Так как цинковая пластина подсоединена к отрицательному полюсу источника тока, то она будет являться катодом, а железная пластина, подсоединенная к положительному полюсу, анодом. Растворяться будет железная пластина, а на цинковой будет протекать процесс восстановления:



$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (если концентрация O_2 в растворе мала).

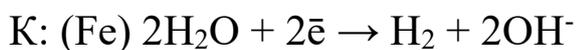
Пример 2.

Протекторная защита металлов от коррозии. Как протекает коррозия стальных трубопроводов при использовании цинковых протекторов во влажном грунте?

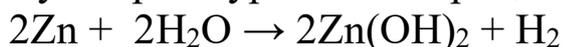
Решение

Цинк, подсоединенный к трубопроводу, образует гальваническую пару, в которой он, как более активный металл ($\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ В, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ В), является анодом:

Окислителем при грунтовой коррозии является вода. Процессы, протекающие при коррозии, можно записать следующим образом:



Суммарное уравнение процесса:

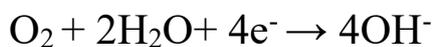


Пример 3.

Металлические покрытия. Как будет протекать коррозия луженого железа в атмосферных условиях в случае нарушения целостности покрытия? Какое это покрытие, катодное или анодное? Какие продукты образуются при коррозии?

Решение

Луженое железо представляет собой железо, покрытое оловом. В воздухе присутствуют водяные пары, конденсирующиеся на поверхности металла, и кислород, поэтому на катоде пойдет реакция восстановления кислорода:



Поскольку стандартный потенциал железа ($\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ В) меньше стандартного потенциала олова ($\varphi^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,136$ В), то при нарушении целостности покрытия возникает гальванический элемент:



который обуславливает коррозию железа. Таким образом, оловянное покрытие на железе является катодным. На аноде

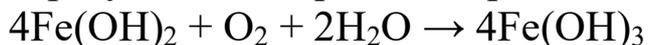
протекает процесс окисления железа:



Суммарное уравнение коррозионного процесса:



В результате вторичных процессов на железе образуется ржавчина:

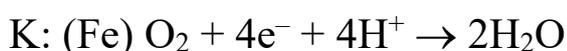


Пример 4.

Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя на воздухе в кислой среде? Составьте схему коррозионного г.э. Рассчитайте ЭДС и энергию Гиббса $\Delta_r G^0_{298}$ коррозионного элемента.

Решение.

В соответствии с таблицей 2 приложения хром является анодом, т.к. имеет потенциал меньший, чем у железа.



Составим схему элемента:



Определим ЭДС элемента как разность потенциалов между катодным процессом восстановления кислорода в кислой среде и хромом.

$$E = 1,23 - (-0,74) = 1,97 \text{ В}$$

Изменение энергии Гиббса ΔG^0_{298} связано с ЭДС элемента соотношением:

$$\Delta G^0_{298} = -nFE,$$

где n – число электронов, принимающих участие в реакции; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; E – ЭДС гальванического элемента.

$$\Delta G^0_{298} = -nFE = -3 \cdot 96500 \cdot 1,97 = -570315 \text{ Дж/моль} = -570,3 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G^0_{298} < 0$, значит коррозия идет.

Задания для самостоятельной работы

1. Для защиты стальной конструкции от коррозии использовали метод анодной поляризации. Составьте схему подключения стального изделия к внешнему источнику тока.
2. На практике для различных целей используют оцинкованное железо. Какое это покрытие (анодное или катодное)? Какие продукты образуются при коррозии?
3. Для защиты стальных опор использовали титановый протектор. Как протекает коррозия стальных опор при использовании данного протектора во влажном грунте?
4. Опишите химическими реакциями процесс защиты стали методом обработки ее поверхности пассиватором $K_2Cr_2O_7$. Какие продукты образуются на поверхности стали, которые защищают ее от дальнейшей коррозии и как они называются?
5. Какой металл коррозионной пары $Co-Pb$ является протектором? Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции электрохимической коррозии указанной пары для случаев аэрированной среды. Рассчитайте ЭДС коррозионного элемента и энергию Гиббса $\Delta_r G^0_{298}$ коррозионного процесса.
6. Приведите металлы, которые можно использовать в качестве материала для анодного типа покрытия металлического олова (Sn). Уравнениями опишите возможные электродные процессы электрохимической коррозии изделия с этим покрытием в случае нарушении его целостности, если оно попадет в нейтральную аэрированную среду. Рассчитайте ЭДС коррозионного элемента и энергию Гиббса $\Delta_r G^0_{298}$ коррозионного процесса.
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 $pH = 4$.

Дополнительные задачи

1. Одним из современных способов электрохимической защиты от коррозии нижней части стальных корпусов судов, внутренней поверхности танкеров и цистерн судов, является протекторный, где в качестве протектора используется магниевый сплав. Как происходит защита стальных частей судов в морской воде при участии магния в качестве протектора?
2. Для защиты магистральных трубопроводов используют метод анодной и катодной поляризации. Составьте схему анодной поляризации стальных магистральных трубопроводов.
3. Хромовые, никелевые, кадмиевые покрытия применяют в нефтедобывающей промышленности в основном для защиты ответственных деталей оборудования (клапаны, штоки, муфты и т. д.), выполненных из стали. Укажите, к какому виду защиты металлов от коррозии относится этот метод. Какие химические процессы происходят при контакте хромированного оборудования с коррозионной средой.

Пример контрольной работы по теме «Защита металлов от коррозии»

1. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты никеля. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде соляной кислоты.
2. Какой металл коррозионной пары Pb-Co является протектором? Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции электрохимической коррозии указанной пары для случаев неаэрированной (бескислородной) среды. Рассчитайте ЭДС коррозионного элемента.
3. К какому типу покрытий относится оцинковка железа? Напишите уравнения анодного и катодного процессов и суммарное уравнение коррозии, протекающей во влажном воздухе и сернокислой среде при частичном нарушении этого покрытия.

4. Опишите химическими реакциями процесс обработки стали пассиватором K_2CrO_4 .
5. Железная и никелевая пластины, находящиеся в растворе $NaCl$, подсоединены к внешнему источнику постоянного тока: железная – к отрицательному, а никелевая – к положительному. Какая из пластин защищается от коррозии? Запишите уравнения соответствующих процессов.

Пример тестового контроля по теме «Защита металлов от коррозии»

1. К неорганическим покрытиям относятся:
 - А) лаки
 - Б) битумы
 - В) металлы
 - Г) оксидные пленки
2. Выберите анодное покрытие для никеля:
 - а) свинец
 - б) олово
 - в) медь
 - г) хром
3. Протекторный способ защиты металла предполагает присоединение к защищаемому металлу:
 - А) более активного металла
 - Б) менее активного металла
 - В) отрицательного полюса внешнего источника тока
 - Г) положительного полюса внешнего источника тока
4. Анодная поляризация заключается в подсоединении защищаемого металла к:
 - А) отрицательному полюсу внешнего источника тока
 - Б) положительному полюсу внешнего источника тока
 - В) более активному металлу
 - Г) менее активному металлу
5. Пассиваторы – это вещества:
 - А) участвующие в окислении металла
 - Б) замедляющие электродные процессы

В) ускоряющие процесс окисления металла

Г) ускоряющие электродные процессы

6. Ингибиторы –это вещества, добавление которых:

А) уменьшает скорость коррозии

Б) увеличивает площадь коррозионного воздействия

В) увеличивает скорость коррозии

Г) повышает активность коррозионного агента

Приложение

Таблица 1. Продукты восстановления некоторых ионов в различных средах

Исходный ион	Среда	Продукт	Наблюдаемый эффект
перманганат-ион MnO_4^- (темно-фиолетовый)	H^+	Mn^{2+}	обесцвечивание раствора
	H_2O	MnO_2	выпадение бурого осадка
	OH^-	MnO_4^{2-}	темно-зеленый раствор
дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевый)	H^+	Cr^{3+}	зеленый раствор
хромат-ион CrO_4^{2-} (желтый)	OH^-	Cr^{3+}	зеленый раствор

Таблица 2. Ряд напряжения металлов

Электрод	Электродная реакция	φ° , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	- 3,02
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ → K	- 2,92
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	- 2,87
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	- 2,71
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	- 2,36
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ → Be	- 1,85
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	- 1,66
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ → Ti	- 1,63
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	- 1,18
2H₂O/H₂ + 2OH⁻	2H₂O + 2e⁻ → H₂ + 2OH⁻ (pH 14)	- 0,828
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	- 0,76
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	- 0,74
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	- 0,44
2H₂O/H₂ + 2OH⁻	2H₂O + 2e⁻ → H₂ + 2OH⁻ (pH 7)	- 0,413
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	- 0,40
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	- 0,28
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	- 0,25
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	- 0,14
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	- 0,13
2H⁺/H₂	2H⁺ + 2e⁻ → H₂	+ 0,00
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ → Bi	+ 0,22
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+ 0,34
O₂/OH⁻	O₂ + 4e⁻ + 2H₂O → 4OH⁻ (pH 14)	+ 0,401
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+ 0,80
O₂/OH⁻	O₂ + 4e⁻ + 2H₂O → 4OH⁻ (pH 7)	+ 0,82
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+ 0,85
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ → Pd	+ 0,99
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+ 1,19
O₂ + 4H⁺/2H₂O	O₂ + 4e⁻ + 4H⁺ → 2H₂O (pH 0)	+ 1,23
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+ 1,50

Таблица 3. Некоторые стандартные окислительно-восстановительные потенциалы*

Элемент	Реакция	φ° , В
Cr	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	- 0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,48
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,037
	$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH 14)	- 0,83
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH 7)	- 0,41
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
Hal	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+ 0,54
	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1,065
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87
Mn	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,56
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
O	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ (pH 14)	+ 0,40
	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ (pH 7)	+ 0,82
	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,78
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	- 0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
	$\text{S} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{S}^{2-}$	+ 0,17

*Подробный справочник стандартных электродных потенциалов полуреакций по ссылке:

<http://www.chem-astu.ru/science/reference/potentials/>

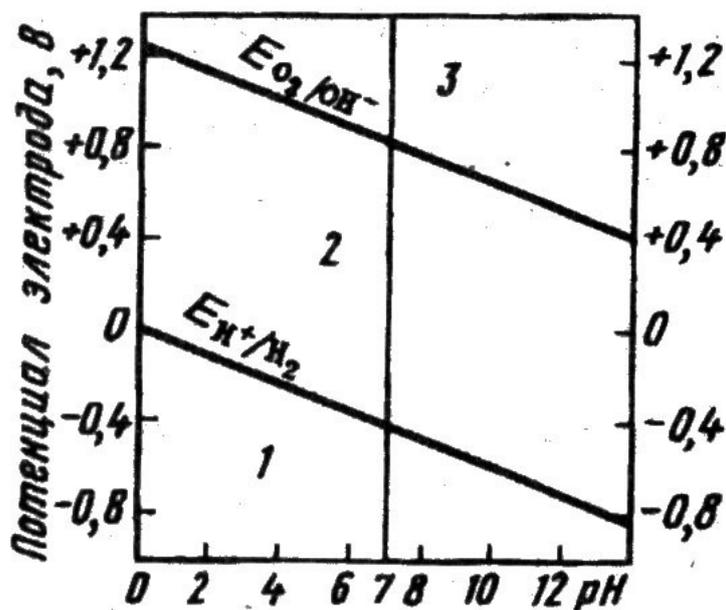
Таблица 4. Плотности металлов и их оксидов

Металл	Плотность, г/см ³	Оксид металла	Плотность, г/см ³
Барий	3,78	BaO	5,72
Ванадий	6,11	VO	5,76
Висмут	9,80	BiO	7,20
Железо	7,87	FeO	5,87
Золото	19,32	Au ₂ O ₃	10,61
Калий	0,86	K ₂ O	2,32
Кобальт	8,9	CoO	6,45
Молибден	10,2	MoO	3,71
Палладий	12,02	PdO	8,31

Таблица 5. Оценка коррозионных оксидных пленок металлов по величине фактора Пиллинга-Бедворса (α)

α	Качество оксидной пленки
< 1	пленка несплошная, окислитель через нее проникает к поверхности металла
1 – 2,5	пленка сплошная и прочная, защищает металл от дальнейшей коррозии
> 2,5	пленка легко отделяется от поверхности металла, несплошная

Диаграмма Пурбе. Зависимость E-pH для воды при 25°C.



Список литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа. 2006. 557 с.
2. Мчедлидзе М.Т., Иванова М.А. Общая химия. Ч. 3. М.: МИИТ. 2017. 43 с.
3. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высшая школа. 1991. 320 с.
4. Фадеев Г.Н., Быстрицкая Е.В., Степанов М.Б., Матакова С.А.. Задачи и тесты для самоподготовки по химии. М.: БИНОМ. 2008. 310 с.
5. Чекмарева Л.И. Химия окружающей среды. Методические указания. Кафедра химии Тихоокеанского государственного университета. Хабаровск. 2011. 53 с.
6. Лебедев Ю.А., Фадеев Г.Н., Голубев А.М., Шаповал В.Н. Химия: учебник для академического бакалавриата. М.: Юрайт. 2016. 431 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции.....	3
Количественные характеристики ОВР.....	8
Направление протекания ОВР.....	9
Расчет ЭДС г.э.	12
Расчеты потенциалов рН-зависимых процессов.....	14
Электролиз.....	18
Коррозия металлов.....	25
Защита металлов от коррозии.....	30

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ
МЧЕДЛИДЗЕ Манана Тамазиевна
ИВАНОВА Мария Абасовна

ОБЩАЯ ХИМИЯ
часть 3

Практикум

Подписано в печать Формат 60x84/16 Тираж 100 экз.
Усл.-печ. л. - заказ Изд. № 198-17

УПЦ ГИ МИИТ, Москва, 127994, ул. Образцова, д.9 стр. 9