

Работа № 1

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ТИТРОВАНИЕМ

Растворы – гомогенные системы, состоящие из двух или нескольких компонентов. *Растворенное вещество* в виде атомов, молекул или ионов равномерно распределено в *растворителе*. В случае водных растворов растворителем является вода.

Основной количественной характеристикой раствора является *концентрация* – величина, показывающая, сколько вещества растворено в определенном количестве (массе или объеме) растворителя. Существует несколько способов выражения концентрации растворов.

1. *Массовая доля* растворенного вещества (ω) – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})}$$

Массовая доля выражается в долях единицы либо в процентах. В последнем случае используют формулу:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \cdot 100\%$$

2. *Молярная концентрация* (молярность) (C_M) – количество молей растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C_M = \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{V(\text{р} - \text{ра})}$$

где n – количество вещества, равное отношению массы вещества к молярной массе:

$$n = \frac{m}{M}$$

Единица измерения молярной концентрации [C_M] = моль/л.

3. *Моляльная концентрация* – количество молей растворенного вещества в 1 кг растворителя.

$$C_m = \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ля})}$$

Единица измерения моляльной концентрации [C_m] = моль/кг.

4. $T_{\text{итр}}$ – масса растворенного вещества (г) в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m(v - v_a)}{V(p - p_a)}$$

Единица измерения титра $[T] = \text{г/мл}$.

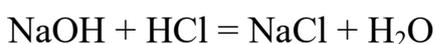
5. *Эквивалентная (нормальная) концентрация* ($C_{\text{н}}$) – число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C_{\text{н}} = \frac{n_{\text{э}}(v - v_a)}{V(p - p_a)}$$

Единица измерения нормальной концентрации $[C_{\text{н}}] = \text{моль экв/л}$.

Эквивалентом вещества называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной обменной реакции вступает в реакцию с одним протоном H^+ (или сама содержит один протон).

Рассмотрим реакцию нейтрализации:



В этой реакции с одним протоном (т.е. с одной молекулой HCl) реагирует одна молекула NaOH . Следовательно, эквивалентом NaOH будет одна молекула NaOH (реальная частица).

В реакции



на одну молекулу HCl приходится $\frac{1}{2}$ молекулы $\text{Ba}(\text{OH})_2$, поэтому эквивалентом $\text{Ba}(\text{OH})_2$ является условная частица, равная половине молекулы $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов. Определить эквивалент можно, исходя из конкретной химической реакции.

Например, в реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$ эквивалентом H_2S является 1 молекула H_2S .

А в реакции $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ эквивалент H_2S – $\frac{1}{2}$ молекулы H_2S .

Для расчетов необходимо определять молярную массу эквивалентов различных веществ.

Молярная масса эквивалента *кислоты* (при условии, что в реакции произошла замена всех ионов водорода) будет равна молярной массе кислоты, деленной на основность этой кислоты (т.е. число протонов в молекуле кислоты):

$$M_{\text{Э}}(\text{к} - \text{ты}) = \frac{M(\text{к} - \text{ты})}{\text{число } \text{H}^+}$$

Молярная масса эквивалента *основания* равна отношению молярной массы основания к кислотности основания (т.е. числу гидроксильных групп):

$$M_{\text{Э}}(\text{осн.}) = \frac{M(\text{осн.})}{\text{число } \text{OH}^-}$$

Молярная масса эквивалента *соли* – отношение молярной массы соли к произведению валентности металла и числа ионов металла

$$M_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{валентность металла} \times \text{число ионов металла}}$$

Очевидно, что используя понятие эквивалент, вместо понятия молекула, можно рассчитать количество молей эквивалентов как отношение массы вещества к молярной массе эквивалента:

$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}}$$

В количественных расчетах используют *закон эквивалентов*. Его формулировка проста: вещества реагируют в эквивалентных количествах. Это значит, что для двух веществ (1) и (2), вступающих в реакцию, количества молей эквивалентов равны:

$$n_{\text{Э}1} = n_{\text{Э}2} \quad (1)$$

Т.к. $C_{\text{н}} = n_{\text{Э}}/V$, то можем переписать закон эквивалентов в следующем виде:

$$C_{\text{н}1} V_1 = C_{\text{н}2} V_2 \quad (2)$$

На законе эквивалентов основан *титриметрический метод анализа*, который заключается в точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Если имеется определенный объем раствора вещества (1) неизвестной концентрации $C_{\text{н}1}$, то, проведя реакцию с веществом (2) (концентрация раствора $C_{\text{н}2}$ известна) и измерив объем раствора V_2 , можно определить концентрацию $C_{\text{н}1}$.

Чтобы зафиксировать конец реакции, раствор вещества известной концентрации (его называют *титрантом*) постепенно, небольшими порциями, добавляют к раствору определяемого вещества. Этот процесс называется *титрованием*. Окончание титрования определяют с помощью индикаторов (обычно применяют фенолфталеин и метиловый оранжевый).

В данной работе проводится определение концентрации раствора соляной кислоты титрованием раствором щелочи NaOH. К определенному объему

раствора соляной кислоты неизвестной концентрации постепенно добавляют раствор щелочи (титр его известен) до полной нейтрализации. Конец титрования, т.е. момент нейтральности раствора, устанавливают по изменению окраски фенолфталеина. Этот индикатор бесцветен в кислой и нейтральной средах и окрашен в малиновый цвет в щелочной среде. Объем раствора щелочи, израсходованного на нейтрализацию, определяют с помощью бюретки.

Результатом эксперимента является определение эквивалентной концентрации и титра соляной кислоты.

Выведем формулу связи эквивалентной концентрации и титра.

$$C_{\text{H}} = \frac{n_{\text{э}}(V - V_0)}{V(p - p_0)} = \frac{m}{M_{\text{э}}V(p - p_0)} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{э}}}$$

Получим закон эквивалентов, выраженный через титры реагирующих веществ:

$$\frac{T_{\text{HCl}}}{M_{\text{эHCl}}} V_{\text{HCl}} = \frac{T_{\text{NaOH}}}{M_{\text{эNaOH}}} V_{\text{NaOH}} \quad (3)$$

Формула (3) используется для расчета титра соляной кислоты по экспериментальным данным.

Работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Одним из показателей качества воды является жесткость. *Жесткость* воды – содержание в ней солей кальция и магния. Различают временную и постоянную жесткость воды. *Временная (карбонатная)* жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, а *постоянная* – наличием сульфатов и хлоридов этих металлов. Суммарное содержание солей постоянной и временной жесткости определяет величину *общей* жесткости воды.

Жесткость (Н) – это эквивалентная концентрация солей кальция и магния, выраженная в ммоль экв/л:

$$H = C_{\text{н}} \cdot 10^3 \quad (1)$$

Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль экв/л), средней жесткости (2-10 ммоль экв/л) и жесткую (более 10 ммоль экв/л).

Слишком жесткая вода непригодна для многих технических целей. Она образует накипь на стенках теплообменных аппаратов, усиливает коррозию стенок паровых котлов, в некоторых случаях вызывает коррозию цементного камня. Допустимое содержание солей жесткости в технологической воде регламентируется ГОСТами и техническими условиями.

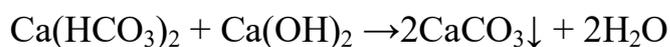
Для устранения жесткости воды используют физические и химические методы.

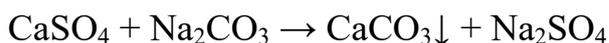
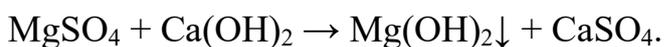
Временную жесткость можно устранить кипячением воды. При нагревании гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты и выпадают в осадок:



Термическое умягчение воды связано со значительными затратами энергии и применяется в тех случаях, когда по условиям технологии вода должна подогреваться и не требуется ее глубокое умягчение.

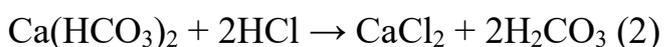
Химические методы умягчения основаны на использовании реагентов, образующих с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} малорастворимые соединения. Для этого природную воду обрабатывают гашеной известью ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) или содой (Na_2CO_3). Этот метод позволяет устранить как карбонатную, так и некарбонатную жесткость:





Широко распространенным методом устранения жесткости является *ионный обмен*. В этом методе используется способность некоторых природных и искусственных высокомолекулярных соединений (ионитов) обменивать входящие в их состав радикалы на ионы, находящиеся в растворе. Удаление катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) проводится на катионитах, анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) – на анионитах.

Временную (карбонатную) жесткость можно определить кислотно-основным титрованием воды раствором соляной кислоты. Гидрокарбонаты количественно взаимодействуют с соляной кислотой:



Титрование ведут в присутствии метилового оранжевого, фиксируется переход желтой окраски в оранжевую.

Расчет жесткости ведется по закону эквивалентов для реакции (2):

$$C_{\text{H}}(\text{Ca}^{2+})V_{\text{B}} = C_{\text{H}}(\text{HCl})V_{\text{HCl}},$$

где V_{B} – объем анализируемой пробы воды.

Подставив в уравнение временную жесткость, выраженную по формуле (1), получим:

$$H_{\text{вр}} \cdot 10^{-3}V_{\text{B}} = C_{\text{H}}(\text{HCl})V_{\text{HCl}}$$

Выразив нормальную концентрацию через титр

$$C_{\text{H}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{э}}}$$

и учтя, что объем пробы воды $V_{\text{B}} = 100$ мл, получаем окончательную формулу для расчета временной жесткости воды:

$$H_{\text{вр}} = \frac{T_{\text{HCl}} \cdot 10^4}{M_{\text{эHCl}}} V_{\text{HCl}}$$

Работа № 3

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Все вещества по способности проводить электрический ток в водном растворе или расплаве делятся на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят ток. Например, углеводы, спирты, амины. В молекулах неэлектролитов присутствуют неполярные или малополярные связи.

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К ним относятся кислоты, основания, соли. В молекулах таких веществ присутствуют полярные связи. Проводимость растворов электролитов связана с тем, что в их растворах осуществляется диссоциация молекул на ионы.

Теорию электролитической диссоциации предложил в 1887 г. шведский ученый С. Аррениус.

Электролитическая диссоциация – распад электролитов на ионы при растворении в воде или расплавлении.

В результате взаимодействия молекул полярного растворителя (воды) с молекулами растворенного вещества образуются положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Эти ионы в растворе связаны с молекулами воды, т.е. являются гидратированными.

Электролиты делятся на две группы: сильные и слабые. Сильные электролиты полностью распадаются на ионы (стрелка в уравнении направлена в одну сторону):



а слабые – частично (обратимая стрелка, процесс обратимый, идет не до конца):



Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован степенью диссоциации.

Степень диссоциации α – отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул.

$$\alpha = \frac{N}{N_0}$$

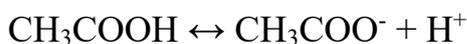
Сильные электролиты имеют степень диссоциации $> 30\%$, электролиты средней силы – от 3% до 30% , у слабых электролитов степень диссоциации $< 3\%$.

К сильным электролитам относятся большинство неорганических солей, некоторые кислоты (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄) и щелочи (LiOH,

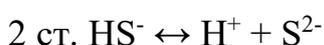
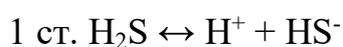
NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂). К слабым электролитам относится большинство кислот и оснований (например, H₂S, HCN, CH₃COOH, Fe(OH)₂, Cu(OH)₂, NH₄OH и др.).

Рассмотрим кислоты и основания с точки зрения теории Аррениуса.

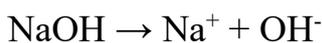
Кислоты – электролиты, которые диссоциируют на протон (H⁺) и анион кислотного остатка.



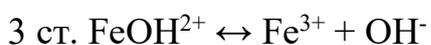
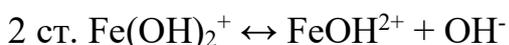
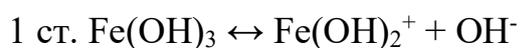
Двух- и трехосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем диссоциация по первой ступени проходит гораздо сильнее, чем по второй и третьей ступеням. Это объясняется тем, что отрыв протона от электронейтральной молекулы происходит значительно легче, чем от иона противоположного заряда.



Основания – электролиты, диссоциирующие на катион металла и гидроксильную группу.



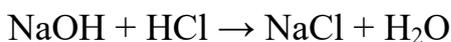
Двух- и трехкислотные основания диссоциируют ступенчато:



Реакции ионного обмена в растворах электролитов

Реакции ионного обмена – реакции, в которых электролиты обмениваются своими ионами.

Например, реакция взаимодействия кислоты с основанием (реакция нейтрализации) является обменной реакцией:

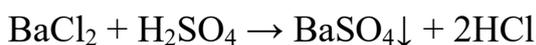


Сильные электролиты находятся в растворе в диссоциированном виде – в виде ионов. Реакции ионного обмена между электролитами идут до конца только в том случае, когда происходит связывание ионов с образованием слабого электролита.

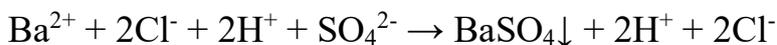
Для написания реакций ионного обмена используется следующее *правило*.

Реакции ионного обмена идут до конца, если образуется:

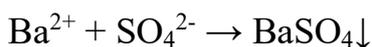
1. Газ
2. Осадок
3. Слабый электролит (H₂O и др.)



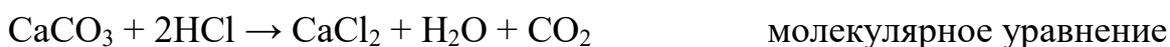
Запишем уравнение взаимодействия хлорида бария с серной кислотой в ионном виде. Сильные электролиты распадаются в растворе на ионы, поэтому записываем их в виде отдельных ионов, а слабые электролиты, осадки, газы записываются в виде молекул:



Сокращая одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения, получим сокращенное ионное уравнение, выражающее суть протекающего процесса:



Отметим, что малорастворимые соединения или слабые электролиты могут фигурировать как в левой, так и в правой части уравнения. Например,



Для составления реакций ионного обмена необходимо пользоваться таблицей растворимости.

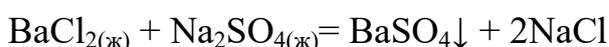
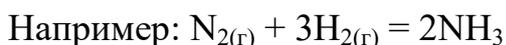
Работа № 7

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость химической реакции показывает изменение количества одного из веществ в реакции в единицу времени.

При расчете скорости реакции необходимо учитывать условия ее протекания, а именно, идет ли реакция в объеме реакционной системы, как в случае *гомогенных реакций* или на границе раздела фаз, в случае *гетерогенных реакций*. Напомним:

Гомогенные реакции – реакции между веществами, находящимися в одинаковых фазовых состояниях, за исключением твердых.



Гетерогенные реакции – реакции между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях.



Расчет скорости для этих типов реакций осуществляют по формулам:

для гомогенной реакции:

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t}$$

или

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

для гетерогенной реакции:

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

в этих формулах: Δn – изменение количества одного из веществ в реакции, моль;

Δt – промежуток времени реакции, с;

$\Delta c = \Delta n/V$ – изменение концентрации реагирующего вещества, моль/л;

V – объем реакционной системы, л либо м^3 ;

S – поверхность соприкосновения фаз, м^2 .

Знак «–» в формулах используется в случае, если расчет ведут по концентрациям *исходных* веществ, которые уменьшаются в ходе реакции, а знак «+» в случае, если рассматриваются концентрации *продуктов* реакции, которые увеличиваются в ходе реакции (скорость реакции всегда положительна).

В системе СИ единицами измерения скорости реакции являются: моль· м^{-3} · с^{-1} или моль· л^{-1} · с^{-1} (для гомогенных реакций) и моль· м^{-2} · с^{-1} (для гетерогенных реакций).

Химические реакции бывают простые и сложные.

Простая реакция – реакция, протекающая в одну стадию, элементарный акт взаимодействия частиц. В элементарной реакции может участвовать либо одна частица (реакция распада), либо две, либо (очень редко) три частицы. Т.е. в простой реакции одновременно могут участвовать не более трех частиц.

Число частиц, участвующих в элементарном акте реакции, называется *молекулярностью*. Реакции бывают мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными.

Примеры *простых* реакций:



Сложная реакция включает в себя несколько различных стадий, приводящих к конечным продуктам. Сложные реакции бывают параллельными (одновременно идет несколько реакций) или последовательными (через образование промежуточных продуктов).

Простые реакции встречаются достаточно редко. Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

Скорость химических реакций зависит от:

- природы реагирующих веществ
- концентрации реагирующих веществ
- давления (в газовых реакциях)
- температуры
- катализатора
- от среды (для реакций в растворе)
- от площади поверхности соприкосновения (для гетерогенных реакций)

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

В 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован **закон действующих масс (ЗДМ)**:

Скорость простой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (коэффициентам в уравнении реакции).

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$,

протекающей в одну стадию, математическое выражение ЗДМ примет вид:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

здесь k – константа скорости реакции;

$[A]$, $[B]$ – концентрации реагирующих веществ;

a , b – коэффициенты в уравнении реакции.

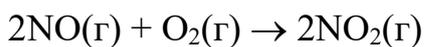
Константа скорости k зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Физический смысл константы скорости: она равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ – 1 моль/л.

В том случае, когда одно из реагирующих веществ находится в твердом агрегатном состоянии (т.е. реакция гетерогенная), концентрация этого твердого вещества *не учитывается* в уравнении ЗДМ.

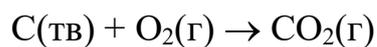
Закон действующих масс для:

гомогенной реакции:

гетерогенной реакции:



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$



$$v = k[\text{O}_2]$$

Подчеркнем, что ЗДМ выполняется только для простых реакций. Для сложных реакций зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ приобретает вид:

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

где числа m , n – так называемые *порядки* реакции по веществу А и В. Порядок реакции определяют экспериментальным путем.

Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Все реакции делятся на практически *необратимые* (протекающие в одном направлении) и *обратимые* (протекающие как в прямом, так и в обратном направлении). Обратимые реакции не идут до конца, в реакционной смеси присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции.

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является достижение состояния химического равновесия.

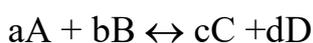
Химическое равновесие – состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие является динамическим. Это значит, что в системе идут и прямая, и обратная реакции, но, так как их скорости равны, концентрации исходных веществ и продуктов остаются неизменными. Эти концентрации называются равновесными.

В состоянии равновесия концентрации веществ постоянны при постоянных внешних условиях. Если же внешние условия изменить, то происходит смещение равновесия в сторону прямой или обратной реакции, после чего устанавливается новое равновесие, но уже с другими равновесными концентрациями.

Любое равновесие характеризуется с помощью константы равновесия.

Константа равновесия – отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Для реакции



выражение для константы равновесия будет иметь вид:

$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции.

Константа равновесия – мера глубины протекания процесса, показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты (C и D), константа равновесия больше 1. Если же в системе преобладают исходные вещества, то значение константы меньше 1.

Оценить направление смещения равновесия при изменении внешних условий можно с помощью **принципа Ле-Шателье**.

При изменении внешних условий (температура, концентрация веществ, давление) равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая уменьшает это внешнее воздействие.

Изменение **концентрации** веществ, участвующих в реакции, влияет на состояние равновесия следующим образом. Если к равновесной системе добавить один из ее компонентов (т.е. увеличить его концентрацию), то по принципу Ле-Шателье равновесие сдвинется в сторону уменьшения количества этого компонента. Если уменьшить количества какого-либо участника реакции, то произойдет смещение равновесия в сторону образования этого вещества.

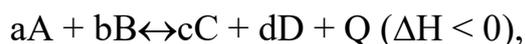
Например,



увеличить концентрацию вещества A, то равновесие сместится в сторону реакции, уменьшающей концентрацию вещества A, т.е. в сторону прямой реакции, вправо. Если увеличить концентрацию продукта реакции (например, вещества D), равновесия сместится в сторону расходования вещества D, т.е. влево, в сторону обратной реакции.

Таким образом, увеличение концентрации исходных веществ и уменьшение концентраций продуктов смещает равновесие вправо, а уменьшение концентраций исходных веществ и увеличение концентраций продуктов – влево.

Для определения смещения равновесия под влиянием **температуры**, необходимо знать тепловой эффект реакции. Если реакция экзотермическая



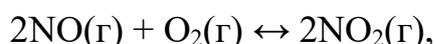
то увеличение температуры сместит равновесие в сторону обратной эндотермической реакции. Уменьшение температуры приведет к смещению равновесия вправо.

Таким образом, если прямая реакция является экзотермической, то при повышении температуры равновесие смещается влево, при понижении – вправо. Если реакция эндотермическая, то смещению вправо способствует повышение температуры, а смещению влево – ее понижение.

Давление влияет на состояние равновесия только в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества и их количество в ходе реакции изменяется. Изменение давления определяют по количеству молей газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. Если число молей газообразных веществ больше в продуктах, чем в реагентах, то давление в системе растёт, если меньше – уменьшается. В случае постоянства числа молей газов в реакционной системе изменение давления не скажется на смещении химического равновесия.

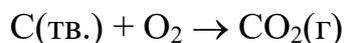
Увеличение давления смещает равновесие в направлении уменьшения общего количества молей газообразных веществ, т.е. в направлении понижения давления. Понижение давления смещает равновесие в сторону увеличения количества газообразных веществ.

Например, реакция:



в которой из 3 молей газов образуется 2 моля, идет с уменьшением давления в прямом направлении (прямая реакция) и с повышением давления в обратном направлении (обратная реакция). Изменение давления в реакционной системе в сторону его повышения сместит равновесие вправо. Если же давление в системе понизить, то равновесие рассматриваемой реакции сместится влево.

Для реакции:



изменение давления не приводит к смещению химического равновесия (число молей газов в правой и левой части уравнения одинаковы).

Работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH И СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ СИСТЕМ

Многие химические реакции протекают при определенном значении pH раствора. Это касается, в первую очередь, живых систем, в которых процессы протекают в достаточно узких диапазонах pH. Кроме того, для ряда технологических процессов также требуется поддержание постоянного pH.

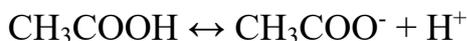
В химической практике используют *буферные растворы* – растворы, способные сохранять определенное значение pH при разбавлении или добавлении небольших количеств кислот или оснований.

Буферные растворы состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты или слабого основания и соли этого основания. Например, ацетатный буфер состоит из уксусной кислоты и ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$. Он содержит кислоту, поэтому имеет кислотный pH. Аммонийный буфер состоит из аммиака и соли аммония $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ и является основным

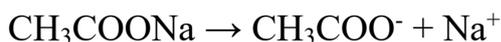
буферным раствором. Используя различные пары кислот и оснований, можно приготовить буферные растворы с почти любым значением рН.

Рассмотрим равновесия в ацетатном буферном растворе.

Уксусная кислота – слабый электролит, диссоциирует в водном растворе по схеме:



Ацетат натрия – сильный электролит, полностью распадается на ионы:



Наличие в растворе ацетат-ионов из ацетата натрия сдвигает равновесие диссоциации уксусной кислоты влево, т.е. подавляет ее диссоциацию. В результате количество ацетат-ионов в растворе соответствует концентрации ацетата натрия. А вся кислота находится в недиссоциированном виде.

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

В этом выражении концентрация ацетат иона $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равна концентрации соли – ацетата натрия. Концентрация кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ равна исходной концентрации кислоты. Таким образом можем записать:

$$K = \frac{C_{\text{соли}}[\text{H}^+]}{C_{\text{кисл.}}}$$

Откуда выразим концентрацию ионов водорода в буферном растворе:

$$[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Формулу для расчета рН кислотного буферного раствора получим, прологарифмировав выражение:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} + \lg C_{\text{соли}} - \lg C_{\text{кисл.}}$$

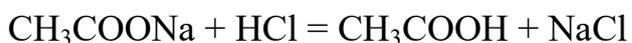
Расчет рН основного буферного раствора осуществляется по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg C_{\text{осн.}} - \lg C_{\text{соли}}$$

Механизм буферного действия

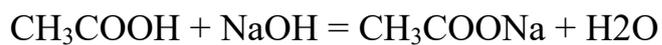
Рассмотрим, какие процессы будут происходить в ацетатном буферном растворе ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) при добавлении сильных кислот и оснований.

При добавлении к такому буферу сильной кислоты, например, HCl , произойдет взаимодействие ее с ацетатом натрия:



В итоге образуется слабая уксусная кислота и предотвращается понижение рН.

При добавлении щелочи, например, NaOH, произойдет реакция нейтрализации с уксусной кислотой:



В результате заметного повышения pH не произойдет.

Безусловно, способность «сопротивляться» изменению pH при добавлении кислот и щелочей не безгранична и зависит от концентрации компонентов буферного раствора. Характеристикой этой способности является величина буферной емкости.

Буферная емкость – количество кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора для изменения значения pH на 1.

Работа № 9

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз – это взаимодействие веществ с водой, в результате которого происходит изменение pH среды.

Рассмотрим гидролиз солей. Соли – вещества, состоящие из катиона металла и аниона кислотного остатка. По тому, какой металл и анион какой кислоты входят в состав соли, все соли можно разделить на 4 типа:

1 тип. *Соли сильного основания и сильной кислоты.* Сильные основания – основания щелочных и щелочно-земельных металлов. Сильные кислоты – HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄. Примеры солей 1 типа: NaCl, K₂SO₄, CaCl₂.

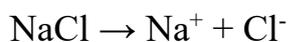
2 тип. *Соли сильного основания и слабой кислоты.* Слабыми кислотами являются HF, H₂SO₃, H₂CO₃, H₃PO₄, H₂SiO₃, H₂S, CH₃COOH, HNO₂, HCN. Примеры солей 2 типа: Na₂CO₃, K₂S, CH₃COONa.

3 тип. *Соли слабого основания и сильной кислоты.* Слабые основания образует большинство металлов (за исключением металлов I и II групп Периодической системы), например Al, Zn, Fe, Cu и т.д., а также ион аммония NH₄⁺. Примеры солей 3 типа: FeCl₂, Al₂(SO₄)₃, Cu(NO₃)₂, NH₄Cl.

4 тип. *Соли слабого основания и слабой кислоты.* Например, Al₂S₃, CH₃COONH₄, CuCO₃.

Рассмотрим взаимодействие с водой солей всех четырех типов.

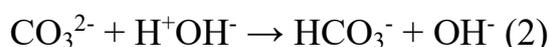
- 1) Соли 1 типа гидролизу не подвергаются! Среда растворов таких солей нейтральная (pH=7). Для них можно написать только уравнение диссоциации:



- 2) Соли 2 типа гидролизуются по аниону. Сначала запишем уравнение диссоциации:



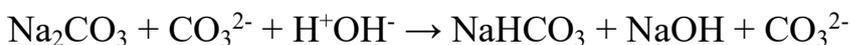
Слабой частью является анион $\underline{\text{CO}_3^{2-}}$, который взаимодействует с водой, присоединяя протон H⁺:



При этом образовался гидрокарбонат-ион HCO₃⁻ и гидроксид-анион OH⁻. Значит, среда в растворе будет щелочная (pH >7). Гидролиз идет только по

первой ступени, т.е. реакция полученного аниона HCO_3^- с еще одной молекулой воды с образованием H_2CO_3 практически не идет. Гидролиз останавливается на этой стадии.

Уравнение (2) – ионная запись уравнения гидролиза. Для получения уравнения гидролиза в молекулярном виде, складываем уравнения (1) и (2), соединяя в правой части катионы с анионами. Получится:



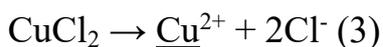
И после сокращения одинаковых ионов получим уравнение гидролиза:



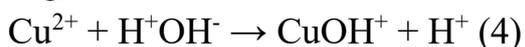
В результате данной реакции гидролиза не выпадает осадков, не выделяется газов, т.е. реакция не идет до конца, является обратимой.

Итак, при гидролизе соли сильного основания и слабой кислоты, получается кислая соль, и раствор становится щелочным.

3) Соли 3 типа гидролизуются по катиону. Так же, как и в предыдущем примере, запишем уравнение диссоциации:

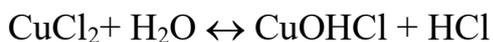


Выберем слабую часть и запишем ее взаимодействие с водой. Положительно заряженный ион меди Cu^{2+} присоединяет отрицательный гидроксид-ион:



При этом образуется ион CuOH^+ и протон H^+ . Это значит, что среда раствора – кислая ($\text{pH} < 0$). Гидролиз останавливается на первой стадии, т.е. ион CuOH^+ не будет принимать второй гидроксид-ион с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Уравнение (4) – запись гидролиза в ионном виде. Чтобы получить молекулярное уравнение, сложим уравнения (3) и (4) и получим:



Так же, как для солей 2-го типа, гидролиз обратим.

Т.о., при гидролизе соли слабого основания и сильной кислоты образуется основная соль, и раствор становится кислым.

4) Соли 4 типа гидролизуются и по катиону, и по аниону. Чтобы записать уравнение гидролиза, надо провести реакцию обмена ионов между солью и водой. Катион будет взаимодействовать с гидроксид-ионами с образованием соответствующего гидроксида металла, а анион соединится с ионами

водорода с образованием слабой кислоты. В этом случае гидролиз протекает до конца.



Ион алюминия гидролизуется по трем ступеням, т.е. присоединяет 3 гидроксид-иона, ион серы также гидролизуется до конца (по двум ступеням) с образованием сероводорода. Гидролиз в этом случае необратим, протекает до конца.

Работа № 12

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, идущие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления – условный заряд атома в молекуле соединения, вычисленный из предположения, что молекула состоит только из ионов.

С.о. элементов в веществе определяют следующим образом. Суммарный заряд всей молекулы равен 0. Проставляют известные с.о. элементов, умножая заряд на индекс – число атомов в молекуле. Полученные заряды суммируют. Неизвестную с.о. определяют как разность между 0 и полученным зарядом. Например, в соединении $\text{H}^+ \text{Cl}^0 \text{O}^{-2}_3$ с.о. водорода и кислорода неизменны и равны +1 и -2. Т.к. в молекуле 3 атома кислорода, то -2 умножаем на 3: $(-2) \cdot 3 = -6$. Суммируем со с.о. водорода: $(-6) + 1 = -5$. Т.к. суммарный заряд молекулы равен 0, то с.о. хлора = $0 - (-5) = +5$

Изменение степени окисления (заряда атома в соединении) в процессе ОВР происходит потому, что атом либо отдает, либо принимает электроны.

Окислитель – принимает электроны. Т.к. электрон – отрицательная частица, присоединение электронов ведет к *понижению* степени окисления, при этом окислитель восстанавливается.

Типичные окислители (могут только принимать электроны) содержат атомы в *максимальной* степени окисления: $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, HN^{+5}O_3 , $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$.

Восстановитель – отдает электроны. При этом степень окисления *повышается*, восстановитель окисляется.

Типичные восстановители (могут только отдавать электроны) содержат атомы в *минимальной* степени окисления: все металлы (0 – степень окисления простого вещества для металлов является минимальной), N^{-3}H_3 , H_2S^{-2} , HBr^- , HI^- .

Если элемент находится в *промежуточной* степени окисления, то может проявлять как свойства восстановителя, так и свойства окислителя.

Например, SO_2 : сера S^{+4} как восстановитель окисляется до S^{+6} , как окислитель способна восстанавливаться до S^0 , S^{-2} .

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении ОВР решаются две задачи: 1) написать возможные продукты реакции и 2) уравнивать реакцию. Для решения первого вопроса необходимо определить окислитель и восстановитель, знать возможные с.о. элементов-участников ОВР и предположить, до какой с.о. может пройти

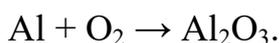
окисление и восстановление. Для того, чтобы уравнивать реакцию, используют метод баланса. Будем использовать метод электронного баланса.

Рассмотрим алгоритм написания ОВР на примере *простой* реакции, в которой участвуют два вещества – окислитель и восстановитель.

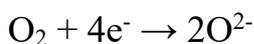
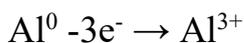


На первом этапе определим окислитель и восстановитель. Для этого выясним исходные с.о. элементов. В нашей реакции участвуют простые вещества, следовательно, с.о. алюминия и кислорода – 0. Алюминий – металл, для металлов 0 – минимальная с.о., значит алюминий – восстановитель.

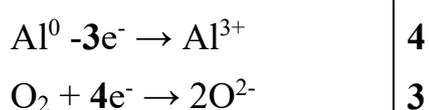
Кислород – окислитель. Алюминий повысит свою с.о. До какой? Для ответа на этот вопрос, необходимо знать характерные с.о. элементов. В случае алюминия – все просто: в соединениях он проявляет постоянную с.о., равную +3 (это можно определить, рассмотрев электронную конфигурацию атома алюминия по таблице Менделеева). Кислород понизит свою с.о. до --2 (наиболее характерная с.о. кислорода). Т.о., можем записать продукт реакции – оксид алюминия Al_2O_3 :



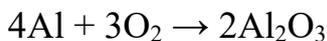
Составим электронный баланс уравнения. Для этого выпишем отдельно окислитель и восстановитель и процесс отдачи и принятия электронов:



Для нахождения коэффициентов ставим рядом с продуктами число электронов таким образом, чтобы электроны, которые принял окислитель, оказались у восстановителя, а электроны восстановителя – у окислителя, т.е. крест-накрест:



Полученные коэффициенты запишем в уравнение реакции:



В *сложных* реакциях помимо окислителя и восстановителя участвует вещество, выполняющее роль среды в растворе: кислота, щелочь или вода. Образование тех или иных продуктов в реакции часто зависит от среды (см. табл. 1).

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

Рассмотрим реакцию

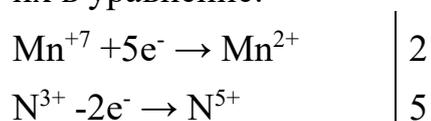


Для того, чтобы написать продукты реакции действуем следующим образом.

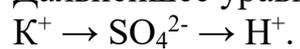
- 1) Определяем окислитель и восстановитель, проставив с.о. элементов в соединениях. В перманганате калия у марганца с.о. +7 – максимальная с.о. марганца, значит перманганат – окислитель. В нитрите натрия азот – в промежуточной с.о. +3, в данном случае – восстановитель. Серная кислота выполняет роль среды в растворе – кислая среда.
- 2) Определяем продукты реакции. Согласно таблице 1 перманганат-ион в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} . Для того, чтобы написать продукт в молекулярном виде, воспользуемся ионами из среды. В нашем случае, среда - серная кислота, значит продукт будет содержать сульфат-ионы – MnSO_4 . Нитрит натрия $\text{NaN}^{+3}\text{O}_2$, будучи восстановителем, окисляется, повышает свою с.о. до максимальной (для азота это +5), значит продукт – нитрат натрия, NaNO_3 . Все неиспользованные ионы соединяем с сульфат-ионами, H^+ дает воду. Т.о., можем записать уравнение реакции:



- 3) Уравниваем реакцию. Сначала с помощью электронного баланса определяем коэффициенты окислителя и восстановителя и записываем их в уравнение:



Дальнейшее уравнивание осуществляем в следующем порядке:



В конце – проверка по O в левой и правой частях уравнения.

Окончательно имеем:



Работа № 14

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

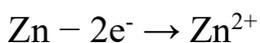
Простейшей окислительно-восстановительной системой является пластинка металла, погруженная в раствор соли этого металла. На границе металл-раствор происходит реакция:



Ионы металла с поверхности переходят в раствор, пластина заряжается отрицательно. За счет электростатического притяжения на границе металл-раствор концентрируются положительно заряженные ионы, т.е. образуется двойной электрический слой. Т.о. на границе металл-раствор возникает скачок потенциала или *электродный потенциал*.

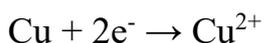
Рассмотрим систему, состоящую из цинковой пластины в растворе ZnSO_4 и медной пластины в растворе CuSO_4 . Металлические пластины называются электродами.

На цинковом электроде идет реакция окисления (цинк достаточно активный металл, легко окисляется – см. ряд напряжения металлов, он составлен в порядке уменьшения активности металла, т.е. способности окисляться):



Цинковая пластина заряжается отрицательно. На границе металл –раствор возникает потенциал $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$.

На медной пластине идет реакция восстановления ионов из раствора (т.к. медь – пассивный металл, трудно окисляется, но легко восстанавливаются ионы меди):



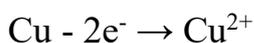
Медная пластина заряжается положительно. На границе металл –раствор возникает потенциал $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

При соединении пластин металлическим проводником, а растворов – пористой перегородкой, в системе начинает протекать электрический ток. А полученная система есть простейший химический источник тока – гальванический элемент. Медно-цинковый элемент носит название элемент Даниэля-Якоби.

Гальванический элемент (г.э.) – устройство, в котором энергия окислительно-восстановительных реакций на электродах превращается в электрическую энергию. Получение полезной электрохимической работы в гальваническом элементе возможно за счет *пространственного разделения* процессов окисления и восстановления. Процесс в г.э. протекает *самопроизвольно*.

Электрод, на котором идет процесс окисления, называется **анодом**. Электрод, на котором идет процесс восстановления, называется **катодом**.

Если элемент Даниэля-Якоби присоединить к внешнему источнику тока, подать на цинковый электрод отрицательный потенциал, а на медный электрод положительный потенциал, то на электродах будут протекать процессы, противоположные самопроизвольным:



В этом случае электрохимическая цепь будет называться **электролитической ячейкой**, и в ней будет протекать электролиз.

Электролиз – окислительно-восстановительная реакция на электродах, протекающая под действием электрического тока.

Анод и катод как в гальваническом элементе, так и в электролитической ячейке определяются по *процессу*, протекающему на электроде. Знаки же электродов в гальваническом элементе и при электролизе меняются на противоположные. Это легко увидеть на схемах электрохимических цепей. Слева обычно записывают анод. После разделительной черты указывают ион и его концентрацию (C_1) в прианодном пространстве. Далее двойная вертикальная черта, после нее концентрация иона (C_2) в прикатодном пространстве и материал катода.

Схема гальванического элемента	Схема электролитической ячейки
A(-) Zn Zn ²⁺ (C ₁) Cu ²⁺ (C ₂) Cu K(+)	A(+) Cu Cu ²⁺ (C ₁) Zn ²⁺ (C ₂) Zn K(-)

Рассмотрим гальванический элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из цинковой и медной пластин в растворах собственных солей. Анодом является цинковый электрод, катодом – медный электрод. Как указано выше, на границе металл-раствор возникает потенциал: $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ – потенциал анода, $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ – потенциал катода. **Абсолютные потенциалы** $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ измерить невозможно. А **разность потенциалов** определяют, подключив в цепь вольтметр. Измеренная экспериментально разность потенциалов между катодом и анодом составит $E = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,1 \text{ В}$.

Разность потенциалов между катодом и анодом – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС, E).

Абсолютное значение потенциалов определить невозможно, однако для определения направления протекания реакции нужно иметь возможность рассчитать E. Для того, чтобы иметь потенциалы различных электродов, используют электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциалы всех других электродов. В качестве такого электрода сравнения выбран стандартный водородный электрод (СВЭ).

СВЭ представляет собой платиновую пластину, покрытую платиновой чернью, находящуюся в растворе серной кислоты с активностью водородных ионов, равной 1. На пластину подается ток водорода под давлением 1 атм. Водород адсорбируется на поверхности мелкодисперсной платины, в результате можно сказать, что пластина ведет себя так, как будто сделана из водорода. Т.е. на границе металл-раствор контактирует газ водород H_2 и его окисленная форма – ионы H^+ . Потенциал такого электрода $\varphi(H^+/H_2)$ *принят* равным 0.

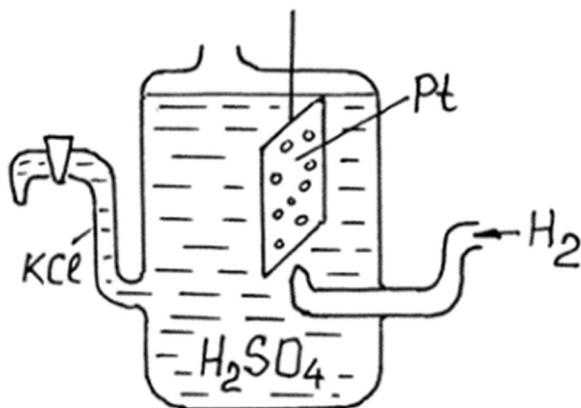


Рис. Стандартный водородный электрод.

Схема СВЭ: ($p = 1$ атм.) $H_2, Pt / H^+ (a = 1)$

$$\varphi(H_2/H^+) = 0 \text{ В.}$$

Потенциалы различных металлов, экспериментально измеренные относительно СВЭ в стандартных условиях, называются *стандартными электродными потенциалами* и обозначаются $\varphi^\circ(Me^{n+}/Me)$. (Обратим внимание, что при записи потенциала в числителе указывается окисленная форма, в знаменателе – восстановленная вне зависимости от процесса, происходящего на электроде. Это форма записи потенциалов.)

Значения таких потенциалов сведены в Таблицу стандартных электродных потенциалов, которую также называют Ряд напряжения металлов (см. табл. 1 в Приложении).

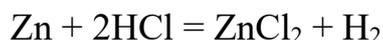
Охарактеризуем ряд напряжения металлов:

- 1) Потенциалы в ряду расположены в порядке их увеличения от отрицательных значений, через 0, соответствующий СВЭ, к положительным значениям. Электродный потенциал – мера **окислительно-восстановительной способности вещества**.
- 2) Чем *выше* металл в таблице, чем меньше его потенциал, тем выше его *восстановительная способность*.
- 3) Чем *ниже* металл в таблице, чем больше его потенциал, тем бóльшую *окислительную способность* имеет его *ион*. (Надо чет ко понимать, что металл как простое вещество – всегда является восстановителем – более сильным или слабым в зависимости от потенциала; а ион металла

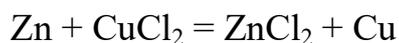
– это всегда окислитель, так же сильный или слабый в зависимости от потенциала).

4) Металл, расположенный выше в таблице, в гальваническом элементе является анодом, металл, расположенный ниже – катодом.

5) Металл, расположенный выше водорода, вытесняет его из кислот-неокислителей (HCl, HBr). Металл, расположенный ниже водорода – не вытесняет:



6) Металл, расположенный выше, вытесняет металл, расположенный ниже, из формул солей:



Расчет ЭДС г.э. в стандартных условиях

Если рассматриваемый г.э. находится в стандартных условиях ($p = 1$ атм, активности ионов в растворе равны 1), то для расчетов используют стандартные электродные потенциалы φ° , взятые в таблице.

Определим ЭДС г.э., состоящего из свинцовой и никелевой пластин.

Составим схему г.э., определив по таблице электродных потенциалов анод и катод. Ni находится выше, он является анодом, Pb – ниже, он катод.



ЭДС рассчитывается по формуле:

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{катода}} - \varphi^\circ_{\text{анода}} = \varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,126 - (-0,25) = 0,124 \text{ В.}$$

Расчет ЭДС г.э. в нестандартных условиях

Потенциал электрода зависит не только от материала электрода, но и от условий – температуры и концентрации ионов в растворе.

Для любой полуреакции вида:



для расчета потенциала используют **уравнение Нернста**:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{восст}}}$$

где φ - потенциал данной окислительно-восстановительной пары, В; φ° - стандартный потенциал, $C_{\text{ок}}$ - концентрация окисленной формы, $C_{\text{восст}}$ - концентрация восстановленной формы; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж; T - абсолютная температура, К; n - число электронов, переданных от восстановителя к окислителю.

Уравнение (4) представляет собой уравнение Нернста в общем виде. Если проводить расчет при $T=298$ К, рассчитать выражение RT/F и учесть фактор пересчета натурального логарифма в десятичный (2,3), то уравнение Нернста примет вид:

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

Для электродов I рода (металл – ион металла) уравнение Нернста приобретает вид:

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

Работа № 15

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов в результате их взаимодействия с окислителями из окружающей среды. Выплавка металлов из руд требует затраты энергии. При коррозии происходит самопроизвольное высвобождение из металлов накопленной свободной энергии Гиббса. Это делает металлы химически активными веществами:



Коррозия металлов есть необратимый процесс и приводит к большим прямым и косвенным потерям.

Следует отметить, что коррозии не подвержены такие металлы, как золото, серебро, платина, ртуть, так как эти металлы в природе находятся в свободном состоянии и не требуют энергетических затрат на их получение.

По *механизму* различают два типа коррозионных процессов: химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия

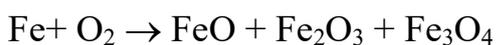
Основным признаком этой коррозии является отсутствие в коррозионной среде конденсационной влаги. Поэтому этот тип коррозии нередко называют *коррозией сухими газами* или *термической коррозией*. При химической коррозии протекает *химическая окислительно-восстановительная реакция* между металлом и окислителем (*коррозионным агентом*) из внешней среды. При этой реакции поверхность металла окисляется, а коррозионный агент – восстанавливается.

Химической коррозии подвержены детали и узлы машин, работающих при высокой температуре – поршневые двигатели, камеры внутреннего сгорания топлива, химические реакторы и т.д.

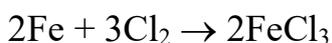
При химической коррозии металлов происходит изменение состава поверхности металла. Рассмотрим это на примерах коррозии металла газами.

Химическая коррозия стали в среде воздуха или кислорода

В большинстве случаев активным коррозионным агентом является кислород:



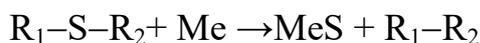
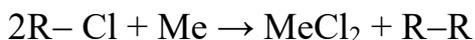
Химическая коррозия под действием сухого хлора



Химическую коррозию можно наблюдать при контакте металла с неводными средами, например, при контакте нефти или ее продуктов с поверхностью стальных цистерн. В составе нефти находятся органические соединения,

особенно опасны соединения, содержащие хлорид-ионы и серу, они образуют легко растворимые хлориды и сульфиды металлов.

Химическая коррозия стали в неводных средах:



Разрыв ковалентных связей, способствующий переходу хлорида и сульфида в ионное состояние, совершается легче при повышенных температурах.

Электрохимическая коррозия

При наличии в коррозионной среде конденсационной влаги коррозия идет по электрохимическому механизму. Этот вид коррозии самый распространенный.

Причиной протекания электрохимической коррозии является неоднородность металла из-за наличия в нем различных примесей. В результате на поверхности возникают участки, имеющие разный потенциал и образующие микрогальванические элементы. Роль анода в таком элементе выполняет металл, который окисляется, а роль катода – присутствующие в металле примеси других металлов или их соединений, а также загрязнения.

На *аноде* осуществляется окисление металла по реакции $Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$, образующиеся электроны по металлу переходят на катодный участок, где связываются окислителем из окружающей среды. В качестве окислителя выступает *кислород воздуха* в присутствии влаги либо *ионы водорода* (H^+).

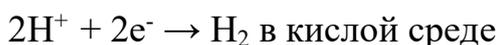
На *катоде* могут протекать следующие процессы:

1) Если окислителем является кислород:



Такая коррозия называется коррозией с *кислородной деполяризацией*.

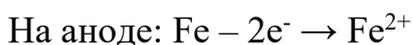
2) Если в среде отсутствует кислород, то в качестве окислителя выступают ионы водорода (H^+) в кислой, нейтральной или щелочной средах:



Атмосферная коррозия углеродистой стали

Рассмотрим коррозию углеродистой стали с кислородной и водородной деполяризацией.

В углеродистой стали присутствует в качестве примеси карбид железа (Fe_3C). Возникают микроконтакты Fe (анод) - Fe_3C (катод).

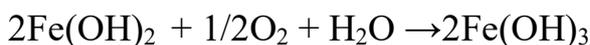


На катоде: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (в присутствии кислорода воздуха в нейтральной среде)

Суммарное уравнение коррозии имеет вид:

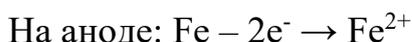


Это уравнение первичного процесса. Образующийся гидроксид железа (II) на воздухе окисляется до $Fe(OH)_3$ – вторичный процесс, в результате которого образуется бурая ржавчина.

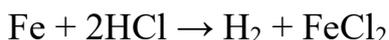


ржавчина

Коррозионный процесс углеродистой стали в кислой среде в отсутствие кислорода выглядит так:



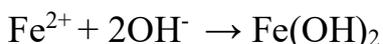
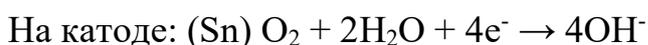
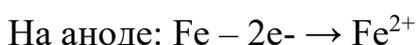
Суммарное уравнение коррозии:



Атмосферная коррозия на границе контакта двух разных металлов.

Рассмотрим коррозию железа в контакте с оловом.

При контакте двух металлов в среде электролита возникает макрогальванический элемент, в котором роль анода будет играть металл более активный, с меньшим значением потенциала, т.е. железо ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ В), а катодом будет олово, имеющее больший потенциал ($\varphi_{Sn^{2+}/Sn} = -0,136$ В). Электродные процессы в этом случае описываются уравнениями:



Коррозия при неравномерной аэрации

Схема коррозии стали при неравномерном поступлении окислителя к поверхности металла показана на рис.

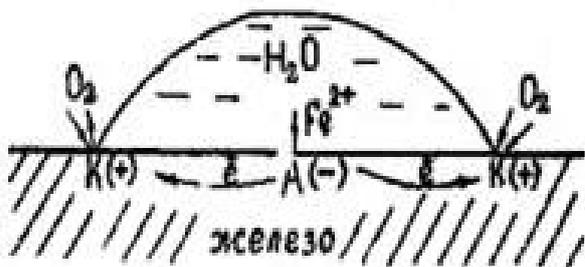
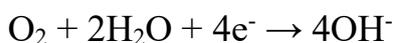
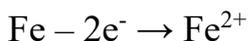


Рис. Коррозия при неравномерной аэрации

При попадании капли воды на поверхность металла на ней образуются катодные и анодные участки ввиду неодинакового поступления окислителя, в данном случае кислорода. В точках «К» кислород поступает в максимально возможном количестве и здесь будет идти катодный процесс:



На участок «А» поверхности металла количество кислорода ограничено из-за высоты слоя капли. Поэтому потенциал этого участка меньший (относительно катодного) и будет представлять анодную зону, на которой идет процесс окисления металла:



Термодинамика коррозии

Возможность коррозии конкретного металла данным окислителем возможна при положительном значении ЭДС:

$$E = \varphi_{\text{окис-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}} > 0$$

Для определения возможности протекания коррозии необходимо знать потенциалы катодных процессов в различных средах. Данные приведены в таблице.

Таблица. Значения потенциалов окислителей при кислородной и водородной деполяризации в различных средах

	Катодная реакция	pH	φ, В
Водородная деполяризация	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0	0
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	7	-0,413
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	14	-0,826
Кислородная деполяризация	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0	1,23
	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	7	0,82
	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	14	0,40

Чтобы определить, возможна ли коррозия в данных условиях из потенциала окислителя вычитаем потенциал металла. Если ЭДС > 0, коррозия идет.

Например, свинец ($\varphi^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126$ В) будет подвергаться коррозии под действием кислорода (в кислой, нейтральной и щелочной средах), под действием кислот в отсутствие кислорода и будет устойчив к коррозии во воде и растворе щелочи.

Работа № 16

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Вопрос защиты металлов от коррозии является актуальным в отраслях промышленности, связанных с эксплуатацией металлических конструкций, оборудования и машин. Поэтому на каждом этапе работы с металлом (проектировании, изготовлении и эксплуатации) осуществляется ряд мер, направленных на защиту его от коррозии.

Наиболее важными методами защиты от коррозии являются следующие:

1. Нанесение покрытий
2. Легирование металлов
3. Электрохимическая защита
4. Изменение свойств коррозионной среды
5. Рациональное конструирование изделий

Последний метод заключается в том, что необходимо избегать использования в одной конструкции контактов разных металлов. В этом случае возникает гальванический элемент, и один из металлов (анод) подвергается усиленной коррозии.

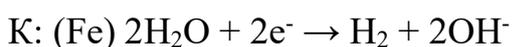
Кратко рассмотрим нанесение покрытий (металлические покрытия), электрохимическую защиту и обработку коррозионной среды.

Металлические покрытия

Металлические покрытия в зависимости от потенциала металла-покрытия делятся на анодные и катодные.

Если покрытие состоит из более активного металла, чем защищаемый металл, то такое покрытие называется анодным. Например, цинк или хром на поверхности железа. Сущность защиты состоит в том, что покрытие само защищено пленкой оксида, а в случае разрушения этой пленки, металл покрытия окисляется, т.к. является анодом по отношению к защищаемому металлу.

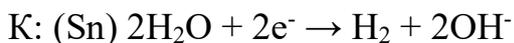
Коррозию оцинкованного железа можно представить схемой:



Цинковые покрытия применяют для защиты деталей машин, трубопроводов, стальных листов. Цинк дешевый и доступный металл. 20 % всех стальных деталей покрывают цинком, 50 % выплавляемого в мире цинка расходуется на гальванопокрытия.

Если изделие покрывают менее активным металлом, то такое покрытие называется катодным. Например, покрытие железа оловом (луженое железо), свинцом, никелем, медью. Суть защиты заключается в том, что металл покрытия более устойчив к коррозии, чем основной металл. Однако, при

нарушении покрытия происходит окисление основного металла, как более активного, и его коррозия усиливается.



Т.о., катодное покрытие целесообразно использовать в случае, если не происходит механическое повреждение изделия. Покрытия из олова применяют в пищевой промышленности, при изготовлении печатных плат.

Электрохимическая защита

Данный способ защиты реализуется при электрохимической коррозии металла, протекающей по принципу работы гальванического элемента. При этом анодом является металлическое изделие, подвергающееся коррозии. Если на анод извне наложить больший, чем в гальваническом элементе отрицательный потенциал, то его разрушение прекратится. Этот принцип действия лежит в основе электрохимической защиты металла.

Катодная защита. При катодной защите металлическое изделие подключают к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, и оно становится катодом. В качестве анода используют вспомогательный металл, который в процессе работы образованной гальванопары будет постепенно растворяться.

Протекторная защита металла – разновидность катодной защиты, но без использования внешнего источника тока. Принцип тот же – создается гальванический элемент, в котором защищаемый металл будет играть роль катода, а анодом являться присоединяемый к нему более активный металл, имеющий более отрицательный потенциал, называемый *протектором*. В этом случае разрушению будет подвергаться протектор. В качестве протекторов используют сплавы на основе цинка, алюминия, магния.

Анодная защита. Анодная защита применяется только для тех металлов и сплавов, которые легко пассивируются при анодной поляризации, т.е. покрываются пассивной пленкой оксида, например:



При проведении такой защиты металлическое изделие присоединяют к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, и оно становится анодом, на котором идет окисление с получением защитной оксидной пленки. А катодом выбирают другой металл (вспомогательный электрод), присоединяемый к отрицательному полюсу, на котором в процессе работы полученной гальванопары будут идти процессы восстановления катионов из окружающей среды.

Изменение свойств коррозионной среды

Обработка окружающей среды проводится с целью удаления или уменьшения количества коррозионного агента (вещества, вызывающего

коррозию). Введение в окружающую металл среду ингибиторов коррозии также уменьшает процесс коррозии металла.

Защита металла от электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией предполагает удаление кислорода из окружающей среды, например, добавление в металлические фильтры железной стружки. В этом случае происходит связывание кислорода по реакции: $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Электрохимическую коррозию с водородной деполяризацией предупреждают регулированием величины рН в окружающей среде.

Введение в окружающую среду ингибиторов способствует пассивированию поверхности металла и тем замедляет процесс коррозии. Ингибиторы бывают неорганические и органические. К неорганическим ингибиторам можно отнести NaNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 .

В качестве органических ингибиторов используют амины, имины и другие азотсодержащие органические вещества, в которых атом азота имеет свободную пару электронов ($2s^2$), связывающую по донорно-акцепторному механизму ионы H^+ на активных участках металла и адсорбируясь на них. В настоящее время в качестве органических ингибиторов используют: диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$, пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его производные.