

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Томский государственный архитектурно-строительный  
университет»

Г.В. Лямина, Е.А. Вайтулевич,  
Т.М. Южакова, И.А. Курзина, А.Н. Павлова

# **ХИМИЯ. СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ**

## **ЧАСТЬ II**

Учебное пособие

Под редакцией Г.В. Ляминой

Томск  
Издательство ТГАСУ  
2009

*Авторы: Г.В. Лямина, Е.А. Вайтулевич, Т.М. Южакова, И.А. Курзина,  
А.Н. Павлова*

ББК 24.73  
УДК 54 (076.1)  
Х 46

**Химия. Сборник задач и упражнений. Часть II** [Текст]:  
учебное пособие / под ред. Г.В. Ляминой. – Томск: Изд-во Том. гос.  
архит.-строит. ун-та, 2009. – 144 с. – ISBN 978-5-93057-301-5

Учебное пособие к самостоятельному изучению дисциплины  
«Химия» студентами всех специальностей заочной формы обучения.  
Каждая глава включает теоретический раздел, примеры решения ти-  
повых задач и задачи для самостоятельного решения.

Табл. 14. Ил. 18. Библиогр.: 17 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Том-  
ского государственного архитектурно-строительного университета.

### **Рецензенты:**

доцент кафедры химии общеобразовательного факультета Том-  
ского государственного архитектурно-строительного университета,  
к.х.н. **Т. В. Лапова;**

доцент кафедры неорганической химии биолого-химического  
факультета Томского государственного педагогического университета,  
к.х.н. **Е. П. Князева;**

доцент кафедры аналитической химии химического факультета  
Томского государственного университета, к.х.н. **В. В. Шелковников.**

ISBN 978-5-93057-301-5

© Коллектив авторов, 2009  
©Томский государственный  
архитектурно-строительный  
университет, 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>9. Электрохимические процессы</b> .....	5
9.1. Степень окисления элемента.....	5
9.2. Окислительно-восстановительные реакции.....	6
9.3. Основные понятия электрохимических процессов...	10
9.4. Ряд напряжений металлов.....	15
9.5. Гальванический элемент.....	15
9.6. Электролиз.....	19
9.7. Явление поляризации. Напряжение разложения.....	24
9.8. Примеры решения задач.....	26
9.9. Задачи для самостоятельного решения.....	31
Контрольные вопросы.....	37
<b>10. Коррозия металлов</b> .....	38
10.1. Классификация коррозионных процессов.....	38
10.2. Методы защиты от коррозии.....	41
10.3. Примеры решения задач.....	42
10.4. Задачи для самостоятельного решения.....	43
Контрольные вопросы.....	46
<b>11. Химия металлов</b> .....	47
11.1. Металлическая связь.....	47
11.2. Зонная теория кристаллов.....	48
11.3. Химические свойства металлов.....	50
11.4. Способы получения металлов.....	53
11.5. Способы очистки металлов.....	55
11.6. Сплавы металлов.....	57
11.6.1. Диаграммы состояния веществ, образующих механическую смесь.....	60
11.6.2. Диаграммы состояния веществ с неограничен- ной растворимостью.....	61
11.6.3. Диаграммы состояния веществ, образующих химическое соединение.....	63
11.7. Примеры решения задач.....	65
11.8. Задачи для самостоятельного решения.....	67
Контрольные вопросы.....	70

<b>12. Элементы органической химии</b> .....	71
12.1. Классификация углеводов.....	73
12.1.1. Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета.....	73
12.1.2. Классификация органических соединений по функциональным группам.....	79
12.2. Типы органических реакций.....	85
12.3. Полимеры.....	86
12.4. Примеры решения задач.....	93
12.5. Задачи для самостоятельного решения.....	94
Контрольные вопросы.....	99
<b>13. Горюче-смазочные материалы</b> .....	100
13.1. Сырьевые источники и способы их переработки....	100
13.2. Состав и свойства топлив.....	104
13.3. Смазочные материалы.....	109
13.4. Задачи для самостоятельного решения.....	113
Контрольные вопросы.....	114
<b>14. Химическая идентификация и анализ вещества</b> .....	115
14.1. Качественный анализ.....	115
14.2. Количественный анализ.....	120
14.3. Инструментальные методы анализа.....	124
14.4. Примеры решения задач.....	127
14.5. Задачи для самостоятельного решения.....	130
Контрольные вопросы.....	135
<b>Библиографический список</b> .....	137
<b>Приложение 1.</b> Перечень задач для выполнения контрольных работ.....	138
<b>Приложение 2.</b> Стандартные электродные потенциалы металлов.....	139
<b>Приложение 3.</b> Алкены ациклического ряда $C_nH_{2n}$ .....	140
<b>Приложение 4.</b> Алкины ряда ацетилена $C_nH_{2n-2}$ .....	140
<b>Приложение 5.</b> Наиболее важные промышленные полимеры.....	141
<b>Приложение 6.</b> Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	143

## 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 9.1. Степень окисления элемента

**Степень окисления** – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю, поскольку электроотрицательность атомов одинаковых элементов в простом веществе одинакова и в случае образования молекул простых веществ общие электронные пары расположены симметрично относительно ядер атомов. Например,  $O_2^0$ ,  $Zn^0$ .

2. Степень окисления щелочных металлов в химических соединениях всегда равна (+1), щелочноземельных металлов (+2).

3. Атомы металлов в химических соединениях имеют положительную степень окисления.

4. Водород во всех соединениях (кроме гидридов металлов) имеет степень окисления (+1). В гидридах металлов (например,  $NaH$ ) степень окисления водорода равна (-1).

5. Степень окисления кислорода во всех соединениях (кроме пероксидов и фторида кислорода) равна (-2). В пероксидах, содержащих группу  $-O-O-$ , степень окисления кислорода равна (-1), во фториде ( $OF_2$ ) – (+2).

6. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

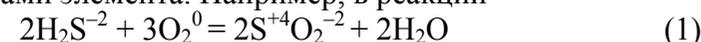
**Высшая степень окисления** атома элемента равна номеру группы, в которой находится данный элемент в периодической системе. Это следует из того, что атом может отдать (полностью или частично) только свои валентные электроны.

**Низшая степень окисления** атома элемента равна номеру группы минус 8 и не может быть по абсолютной величине больше четырех. Это связано с тем, что атом может принимать электроны (полностью или частично) только на валентные подуровни, стремясь дополнить свою электронную конфигурацию до конфигурации благородного газа.

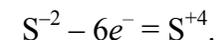
### 9.2. Окислительно-восстановительные реакции

**Окислительно-восстановительными** называются реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, при этом электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. При этом выделяют два сопряженных процесса: окисление и восстановление.

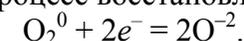
**Окисление** – реакция, отвечающая потере (отдаче) электронов атомами элемента. Например, в реакции



процесс окисления



**Восстановление** – реакция, сопровождающаяся присоединением (взятием) электронов атомами этого элемента; в указанной выше реакции процесс восстановления



Элементы, вступающие в процесс окисления и восстановления, называются окислителями и восстановителями. **Окислитель** – вещество (молекула, атом или ион), которое присоединяет электроны (восстанавливается) и понижает свою степень окисления. **Восстановитель** – вещество (молекула, атом или ион), которое отдает электроны (окисляется) и повышает свою степень окисления. Например, в реакции (1)



В окислительно-восстановительных реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Элементы, находящиеся в высшей степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны только принимать электроны. Напротив, элементы, находящиеся в низшей степени окисления, могут только окисляться, поскольку их атомы способны только отдавать электроны. Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, об-

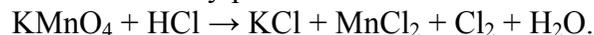
ладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий реакции.

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций коэффициенты могут быть установлены с помощью нескольких методов. Рассмотрим один из них.

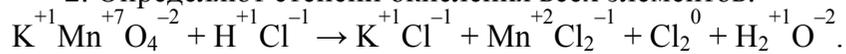
**Электронный баланс** – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления.

Уравнение составляется в несколько стадий.

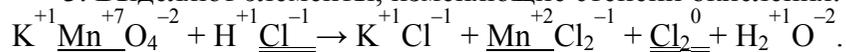
1. Записывают схему реакции:



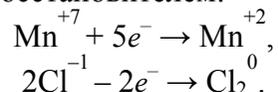
2. Определяют степени окисления всех элементов:



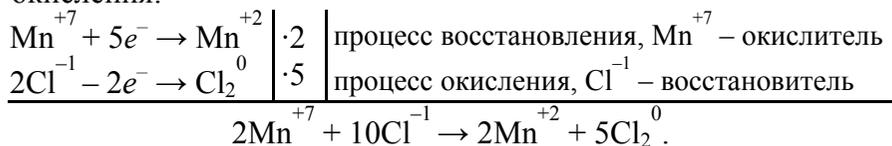
3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления:



4. Определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



5. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:

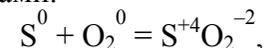


6. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции в следующей последовательности: металлы, неметаллы, кислород, водород:



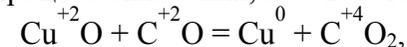
Существуют несколько типов окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

1. **Межмолекулярные ОВР** – реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами.



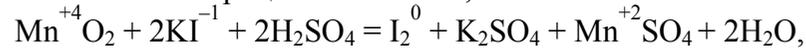
$\overset{0}{\text{O}_2} + 2e^- = 2\overset{-2}{\text{O}}$  – процесс восстановления,  $\overset{0}{\text{O}_2}$  – окислитель,

$\overset{0}{\text{S}} - 4e^- = \overset{+4}{\text{S}}$  – процесс окисления,  $\overset{0}{\text{S}}$  – восстановитель.



$\overset{+2}{\text{Cu}} + 2e^- = \overset{0}{\text{Cu}}$  – процесс восстановления,  $\overset{+2}{\text{Cu}}$  – окислитель,

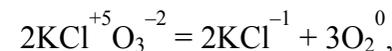
$\overset{+2}{\text{C}} - 2e^- = \overset{+4}{\text{C}}$  – процесс окисления,  $\overset{+2}{\text{C}}$  – восстановитель.



$\overset{+4}{\text{Mn}} + 2e^- = \overset{+2}{\text{Mn}}$  – процесс восстановления,  $\overset{+4}{\text{Mn}}$  – окислитель,

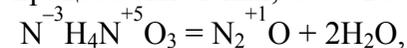
$2\overset{-1}{\text{I}} - 2e^- = \overset{0}{\text{I}_2}$  – процесс окисления,  $\overset{-1}{\text{I}}$  – восстановитель.

2. **Внутримолекулярные ОВР** – реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



$\overset{+5}{\text{Cl}} + 6e^- = \overset{-1}{\text{Cl}}$  – процесс восстановления,  $\overset{+5}{\text{Cl}}$  – окислитель,

$2\overset{-2}{\text{O}} - 4e^- = \overset{0}{\text{O}_2}$  – процесс окисления,  $\overset{-2}{\text{O}}$  – восстановитель.



$\overset{+5}{\text{N}} + 6e^- = \overset{+1}{\text{N}}$  – процесс восстановления,  $\overset{+5}{\text{N}}$  – окислитель,

$\overset{-3}{\text{N}} - 4e^- = \overset{+1}{\text{N}}$  – процесс окисления,  $\overset{-3}{\text{N}}$  – восстановитель.



$\overset{+5}{\text{N}} + 1e^- = \overset{+4}{\text{N}}$  – процесс восстановления,  $\overset{+5}{\text{N}}$  – окислитель,

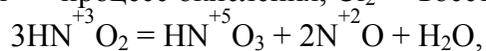
$2\overset{-2}{\text{O}} - 4e^- = \overset{0}{\text{O}_2}$  – процесс окисления,  $\overset{-2}{\text{O}}$  – восстановитель.

3. Реакции *диспропорционирования (дисмутации)* – ОВР, в которых один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.



$\text{Cl}_2^0 + 2e^- = 2\text{Cl}^{+1}$  – процесс восстановления,  $\text{Cl}_2^0$  – окислитель,

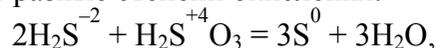
$\text{Cl}_2^0 - 2e^- = 2\text{Cl}^{-1}$  – процесс окисления,  $\text{Cl}_2^0$  – восстановитель.



$\text{N}^{+3} + 1e^- = \text{N}^{+2}$  – процесс восстановления,  $\text{N}^{+3}$  – окислитель,

$\text{N}^{+3} - 2e^- = \text{N}^{+5}$  – процесс окисления,  $\text{N}^{+3}$  – восстановитель.

4. Реакции *конпропорционирования (конмутации)* – ОВР между двумя веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления.



$\text{S}^{+4} + 4e^- = \text{S}^0$  – процесс восстановления,  $\text{S}^{+4}$  – окислитель,

$\text{S}^{-2} - 2e^- = \text{S}^0$  – процесс окисления,  $\text{S}^{-2}$  – восстановитель.

#### *Типичные окислители*

1. Неметаллы:  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ , водород в степени окисления +1.

2. Ионы металлов в высшей степени окисления,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ .

3. Кислородсодержащие кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$  и их соли:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ .

4. Кислородсодержащие кислоты галогенов:  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ .

#### *Типичные восстановители*

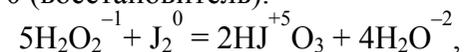
1. Активные металлы: щелочные, щелочноземельные металлы,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ .

2. Бескислородные кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

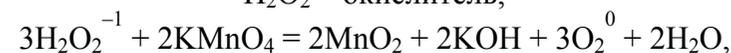
3. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов:  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ .

4. Металлы в низшей степени окисления:  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ .

Ряд веществ, имеющих элементы, находящиеся в промежуточных степенях окисления, способны проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (*окислительно-восстановительная двойственность*). Например, кислород в пероксиде водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии восстановителей может понижать степень окисления от  $-1$  до  $-2$  (окислитель); а при взаимодействии с окислителями – повышать степень окисления от  $-1$  до  $0$  (восстановитель).



$\text{H}_2\text{O}_2$  – окислитель;



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

### 9.3. Основные понятия электрохимических процессов

*Электрохимическими процессами* называют процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах); процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимические реакции, протекающие в гальванических элементах и при электролизе, проходят на границе раздела веществ, имеющих ионную (например, растворы электролитов) и электронную проводимость (например, металлы).

Рассмотрим процессы, протекающие на границе раздела металл – раствор соли металла. При погружении металла в раствор начинается взаимодействие металла с компонентами раствора:



Прямая реакция – окисление металла и диффузия его гидратированных ионов в раствор, обратная реакция – восстановление ионов металла из раствора на поверхности металлического кристалла.

Рассмотрим случай, когда скорость прямой реакции

больше скорости обратной. Металл, окисляясь, оставляет в кристалле электроны. Поверхность металла из-за избытка электронов заряжается отрицательно. Положительно заряженные ионы из раствора (катионы металла, диполи воды) притягиваются к отрицательной поверхности металла, на границе возникает *двойной электрический слой* (рис. 9.3.1, а).

В случае, если скорость обратной реакции больше скорости прямой, катионы соли, восстанавливаясь на поверхности металлической поверхности, «обедняют» ее электронами и металл заряжается положительно. Отрицательно заряженные ионы из раствора (анионы соли металла, диполи воды) притягиваются к положительно заряженной поверхности металла, на границе возникает *двойной электрический слой* (рис. 9.3.1, б).

$$v_{\text{пр.}} > v_{\text{обр.}}$$

$$v_{\text{пр.}} < v_{\text{обр.}}$$

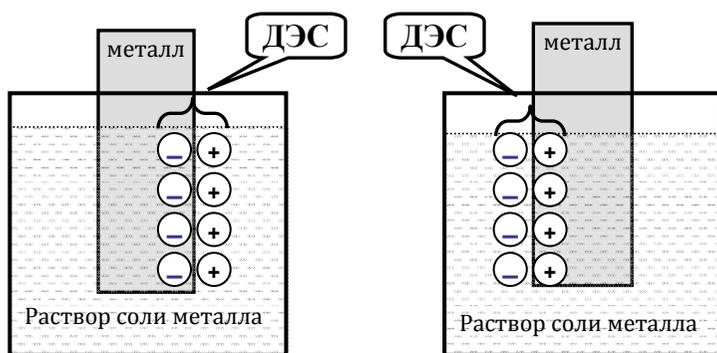


Рис. 9.3.1. Формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела металл – раствор

Таким образом, между металлом и раствором в условиях равновесия возникает разность потенциалов, которая называется *равновесным электродным потенциалом*. Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно, их можно только сравнить.

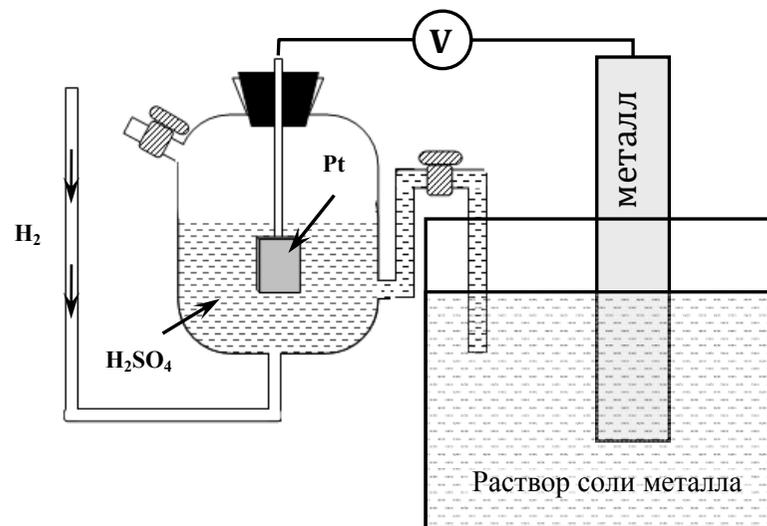


Рис. 9.3.2. Схема гальванического элемента для измерения электродного потенциала

В качестве электрода сравнения используют *водородный электрод*. Потенциал стандартного водородного электрода при температуре 298 К условно принимают равным нулю.

Водородный электрод состоит из платинированной платины, полученной нанесением на поверхность платины слоя высокодисперсной платины, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 100 кПа, и раствором, в котором концентрация ионов  $\text{H}^+$  равна единице. При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный (поглощенный поверхностью) водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов  $\text{H}^+$  с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно записать в виде



Для определения потенциалов электродов по *водородной шкале* собирают гальванический элемент, состоящий из водородного электрода и исследуемого металла (рис. 9.3.2).

Электродный потенциал металла, измеренный по отношению к водородному электроду при стандартных условиях (т. е. при концентрации ионов металлов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К), называют **стандартным электродным потенциалом металла** ( $E_{M^{n+}/M}^0$ , В). Значения стандартных электродных потенциалов металлов – справочная величина.

Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродных потенциалов используют уравнение Нернста:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[M^{n+}], \quad (9.3.1)$$

где  $E_{M^{n+}/M}$  – электродный потенциал металла, В;  $E_{M^{n+}/M}^0$  – его стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));  $T$  – температура, К;  $n$  – число электронов, принимающих участие в процессе;  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль);  $[M^{n+}]$  – концентрация ионов в растворе, моль/л.

Переходя от натурального логарифма к десятичному и подставляя в уравнение (9.3.1) соответствующие значения  $R$ ,  $F$  и  $T = 298$  К, получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]. \quad (9.3.2)$$

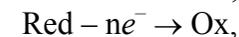
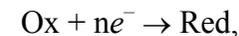
Согласно уравнению Нернста потенциал металлического электрода зависит от концентрации ионов металлов в растворе, от температуры и от природы металла.

**Потенциалы газовых электродов.** Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металл является только электронным проводником и не принимает участия в окислительно-восстановительных реакциях

(*электрохимически инертен*), например, платина и платиновые металлы, графит, стеклоуглерод. Так как в равновесных электродных реакциях участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов.

**Потенциалы окислительно-восстановительных (редокси-) электродов.** К окислительно-восстановительным (редокси-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К металлу в редокси-электродах предъявляются те же требования, что и к металлическому проводнику в газовых электродах.

В общем виде равновесие на электроде для простых систем записывается уравнением



где  $\text{Ox}$  – окисленная форма вещества;  $\text{Red}$  – восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (9.3.3)$$

Значения стандартных потенциалов редокси-электродов можно найти в справочниках. Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная способность систем возрастает со сдвигом редокси-потенциала в сторону положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений.

## 9.4. Ряд напряжений металлов

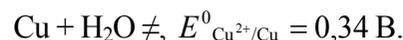
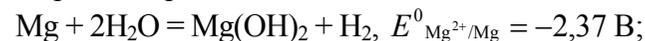
Все элементы периодической системы можно расположить в определенной последовательности согласно увеличению значения электродного потенциала, называемой **рядом напряжений металлов**.

Чтобы рационально использовать ряд напряжений (РН) необходимо помнить следующее:

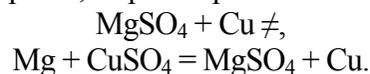
1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем он химически активнее, обладает большей восстановительной способностью, легче окисляется и труднее восстанавливается из его ионов.

2. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем он химически менее активен, труднее окисляется и легче восстанавливается из его ионов.

3. Все металлы с отрицательной величиной электродного потенциала, расположенные левее водорода, окисляются ионами гидроксония и выделяют водород из разбавленных растворов кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств. Например,



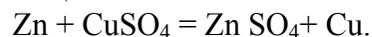
4. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей. Например,



5. Металлы, стоящие в ряду напряжений, условно делят на три группы: **активные металлы** (от Li до Al); **металлы средней активности** (от Ti до водорода); **малоактивные металлы** (после водорода).

## 9.5. Гальванический элемент

Если мы опустим цинковую пластинку в раствор сульфата меди, то произойдет реакция



В результате реакции выделится теплота ( $Q$ ). То есть химическая энергия перейдет в теплоту. Можно перевести химическую энергию в электрическую.

**Гальванический элемент** – устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию.

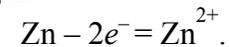
Основным отличием электрохимических реакций, протекающих в гальваническом элементе, от окислительно-восстановительных реакций является пространственное разделение процессов окисления и восстановления.

Наиболее распространенным является *гальванический элемент*, состоящий из двух связанных между собой *электродов*, представляющих собой металлические пластины, погруженные в раствор электролита (растворы или расплавы солей с одноименным ионом).

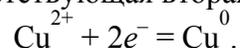
Рассмотрим работу гальванического элемента Даниэля–Якоби (рис. 9.5.1), состоящего из двух электродов – цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка, и медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди. Оба раствора соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала.

При разомкнутой цепи в этом гальваническом элементе устанавливается равновесие между цинковым электродом и раствором сульфата цинка, а также между медным электродом и раствором сульфата меди. При замыкании внешней цепи электроны перемещаются от электрода с более низким потенциалом (цинкового) к электроду с более высоким потенциалом (медному).

На цинковом электроде протекает реакция окисления, и ионы переходят в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду. Вся совокупность этих процессов схематически изображается уравнением первой полуреакции



На медном электроде протекает восстановление ионов меди: электроны, переместившиеся к нему от цинкового электрода, соединяются с находящимися в растворе ионами меди; образуются атомы меди, выделяющиеся в элементной форме на пластине металла. Соответствующая вторая полуреакция –



Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе, получится при сложении уравнений обеих полуреакций

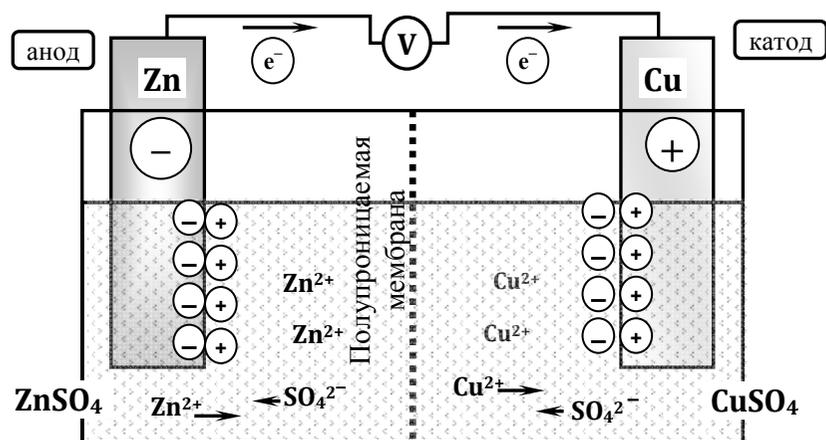
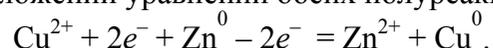


Рис. 9.5.1. Гальванический элемент Даниэля–Якоби

Направление движения ионов в растворе обусловлено протекающими у электродов электрохимическими процессами. Как было упомянуто выше, у цинкового электрода катионы (положительные заряженные ионы) выходят в раствор, создавая в нем избыточный положительный заряд, а у медного электрода раствор, наоборот, все время обедняется катионами и заряжается отрицательно. В результате этого создается электрическое поле, в котором катионы ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) движутся от цинкового электрода к медному, а анионы –  $\text{SO}_4^{2-}$  – в обратном направлении. В итоге жидкость у обоих электродов остается электронейтральной.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов – электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС любого гальванического элемента равна разности потенциалов двух его электродов (катода и анода):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} > 0, \quad (9.5.1)$$

где  $E_{\text{к}}$  – электродный потенциал катода;  $E_{\text{а}}$  – электродный потенциал анода. ЭДС любого работающего гальванического элемента – величина положительная.

**Анод** – электрод, на котором происходит процесс отдачи электронов (окисление); в гальваническом элементе анод заряжен *отрицательно*. **Катод** – электрод, на котором происходит процесс присоединения электронов (восстановление); в гальваническом элементе катод заряжен *положительно*.

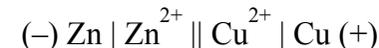
Потенциал катода больше потенциала анода, соответственно, в медно-цинковом элементе цинковый электрод является анодом, а медный – катодом.

Для элемента Даниэля–Якоби при стандартных условиях и при  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1$  моль/л

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0,$$

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

Схема цепи гальванического элемента записывается в виде



или



Слева записывается анод, а справа – катод. Одна вертикальная черта изображает фазовый раздел между металлом и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного. В круглых скобках знаками «плюс» и «минус» обозначают полюсы электродов.

**Концентрационный гальванический элемент** представляет собой металлический гальванический элемент, составлен-

ный из двух одинаковых по природе электродов, погруженных в растворы своих солей с различными концентрациями. Например, серебряный гальванический элемент



Здесь левый электрод с меньшей концентрацией является анодом, а правый – с большей концентрацией – катодом.

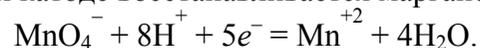
В некоторых случаях металл электрода не претерпевает изменений в ходе электродного процесса, а участвует только в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме. Так, в гальваническом элементе



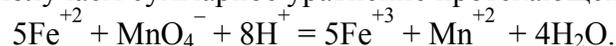
роль инертных электродов играет платина. На платиновом аноде окисляется железо (II):



а на платиновом катоде восстанавливается марганец (VII):



Умножив первое из этих уравнений на пять и сложив со вторым, получаем суммарное уравнение протекающей реакции:



Согласно уравнению 9.3.3. можно рассчитать электродные потенциалы и, соответственно, ЭДС полученного гальванического элемента.

## 9.6. Электролиз

*Электролиз* – окислительно-восстановительный процесс, который протекает на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов. *Сущность электролиза* заключается в том, что при пропускании тока через раствор электролита (или расплавленный электролит) катионы перемещаются к отрицательному электроду (катоде), а анионы – к положительному электроду (аноду). Достигнув электродов, ионы разряжаются, в результате чего у электродов выделяются составные части растворенного элек-

тролита или водород и кислород из воды. При электролизе протекают два параллельных процесса: *на катоде* (заряжен отрицательно) процесс восстановления; *на аноде* (заряжен положительно) – процесс окисления. Таким образом, заряды электродов при электролизе противоположны тем, которые имеют место при работе гальванического элемента.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.). Прежде всего, надо различать электролиз расплавленных электролитов и растворов.

**Электролиз расплавов солей.** Рассмотрим в качестве примера электролиз расплава хлорида меди (рис. 9.6.1). При высоких температурах расплав соли диссоциирует на ионы. При подключении электродов к источнику постоянного тока ионы под действием электрического поля начинают упорядоченное движение: положительные ионы меди движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы хлора – к аноду.

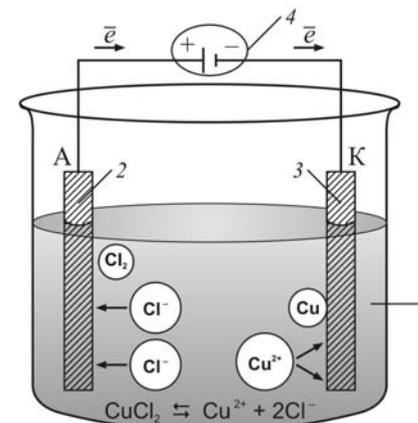
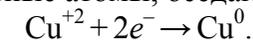
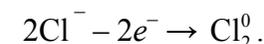


Рис. 9.6.1. Схема процесса электролиза расплава  $\text{CuCl}_2$ : 1 – расплав соли  $\text{CuCl}_2$ ; 2 – анод; 3 – катод; 4 – источник постоянного тока

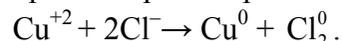
Достигнув катода, ионы меди нейтрализуются избыточными электронами катода и превращаются в нейтральные атомы, оседающие на катоде:



Ионы хлора, достигнув анода, отдают электроны и образуют молекулы хлора  $\text{Cl}_2$ . Хлор выделяется на аноде в виде пузырьков:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава  $\text{CuCl}_2$ :



**Электролиз водных растворов солей.** В водных растворах, кроме ионов самого электролита, находятся также молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде.

*Процессы на катоде.* Возможность протекания восстановления ионов металла или молекул воды определяется значением электродного потенциала металла, а также характером среды (рН). В общем случае (без влияния характера среды) на катоде могут протекать следующие процессы (табл. 9.6.1):

1) если электролизу подвергается соль активного металла, то на катоде восстанавливаются молекулы воды. В результате у катода выделяется водород;

2) если электролизу подвергается соль среднеактивного металла, то происходит одновременное восстановление и катионов металла, и молекул воды;

3) если электролизу подвергается соль малоактивного металла, то на катоде восстанавливаются только катионы металла.

Таблица 9.6.1

**Схема процессов, протекающих на катоде**

1	Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al
	Восстановление молекул воды $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
2	Ti, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H)
	Восстановление молекул воды и катиона металла $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ; $\text{M}^{n+} + ne^- \rightarrow \text{M}^0$
3	Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au
	Восстановление катиона металла $\text{M}^{n+} + ne^- \rightarrow \text{M}^0$

*Процессы на аноде.* При рассмотрении анодных процессов следует учитывать тот факт, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. Поэтому различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом.

*Инертным* называется анод, материал которого в процессе электролиза химически не изменяется. Для изготовления инертных анодов обычно применяют графит, уголь, платину. На инертном аноде при электролизе водных растворов могут протекать процессы (табл. 9.6.2):

– если электролизу подвергается соль бескислородной кислоты, то на аноде окисляется анион кислотного остатка. Исключением является фтор-анион, имеющий высокий окислительный потенциал;

– если электролизу подвергается соль кислородсодержащей кислоты или сама кислота, то на аноде окисляются молекулы воды. В результате у анода выделяется кислород.

Таблица 9.6.2

**Схема процессов, протекающих на аноде**

1	$\text{S}^{2-}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$
	Окисление кислотного остатка $\text{X}^{n-} - ne^- \rightarrow \text{X}^0$
2	$\text{F}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{MnO}_4^-$
	Окисление молекул воды $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

*Активным* называется анод, материал которого (металл) входит в состав электролизуемой соли. При этом материал анода окисляется и металл переходит в раствор в виде ионов, т. е. окисляется. Активные аноды изготавливают из Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Fe и т. д. Для примера приведем электролиз нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) с нерастворимым и растворимым анодами (Ag):

Инертный анод:	Активный анод (Ag):
К (-): $\text{Ag}^{1+} + 1e^- \rightarrow \text{Ag}^0$ А (+): $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	К (-): $\text{Ag}^{1+} + 1e^- \rightarrow \text{Ag}^0$ А (+): $\text{Ag}^0 - 1e^- \rightarrow \text{Ag}^{1+}$

Процессы электролиза характеризуются законами Фарадея, определяющими зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытывающего химические превращения на электроде.

**1-й закон Фарадея.** Количество вещества, выделяемое на электроде, прямо пропорционально количеству пропущенного электричества.

$$m = \frac{M_{\text{Э}}}{F} Q, \quad (9.6.1)$$

где  $m$  – масса вещества, испытывающего электрохимическое превращение;  $M_{\text{Э}}$  – эквивалентная молярная масса вещества;  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл;  $Q$  – количество электричества.

Так как  $Q = I \cdot t$ , где  $I$  – сила тока А,  $t$  – время, с, формулу 9.6.1 можно переписать в следующем виде

$$m = \frac{M_{\text{Э}}}{F} I \cdot t. \quad (9.6.2)$$

Обычно количество вещества, выделяющегося на электроде, меньше рассчитанного по уравнению Фарадея, что связано с протекающими в электролизере побочными процессами. Отношение массы вещества, выделившейся при электролизе на электроде, к теоретическому значению, рассчитанному по закону Фарадея, называется **выходом по току** (ВПТ, %).

$$\text{ВПТ} = \frac{m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}} 100\%, \quad (9.6.3)$$

где  $m_{\text{теор}}$  – масса выделяемого при электролизе вещества, рассчитанная по закону Фарадея,  $m_{\text{эксп}}$  – масса вещества, выделившегося в процессе эксперимента.

Например, рассчитанное количество металла, выделяющегося на катоде, составило 6 г, а в ходе эксперимента было получено 4,8 г, соответственно выход по току составил 80 %.

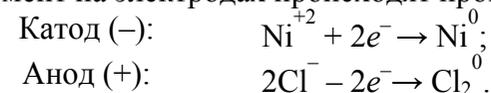
**2-й закон Фарадея.** Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}_1}}{M_{\text{Э}_2}}, \quad (9.6.4)$$

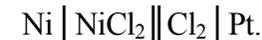
где  $m_1, M_{\text{Э}_1}$  – масса и молярная эквивалентная масса вещества, выделившегося на одном электроде, а  $m_2, M_{\text{Э}_2}$  – на другом электроде.

### 9.7. Явление поляризации. Напряжение разложения

Электролиз происходит только при строго определенной разности потенциалов. Так, если в раствор  $\text{NiCl}_2$  опустить платиновые электроды и приложить к ним разность потенциалов в 1,5 В, то появившийся в цепи электрический ток быстро прекратится. Это связано с возникновением нового гальванического элемента, который дает ток противоположного направления. В первый момент на электродах происходят процессы:



На катоде образуется налет металлического никеля (вследствие процесса восстановления катионов никеля), а на аноде выделяется хлор. Возникает новый гальванический элемент:



В образовавшемся гальваническом элементе будут протекать процессы, противоположные электролизу:



ЭДС данного гальванического элемента составит:

$$\text{ЭДС} = 1,36 - (-0,25) = 1,61 \text{ В}.$$

Приложенная разность потенциалов для электролиза

(1,5 В) недостаточна, чтобы прекратить работу гальванического элемента, и электролиз приостанавливается.

Таким образом, при прохождении тока изменяются потенциалы электродов, т. е. возникает электродная поляризация; потенциал катода становится более отрицательным, потенциал анода – более положительным.

**Поляризация** – это явление отклонения значения потенциала от равновесного при прохождении тока небольшой величины. Для того, чтобы процесс продолжался, необходимо, чтобы разность потенциалов электродов при электролизе была больше, чем разность равновесных потенциалов электродов. Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризации.

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Согласно закону Фарадея, значение тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Так как электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи. Поэтому скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности.

Процесс поляризации определяется природой электродов, состоянием их поверхности, агрегатным состоянием веществ, выделяемых на электродах, плотностью тока и т. д.

Чтобы происходило разложение соли, к электроду надо приложить разность потенциалов большую, чем ЭДС гальванического элемента. Наименьшая разность потенциалов, при которой происходит электролиз, называется *напряжением разложения*,  $\Delta E$ ; для  $\text{NiCl}_2$  напряжение разложения составит 1,85 В. Разность между напряжением разложения и ЭДС гальванического элемента называется перенапряжением:

$$\Delta E - \text{ЭДС} = 1,85 - 1,61 = 0,24 \text{ В.}$$

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из

платины, палладия и металлов группы железа. Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора.

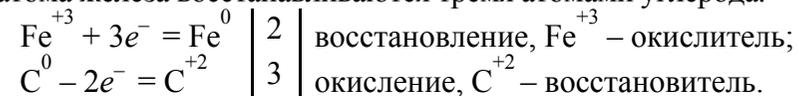
## 9.8. Примеры решения задач

### Пример 1

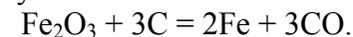
Составить уравнение реакции восстановления оксида железа углем по реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ .

**Решение.** Железо восстанавливается, понижая степень окисления от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2. Составим схемы этих процессов, указывая степень окисления элементов.

Отношение чисел электронов, участвующих в восстановлении и окислении, равно 3:2. Следовательно, в реакции каждые два атома железа восстанавливаются тремя атомами углерода.



Окончательно получаем:



### Пример 2

Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 моль/л раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 моль/л раствор нитрата свинца. Вычислить ЭДС элемента, написать уравнения электродных процессов, составить схему элемента.

**Решение.** Чтобы определить ЭДС элемента, необходимо вычислить электродные потенциалы. Для этого находим значения стандартных электродных потенциалов систем (прил. 2):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В} \text{ и } E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В,}$$

а затем рассчитываем значения электродного потенциала по уравнению Нернста (9.3.2):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 =$$

$$= -0,76 + 0,030(-1) = -0,79 \text{ В,}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 =$$

$$= -0,13 + 0,03(-1,7) = -0,18 \text{ В.}$$

Поскольку  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ , то на свинцовом электроде будет происходить восстановление, т. е. он будет служить катодом:

$$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}^0.$$

На цинковом электроде будет происходить процесс окисления, т. е. этот электрод будет анодом:

$$\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{2+}.$$

Находим ЭДС элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В.}$$

Схема гальванического элемента имеет следующий вид:  
 (-) Zn | Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,1 моль/л) || (0,02 моль/л) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> | Pb (+).

### Пример 3

Определить ЭДС гальванического элемента

(-) Ag | AgNO<sub>3</sub> (0,001 моль/л) || (0,1 моль/л) AgNO<sub>3</sub> | Ag (+).

В каком направлении будут перемещаться электроны по внешней цепи при работе этого элемента?

**Решение.** Стандартный электродный потенциал

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В.}$$

Найдем потенциалы серебряных электродов:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ag}^+] = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,001 =$$

$$= 0,8 + 0,059(-3) = 0,62 \text{ В;}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ag}^+] = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 =$$

$$= 0,8 + 0,059(-1) = 0,74 \text{ В.}$$

Вычислим ЭДС элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^2 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В.}$$

Процессы, проходящие при работе гальванического элемента:

$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}^0$  – реакция на катоде;

$\text{Ag}^0 - 1e^- = \text{Ag}^+$  – реакция на аноде.

Электроны будут перемещаться по цепи от анода к катоду.

### Пример 4

Гальванический элемент составлен из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Cr<sup>3+</sup>. При какой концентрации ионов Cr<sup>3+</sup> ЭДС этого элемента будет равна нулю?

**Решение.** Так как по условию задачи ЭДС равна нулю, то исходя из формулы (9.5.1) можно заключить, что электродные потенциалы катода и анода равны:  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ .

Запишем уравнение Нернста для этих металлов и приравняем их:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 1 =$$

$$= -0,76 + 0,030 \cdot (0) = -0,76 \text{ В;}$$

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cr}^{3+}] = -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg[\text{Cr}^{3+}] =$$

$$= -0,74 + 0,0196 \cdot \lg[\text{Cr}^{3+}];$$

$$-0,76 = -0,74 + 0,0196 \cdot \lg[\text{Cr}^{3+}].$$

Найдем искомую концентрацию ионов Cr<sup>3+</sup>:

$$\lg[\text{Cr}^{3+}] = -1,02;$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-1,02} = 0,095.$$

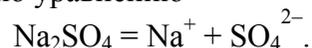
Концентрация ионов Cr<sup>3+</sup> составит 0,1 моль/л.

### Пример 5

Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора сульфата натрия с инертным анодом и

разделенным катодным и анодным пространством.

**Решение.** В растворе сульфата натрия будет происходить диссоциация согласно уравнению



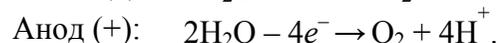
К отрицательному электроду (катоде) будут подходить ионы натрия и воды. Так как стандартный электродный потенциал системы



значительно отрицательнее потенциала водородного электрода, то согласно правилам электролиза (табл. 9.6.1) на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, а ионы натрия  $\text{Na}^+$ , приходящие к катоду, будут накапливаться в прилегающей к нему части раствора.

На аноде (табл. 9.6.2) будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода, так как стандартный электродный потенциал реакции окисления воды ниже, чем стандартный потенциал окисления сульфат ионов. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , движущиеся при электролизе к аноду, будут накапливаться в анодном пространстве.

Таким образом, будут протекать следующие реакции:



Складывая катодные и анодные процессы и умножая левую и правую части катодного процесса на 2, получаем суммарное уравнение



Одновременно происходит накопление ионов  $\text{Na}^+$  в катодном пространстве и  $\text{SO}_4^{2-}$  в анодном пространстве. Таким образом, одновременно с выделением водорода и кислорода образуется гидроксид натрия в катодном пространстве и серная кислота в анодном пространстве.

### Пример 6

Ток силой 3 А проходит через раствор электролита  $\text{CuSO}_4$  за 30 мин. Определить массу выделившегося металла. Записать электродные процессы.

**Решение.** Согласно правилам электродных процессов при электролизе сульфата меди будут протекать следующие реакции:



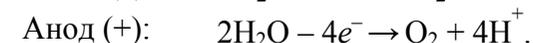
Закон Фарадея (9.6.2) для меди, выделяющейся на катоде, будет выглядеть следующим образом:

$$m = \frac{M_{\text{Э}}}{F} I \cdot t = \frac{M}{n \cdot F} I \cdot t = \frac{54}{2 \cdot 96500} 3 \cdot 1800 = 1,51 \text{ г.}$$

### Пример 7

Ток силой 6 А пропускали через водный раствор нитрата калия в течение 1,5 ч. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся кислорода и водорода (условия нормальные).

**Решение.** Запишем электродные процессы при электролизе нитрата калия.



Массу разложившейся воды находим из закона Фарадея, имея в виду 1,5 ч = 5400 с.

$$m = \frac{M_{\text{Э}}}{F} I \cdot t = \frac{9}{96500} 6 \cdot 5400 = 3,02 \text{ г,}$$

где

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{В}(\text{H}) \cdot n(\text{H})} = \frac{18}{1 \cdot 2} = 9 \text{ г/моль экв.}$$

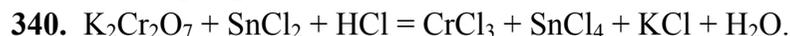
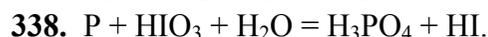
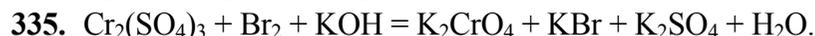
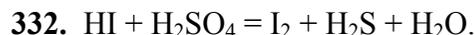
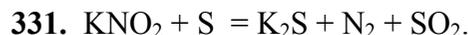
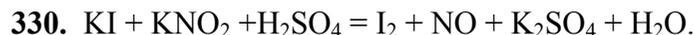
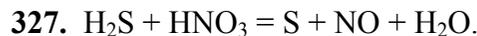
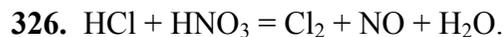
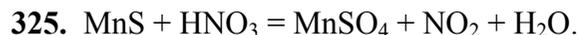
При вычислении объемов выделившихся газов используем закон Фарадея, записанный через объемы. Так как при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль, то получим

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{э}}}{F} I \cdot t = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,76 \text{ л};$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{э}}}{F} I \cdot t = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ л}.$$

### 9.9. Задачи для самостоятельного решения

**321–340.** Для данной реакции подберите коэффициенты методом электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.



**341.** Составьте гальваническую цепь, имея в распоряжении Cu, Pb, CuCl<sub>2</sub> и Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Напишите уравнения электрод-

ных процессов и вычислите ЭДС этого элемента (концентрации растворов равны 1 моль/л).

*Ответ:* ЭДС = 0,463 В.

**342.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из железной и оловянной пластинок, погруженных в растворы хлоридов железа (II) и олова (II) соответственно. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента (концентрации растворов равны 1 моль/л).

*Ответ:* ЭДС = 0,314 В.

**343.** Гальванический элемент составлен по схеме: Ni | NiSO<sub>4</sub> (0,1 М) || AgNO<sub>3</sub> (0,1 М) | Ag. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС этого элемента.

*Ответ:* ЭДС = 1,019 В.

**344.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из железной и ртутной пластинок, погруженных в растворы своих солей. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента (концентрации растворов равны 1 моль/л).

*Ответ:* ЭДС = 1,294 В.

**345.** Из четырех металлов Ag, Cu, Al и Sn выберите те пары, которые дают наименьшую и наибольшую ЭДС составленного из них гальванического элемента.

*Ответ:* пара Cu и Ag имеет минимальную ЭДС, пара Al и Ag – максимальную ЭДС.

**346.** Составьте схему двух гальванических элементов, в одном из которых свинец являлся бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС каждого элемента.

**347.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из свинцовой и цинковой пластинок, погруженных в растворы своих солей, где [Pb<sup>2+</sup>] = [Zn<sup>2+</sup>] = 0,01 моль/л. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,637 В.

**348.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из алюминиевой и цинковой пластинок, погруженных в растворы своих солей, где [Al<sup>3+</sup>] = [Zn<sup>2+</sup>] = 0,1 моль/л. Напишите уравнения

электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,899 В.

**349.** Составьте схему гальванического элемента, у которого один электрод никелевый с  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1$  моль/л, а второй – свинцовый с  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$  моль/л. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,035 В.

**350.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинковой пластинки, погруженной в 0,1 М раствор нитрата цинка, и свинцовой пластинки, погруженной в 1 М раствор нитрата свинца. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,666 В.

**351.** Составьте схему гальванического элемента, у которого один электрод никелевый с  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1$  моль/л, а второй – свинцовый с  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$  моль/л. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,035 В.

**352.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевой пластинки, погруженной в 0,1 М раствор сульфата кадмия, и серебряной пластинки, погруженной в 0,01 М раствор нитрата серебра. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 1,113 В.

**353.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух алюминиевых пластинок, опущенных в растворы его соли с концентрацией  $[\text{Al}^{3+}] = 1$  моль/л у одного электрода и  $[\text{Al}^{3+}] = 0,1$  моль/л у другого электрода. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,029 В.

**354.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух серебряных электродов, опущенных в 0,0001 моль/л и

0,1 моль/л растворы  $\text{AgNO}_3$ . Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,563 В.

**355.** Напишите уравнения электродных процессов, суммарную реакцию и вычислите ЭДС гальванического элемента  $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 (0,01 \text{ M}) || \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (0,1 \text{ M}) | \text{Cu}$ .

*Ответ:* ЭДС = 0,596 В.

**356.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевой пластинки, погруженной в 0,1 М раствор нитрата кадмия, и серебряной пластинки, погруженной в 1 М раствор нитрата серебра. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 1,233 В.

**357.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух алюминиевых пластинок, опущенных в растворы его соли с концентрацией  $[\text{Al}^{3+}] = 1$  моль/л у одного электрода и  $[\text{Al}^{3+}] = 0,01$  моль/л у другого электрода. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,059 В.

**358.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух медных электродов, опущенных в 0,001 М и 0,1 М растворы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,059 В.

**359.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух никелевых пластинок, опущенных в растворы никелевой соли с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}] = 1$  моль/л у одного электрода и  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$  моль/л у другого электрода. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,059 В.

**360.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух свинцовых электродов, опущенных в 0,001 моль/л

и 1 моль/л раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС данного элемента.

*Ответ:* ЭДС = 0,088 В.

**361.** В результате пропускания тока через водный раствор сульфата цинка в течение 5 ч выделилось 6 л кислорода. Определите силу тока. Напишите уравнения реакций, протекающих на инертных электродах при электролизе  $\text{ZnSO}_4$ .

*Ответ:*  $I = 5,74 \text{ А}$ .

**362.** В какой последовательности будут разряжаться на катоде ионы металлов при электролизе расплавов смеси солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Ответ поясните.

*Ответ:*  $\text{ZnCl}_2$  ( $\Delta E = 2,122 \text{ В}$ ),  $\text{MgCl}_2$  ( $\Delta E = 3,72 \text{ В}$ ),  $\text{KCl}$  ( $\Delta E = 4,28 \text{ В}$ ).

**363.** В результате пропускания тока силой 1,2 А через водный раствор соли двухвалентного металла в течение 1 ч выделилось 2,52 г металла. Определите атомную массу этого металла.

*Ответ:*  $M(\text{Cd}) = 112,5 \text{ г/моль}$ .

**364.** Сколько граммов меди выделится на катоде при пропускании через раствор сульфата меди тока силой 5 А в течение 10 минут?

*Ответ:*  $m(\text{Cu}) = 0,987 \text{ г}$ .

**365.** Напишите уравнения реакций, протекающих на инертных электродах при электролизе хлорида калия, находящегося: а) в расплаве; б) в растворе.

**366.** При электролизе раствора сульфата меди с медными электродами масса катода увеличилась на 40 г. Какое количество электричества (в кулонах) было пропущено через раствор?

*Ответ:*  $Q = 121574,8 \text{ Кл}$ .

**367.** Кадмий какой массы выделился на катоде, если через раствор сульфата кадмия пропустили ток силой 3,35 А в течение 1 ч?

*Ответ:*  $m(\text{Cd}) = 7 \text{ г}$ .

**368.** Серебро какой массы выделилось на катоде, если через раствор нитрата серебра пропустили электрический ток силой 0,67 А в течение 20 ч?

*Ответ:*  $m(\text{Ag}) = 53,9 \text{ г}$ .

**369.** Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuCl}_2$ : а) с инертным анодом; б) с медным анодом.

**370.** Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ : а) с инертным анодом; б) с цинковым анодом.

**371.** Какое количество хлора выделится на аноде в результате пропускания тока силой 5 А через раствор хлорида серебра в течение 1 ч?

*Ответ:*  $V(\text{Cl}_2) = 2 \text{ л}$ .

**372.** Какое количество никеля выделится при пропускании тока силой 5 А через раствор нитрата никеля в течение 5,37 ч? Напишите уравнения реакций, протекающих на инертных электродах.

*Ответ:*  $m(\text{Ni}) = 29,4 \text{ г}$ .

**373.** При электролизе раствора сульфата никеля выделяется 4,2 л кислорода (н.у.). Сколько граммов никеля выделится на катоде?

*Ответ:*  $m(\text{Ni}) = 22 \text{ г}$ .

**374.** Какое количество электричества потребуется для получения 44,8 л водорода при электролизе водного раствора хлорида калия? Напишите уравнения реакций, протекающих на инертных электродах.

*Ответ:*  $Q = 386000 \text{ Кл}$ .

**375.** Вычислить массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 7 А через раствор нитрата серебра в течении 30 мин.

*Ответ:*  $m(\text{Ag}) = 14 \text{ г}$ .

**376.** Сколько времени потребуется для полного разложения 2 молей воды током силой 2 А?

*Ответ:* 53,6 ч.

**377.** Найти объем кислорода (н.у.), который выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин через водный раствор  $\text{KOH}$ .

*Ответ:*  $V(\text{O}_2) = 627 \text{ мл}$ .

**378.** Найти объем водорода (н.у.), который выделится при пропускании тока силой в 3 А в течение 1 ч через водный раствор  $H_2SO_4$ .

*Ответ:*  $V(H_2) = 1,25$  л.

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

*Ответ:*  $m(Sn) = 23,7$  г.

**380.** При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислить атомную массу металла.

*Ответ:*  $A_r(In) = 114,8$  а.е.м.

### Контрольные вопросы

1. Что называют гальваническим элементом? Описать принцип его работы.
2. Что такое стандартный электродный потенциал?
3. Что такое электродвижущая сила гальванического элемента? Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента для стандартных условий и условий, отличных от стандартных?
4. В чем отличие металлических и концентрационных гальванических элементов?
5. Какие процессы протекают при работе гальванического элемента, состоящего из железного и серебряного электродов, опущенных в растворы своих солей?
6. Составьте схемы гальванических элементов, в которых ртутный электрод является: а) анодом; б) катодом.
7. Что такое электролиз?
8. Назовите продукты электролиза водного раствора нитрата меди на нерастворимом аноде.
9. Дайте определение явления перенапряжения. Когда оно возникает?

## 10. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

*Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них в результате физико-химического воздействия окружающей среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.*

Металлы и сплавы, приходя в соприкосновение с окружающей средой (газообразной или жидкой), подвергаются разрушению. Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов: наличием на поверхности адсорбированной влаги, загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами, изменением температуры воздуха и металла, природой продуктов коррозии и т. д.

Согласно законам химической термодинамики коррозионные процессы возникают и протекают самопроизвольно лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы ( $\Delta G < 0$ ).

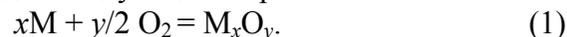
### 10.1. Классификация коррозионных процессов

**1. По типу разрушений** коррозия бывает сплошной и местной. При равномерном распределении коррозионных разрушений она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Местная коррозия гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Опасность состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надёжность конструкций, сооружений, аппаратов.

**2. По условиям протекания** различают: атмосферную, газовую, жидкостную, подземную, морскую, почвенную коррозию, коррозию блуждающими токами, коррозию под напряжением и др.

**3. По механизму коррозионного процесса** различают химическую и электрохимическую коррозию.

**Химическая коррозия** может протекать при взаимодействии с сухими газообразными окислителями и растворами неэлектролитов. С газами большинство металлов взаимодействует при повышенных температурах. При этом на поверхности протекают два процесса: окисление металла и накопление продуктов окисления, которые иногда предотвращают дальнейшую коррозию. В общем виде уравнение реакции окисления металлов кислородом выглядит следующим образом:



Энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов, т. к.  $\Delta G$  образования простых веществ равна 0. Для реакции окисления (1) она равна

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{xRT}{2} \ln p_{O_2},$$

где  $\Delta G^0$  – стандартная энергия Гиббса реакции;  $p_{O_2}$  – относительное давление кислорода.

Способы защиты от газовой коррозии: легирование металлов, создание защитных покрытий на поверхности и изменение свойств газовой среды.

**Электрохимическая коррозия металлов** развивается при контакте металла с растворами электролитов (все случаи коррозии в водных растворах, т. к. даже чистая вода является слабым электролитом, а морская вода – сильным). Основные окислители – это вода, растворенный кислород и ионы водорода.

**Причина электрохимической коррозии** состоит в том, что поверхность металла всегда является энергетически неоднородной из-за наличия примесей в металлах, различий по химическому и фазовому составу сплава и др. Это приводит к образованию на поверхности во влажной атмосфере микрогальванических элементов. На участках металла, имеющих более отрицательное значение потенциала, происходит процесс окисления этого металла:



Окислители, принимающие электроны у катода, называ-

ются катодными деполяризаторами. Катодными деполяризаторами служат: ионы водорода (водородная деполяризация), молекулы кислорода (кислородная деполяризация).

На катодных участках поверхности происходит восстановление окислителей (табл. 10.1.1).

Таблица 10.1.1

**Катодные процессы при коррозии**

№	Электрохимический процесс	$E, \text{ В}$	pH
1	$2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$	$E_{2H_2O/H_2+2OH^-}^0 = -0,413$	$\approx 7$
2	$2H^+ + 2e^- = H_2$	$E_{2H^+/H_2}^0 = 0$	0
3	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	$E_{O_2+2H_2O/4OH^-}^0 = 0,816$	$\approx 7$
4	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$E_{O_2+4H^+/2H_2O}^0 = 1,229$	0

В соответствии с этими процессами по термодинамической неустойчивости металлы делят на пять групп.

1. Металлы *повышенной термодинамической неустойчивости* ( $E^0 < -0,413 \text{ В}$ ): Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы корродируют даже в нейтральных средах в отсутствие кислорода.

2. Металлы *термодинамически нестабильные*: Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W ( $-0,413 \text{ В} < E^0 < 0 \text{ В}$ ). Водой не окисляются, но корродируют в кислой среде, а также в нейтральной и кислой средах, содержащих кислород.

3. Металлы *промежуточной термодинамической стабильности* ( $0 \text{ В} < E^0 < 0,816 \text{ В}$ ): Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh. Устойчивы в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода.

4. Металлы *высокой термодинамической стабильности* ( $0,816 \text{ В} < E^0 < 1,229 \text{ В}$ ): Hg, Pd, Ir, Pt. Могут быть окислены в кислых средах при наличии кислорода.

5. Металлы *полной стабильности* ( $E^0 > 1,229 \text{ В}$ ): Au. Такие металлы не подвергаются коррозии.

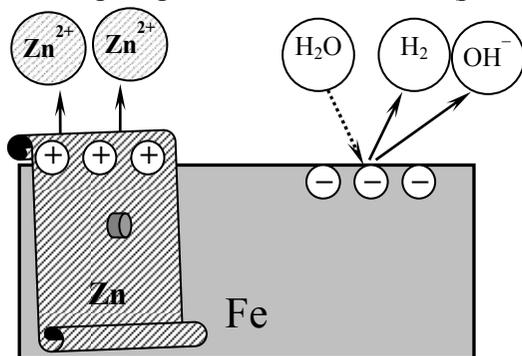
Так как катодный и анодный процессы проходят на раз-

ных участках поверхности, т. е. разделены пространственно и не мешают друг другу, то электрохимическая коррозия протекает значительно быстрее, чем химическая.

## 10.2. Методы защиты от коррозии

Для предупреждения коррозии используется комплекс противокоррозионных мероприятий, включающий защиту металлических поверхностей различными методами.

1. **Протекторная защита** – к защищаемому изделию присоединяют протекторы – более активные металлы. Защита будет действовать до тех пор, пока полностью не растворится анод – более электроотрицательный металл (рис. 10.2.1).



Катод (Fe):  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ; Анод (Zn):  $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$ .

Рис. 10.2.1. Коррозия железа с протекторной защитой в воде

2. **Катодная защита** – защищаемое изделие соединяют с отрицательным полюсом источника постоянного тока, искусственно делают его катодом. Положительный полюс присоединяют к другому вспомогательному металлу, который помещают в ту же среду, что и защищаемое изделие.

3. **Легирование.** При легировании в состав сплава входят компоненты, вызывающие пассивирование металла.

4. **Нанесение защитных покрытий.** Неметаллические покрытия: лаки, краски, масла, полимеры, эмаль, восковые составы или кремнийорганические соединения.

Металлические покрытия: оцинковка, хромирование, лужение, никелирование, воронение, серебрение, позолота (обычно металлические пленки создают из металлов, образующих прочные оксидные пленки).

Различают *анодные и катодные покрытия*.

**Анодные** более электроотрицательны по отношению к защищаемому металлу, в электрохимическом ряду напряжений стоят левее защищаемого металла.

**Катодные** более электроположительны по отношению к защищаемому металлу, то есть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее защищаемого металла.

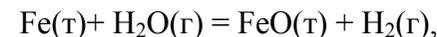
5. **Удаление растворенного кислорода** (применяется только в ограниченных объемах жидкости).

6. **Введение ингибиторов** – замедлителей коррозии. Ингибиторы создают на поверхности металлов защитную пленку либо уменьшают агрессивность среды. В качестве ингибиторов коррозии применяют многие неорганические и органические вещества и разнообразные смеси веществ.

## 10.3. Примеры решения задач

### Пример 1

Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали, протекающей по реакции



если это изделие эксплуатируется при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  под действием водяного пара с относительным давлением  $p_{\text{H}_2\text{O}}=6$  и  $p_{\text{H}_2}=1$ .

**Решение.** Реакция протекает при условии  $\Delta G < 0$ . Поскольку  $p_{\text{H}_2}=1$ ,  $\Delta G$  для этой реакции зависит от давления окислителя – воды следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Стандартное значение энергии Гиббса при определенном значении температуры можно рассчитать по уравнению

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

Пусть  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, тогда они могут быть определены по закону Гесса для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta_f H_{298, \text{FeO}}^0 + \Delta_f H_{298, \text{H}_2}^0) - (\Delta_f H_{298, \text{Fe}}^0 + \Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0) = (-263,68 + 0) - (0 - 241,84) = -21,84 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298, \text{FeO}}^0 + S_{298, \text{H}_2}^0) - (S_{298, \text{Fe}}^0 + S_{298, \text{H}_2\text{O}}^0) = (58,79 + 130,6) - (27,15 + 188,84) = -26,61 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G^0 = -21840 - 973(-26,61) = 4051,5 \text{ Дж},$$

$$\Delta G = 4051,5 - 8,314 \cdot 973 \ln 6 = -10404,36 \text{ Дж}.$$

Таким образом, коррозия углеродистой стали при 700 °С возможна.

### Пример 2

Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

**Решение.** Стандартный потенциал цинка равен (-0,763 В), кадмия (-0,403 В). Поэтому цинк будет являться анодом, а кадмий – катодом.

Анодный процесс:  $\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$ ;

катодный процесс:

в кислой среде  $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ ,

в нейтральной среде  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ .

Поскольку ионы двухвалентного цинка при взаимодействии с гидроксогруппой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

### 10.4. Задачи для самостоятельного решения

**381.** Определить термодинамическую возможность газовой коррозии изделий из углеродистой стали до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  под действием кислорода, находящегося под относительным давлением  $p_{\text{O}_2}=0,2$  и температуре 350 °С.

**382.** Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой палочкой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

**383.** Определить термодинамическую возможность газовой коррозии изделий из никеля до  $\text{NiO}$  под действием кислорода, находящегося под относительным давлением  $p_{\text{O}_2}=1,4$  и температуре 800 °С.

**384.** Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начавшееся выделение водорода вскоре прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

**385.** Определить термодинамическую возможность газовой коррозии изделий из меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$  под действием кислорода, находящегося под относительным давлением  $p_{\text{O}_2}=1,2$ , и температурах 287 °С и 515 °С.

**386.** Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

**387.** Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний–никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

**388.** В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсив-

нее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

**389.** Отверстия в медном самоваре и железном котелке запаяли оловом. Через некоторое время котелок прохудился, а самовар нет. Почему? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

**390.** Какое покрытие металлов называют анодным и какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытий железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

**391.** Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

**392.** Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

**393.** Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

**394.** Из деревянного забора выдернули наполовину забитый гвоздь. Какая часть гвоздя больше пострадала от коррозии? Приведите схему коррозии.

**395.** Если опустить в разбавленную серную кислоту пластинку из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на

последней начнется бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

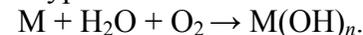
**396.** Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут происходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

**397.** Определите термодинамическую возможность коррозии изделия из алюминия под действием хлора, если это изделие эксплуатируется в стандартных условиях.

**398.** В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

**399.** Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий–железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

**400.** По величине и знаку энергии Гиббса определите, какие из металлов (Au, Cu, Mg) будут корродировать во влажном воздухе при 25 °С по уравнению



### Контрольные вопросы

**1.** На какие виды подразделяется коррозия в зависимости от механизма процесса и формы коррозионных разрушений?

**2.** Приведите примеры химической коррозии металлов.

**3.** Какое покрытие при нарушении защищает металл, анодное или катодное?

**4.** Какой металл подвергается электрохимической коррозии, если железо содержит микровключения Mg, Cd или Ni?

**5.** Поясните, в чем разница между катодной и протекторной защитой от коррозии.

## 11. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Металлы отличаются от других веществ высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. В обычных условиях они – кристаллические вещества (исключая ртуть) с высокими координационными числами.

### 11.1. Металлическая связь

Специфику металлической связи рассмотрим на примере лития. Литий кристаллизуется в объемно-центрированной кубической решетке. У каждого атома восемь соседей, и поэтому литий должен предоставить 8 электронов для образования связи. Это невозможно, так как у него всего один электрон на внешнем энергетическом уровне ( $2s^1$ ). Как объяснить природу связи в кристалле лития? Каждый атом предоставляет 4 орбитали ( $1s$ -орбиталь и  $3p$ -орбитали) и 1 электрон. Таким образом, число электронов намного меньше числа орбиталей. Поэтому электроны могут свободно переходить с одной орбитали на другую и принимать участие в образовании связи между всеми атомами. Так как энергия ионизации у металлов низкая, то валентные электроны слабо удерживаются в атоме, то есть легко перемещаются по всему кристаллу. Связь в металлах, таким образом, сильно делокализована. Свободные электроны, перемещающиеся по кристаллу, называют «электронным газом». Именно поэтому металлы имеют блеск, они обычно серого цвета и непрозрачны.

Делокализация связи в кристаллах металлов является причиной следующих их свойств:

- **пластичность** – это способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы;
- **электропроводность** объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному под влиянием небольшой разности потенциалов. При нагревании электропроводность уменьшается, т. к. с по-

вышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение «электронного газа»;

- **теплопроводность** обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла.

### 11.2. Зонная теория кристаллов

Для описания связи в кристаллах используют зонную теорию кристаллов (ЗТК).

ЗТК рассматривает твердое тело как единый коллектив. Согласно теории химической связи каждое энергетическое состояние расщепляется на два – связывающее и разрыхляющее (2 атома – 2 состояния). Чем больше атомов, тем больше состояний. Пусть из  $N$  атомов состоит кристалл (рис. 11.2.1), тогда существует  $N$  состояний. Так как  $N$  велико, то энергетические уровни сближаются, образуя энергетическую зону. Изменение энергетических состояний в пределах зоны составляет 10–22 эВ. Это очень маленькая величина, и поэтому изменение энергии электронов в зоне можно представить как непрерывную полосу энергии. Орбитали энергетической зоны простираются по всему кристаллу.

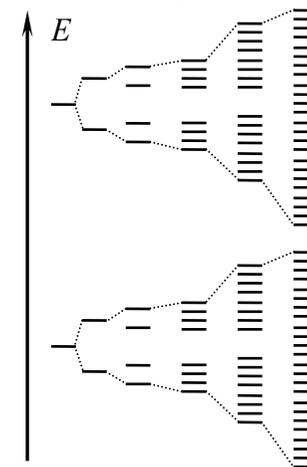
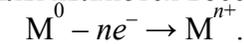


Рис. 11.2.1. Построение энергетических зон

Предположим, что атомы расположены друг от друга на большом расстоянии ( $r$ ) (больше, чем в реальном кристалле).

### 11.3. Химические свойства металлов

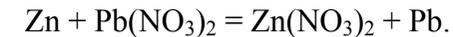
Свободные металлы являются восстановителями:



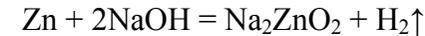
Восстановительная способность металлов меняется в широких пределах и служит мерой химической активности, за которую принимается их способность переходить в состояние положительно заряженного иона, теряя при этом электроны.

Металлы взаимодействуют с кислотами, водой, щелочами и солями в соответствии с положением в ряду напряжений.

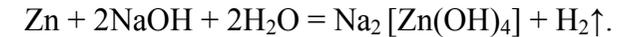
При взаимодействии металлов с растворами солей вытесняются малоактивные металлы, так как их ионы являются окислителями. Например,



Со щелочами взаимодействуют только амфотерные металлы с образованием комплексных солей и выделением водорода:



или в водном растворе:



Продукты взаимодействия кислот с металлами представлены в табл. 11.3.1. Видно, что металлы, стоящие после водорода, не взаимодействуют с кислотами, в которых частицей-окислителем является водород ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$  (разб)).

Правила использования данной таблицы рассмотрим на примере взаимодействия магния с концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами. Магний активный металл, поэтому, помимо соли и воды, будет образовываться  $H_2S$  при взаимодействии с концентрированной серной кислотой и  $N_2O$  при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой:

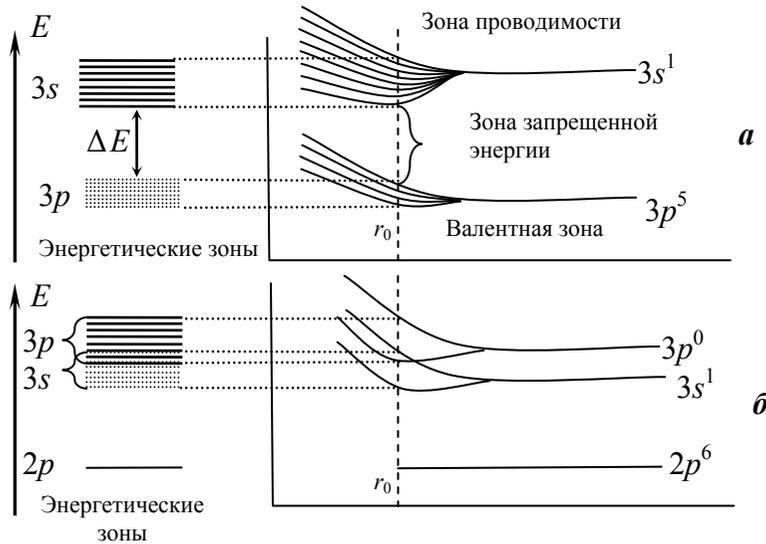
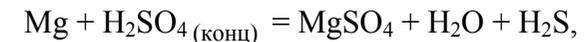


Рис. 11.2.2. Возникновение энергетических зон кристаллов NaCl (а) Na (б) из энергетических уровней атомов по мере их сближения: а – зоны не перекрываются, б – зоны перекрываются

При сближении атомов атомные орбитали объединяются в энергетические зоны (рис. 11.2.2). Ширина и положение зоны зависит от величины  $r$ . Максимально возможное число электронов в зоне для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей составляет соответственно  $2N$ ,  $6N$ ,  $10N$  и  $14N$ .

Зона, которую занимают электроны, осуществляющие связь, называется валентной зоной. Свободная зона, расположенная энергетически выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Валентная зона и зона проводимости могут перекрываться и не перекрываться. Если они не перекрываются, то между ними образуется запрещенная зона. При ширине запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) более 3 эВ материал является диэлектриком, при  $\Delta E$  от 0,1 до 3 эВ – полупроводником, а при отсутствии запрещенной зоны – проводником.

Таблица 11.3.1

**Продукты взаимодействия металлов с водой  
и некоторыми кислотами**

Реагент	Активные металлы (Li–Al)	Среднеактивные металлы (Ti–H)	Малоактивные металлы (после H)
H <sub>2</sub> O	Гидроксид металла + H <sub>2</sub> или оксид металла + H <sub>2</sub> (при нагревании)		–
HCl	Хлорид металла + H <sub>2</sub>		–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб)	Сульфат металла + H <sub>2</sub>		–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц)	Сульфат металла + H <sub>2</sub> O + П*		
	H <sub>2</sub> S	S	SO <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub> (конц) ρ = 1,45	Нитрат металла + H <sub>2</sub> O + П*		
	NO	NO	NO <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub> (разб) ρ = 1,2	Нитрат металла + H <sub>2</sub> O + П*		
	N <sub>2</sub> O	NO	NO
HNO <sub>3</sub> (оч.разб) ρ = 1,0	Нитрат металла + H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	–	–

П\* – продукт, зависящий от активности металла;  
(разб) – разбавленная, (конц) – концентрированная

**Пассивация металла** – это процесс торможения и полного прекращения его окисления при взаимодействии с растворами окислителей в результате образования защитной пленки на поверхности.

Некоторые металлы пассивируются на воздухе, взаимодействуя с кислородом и образуя защитные оксидные пленки.

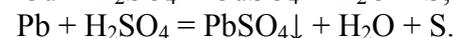


При помещении таких металлов в более агрессивную среду (кислоту или щелочь) пленка препятствует взаимодействию металла с окислителями.

*а) Пассивация металла в результате образования нерастворимых солей и гидроксидов на его поверхности*

Процесс пассивации металла в результате образования нерастворимых солей или гидроксидов на его поверхности достаточно просто предсказать, пользуясь таблицей растворимости веществ. Если соль или гидроксид металла, который взаимодействует с кислотой, водой или основанием, нерастворимы – металл будет пассивироваться.

Например, если поместить в концентрированную серную кислоту кусочек кадмия или свинца (предварительно очищенный от оксидной пленки), то уравнения проходящих реакций будут схожи:

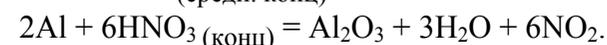


Однако, если кадмий растворится в кислоте полностью, то окисление свинца вскоре прекратится. Пользуясь таблицей растворимости, можно убедиться, что сульфат кадмия растворимое вещество, а сульфат свинца – нет.

Есть металлы, которые реагируют с *разбавленными* кислотами, но не реагируют с концентрированными (т. е. *безводными*) кислотами – серной кислотой и азотной кислотой. Эти металлы – Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие – при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления. *Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных.*

*б) Пассивация металлов в результате образования оксидов*

Иногда вместо соли на поверхности металла образуется оксид. Это характерно для взаимодействия металлов с азотной кислотой. В этом случае уравнение ОВР записывается как обычно, но вместо соли в продуктах образуется оксид:



С химической стороны крепкая азотная кислота характери-

зуются, прежде всего, сильно выраженными окислительными свойствами. При этом основным конечным продуктом восстановления не очень крепкой  $\text{HNO}_3$  является  $\text{NO}$ , а концентрированной –  $\text{NO}_2$ .

Таблица 11.3.2

#### Продукты пассивации некоторых металлов

Реагент	Zn	Al	Be	Cr	Fe
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn(OH)}_2$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Be(OH)}_2$	$\text{Cr(OH)}_2$	$\text{Fe(OH)}_2$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц)	–	–	$\text{BeSO}_4$	$\text{CrSO}_4$	$\text{FeSO}_4$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{HNO}_3$ (конц)	–	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{BeO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### 11.4. Способы получения металлов

Металлы в природе могут находиться в виде минералов, горных пород, водных растворов. Только немногие (Au, Pt, отчасти Ag, Cu, Hg) встречаются в свободном состоянии.

**Минерал** – индивидуальное вещество с определенной кристаллической структурой (например, мел, мрамор – это карбонат кальция). **Горная порода** – смесь минералов. Горная порода, содержащая значительное количество металлов, называется **рудой**. **Водные растворы** – океанская и морская вода; минеральная вода (в растворах металлы находятся в виде солей).

**Металлургия** – это наука, которая изучает и разрабатывает промышленные методы получения металлов из руд.

Перед тем, как получать металлы, руду обогащают (концентрируют), т. е. отделяют от пустой породы.

Существуют различные способы обогащения руд. Чаще всего применяется флотационный, гравитационный и магнитный способы.

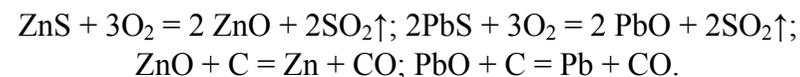
Например, содержание меди в эксплуатируемых рудах обычно не превышает 1 %, поэтому необходимо предваритель-

ное обогащение. Оно достигается применением метода флотации руд, основанного на различных адсорбционных свойствах поверхностей частиц сернистых металлов и окружающей их пустой породы силикатного типа. Если в воде, содержащей небольшую примесь малополярного органического вещества (например, соснового масла), взболтать порошок тонко измельченной медной руды и сквозь всю систему продувать воздух, то частицы сернистой меди будут вместе с воздушными пузырьками подниматься вверх и перетекать через край сосуда в виде пены, а частицы силикатов осядут на дно. На этом основан флотационный метод обогащения, при помощи которого ежегодно перерабатывается более 100 млн т сернистых руд различных металлов. Обогащенная руда – концентрат – содержит обычно от 20 до 30 % меди. При помощи селективной (избирательной) флотации удается не только отделять руду от пустой породы, но и разделять отдельные минералы полиметаллических руд.

Металлургические процессы разделяют на пирометаллургические и гидрометаллургические.

**Пирометаллургия** – восстановление металлов из их соединений (оксидов, сульфидов и др.) в безводных условиях при высоких температурах.

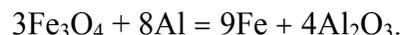
При переработке сульфидных руд сперва переводят сульфиды в оксиды путем обжига, а затем восстанавливают оксиды углем или  $\text{CO}$ :



Пирометаллургическим способом получают, например, чугун и сталь.

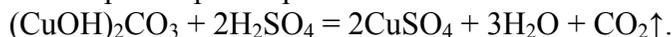
Однако не все металлы можно получить восстановлением их оксидов углем или  $\text{CO}$ , поэтому применяют более сильные восстановители: водород, магний, алюминий, кремний. Напри-

мер, такие металлы, как хром, молибден, железо получают **алюминотермией**:

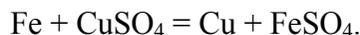


**Гидрометаллургия** – извлечение металлов из руд с помощью водных растворов тех или иных реагентов.

Например, руду, содержащую основную соль  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , обрабатывают раствором серной кислоты:

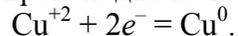


Из полученного раствора сульфата медь выделяют либо электролизом, либо действием металлического железа:

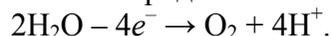


Вытеснение одного металла другим из раствора его соли называется в технике **цементацией**.

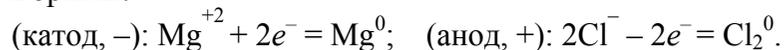
Медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы получают **электролизом** растворов солей. Разряд ионов металла из растворов происходит на катоде:



В этих процессах используют нерастворимые аноды, на которых обычно выделяется кислород:



Активные металлы (щелочные и щелочноземельные) получают электролизом расплавов, так как в воде эти металлы растворимы:



### 11.5. Способы очистки металлов

Свойства металлов зависят от содержания в них примесей. Например, титан долгое время не находил применения из-за хрупкости, обусловленной наличием примесей. После освоения методов очистки применение титана резко возросло. Особенно большое значение имеет чистота материалов в электронной, вычислительной технике и ядерной энергетике.

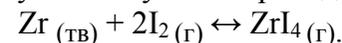
**Рафинирование** – процесс очистки металлов, основанный

на различии физических и химических свойств металла и примесей.

Все методы очистки металлов можно разделить на химические и физико-химические.

**Химические методы** очистки заключаются во взаимодействии металлов с теми или иными реагентами, образующими с основными металлами или примесями осадки или газообразные продукты. Для получения высокочистых никеля, железа, титана применяется термическое разложение летучих соединений металла (карбокислительный процесс, иодидный процесс).

Рассмотрим, например, получение циркония. В замкнутой системе находятся пары йода и сырой цирконий. Температура в реакционном сосуде 300 °С. При этой температуре на поверхности циркония образуется летучий тетраиодид циркония:

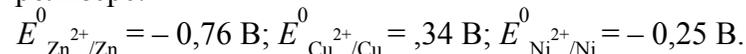


В реакционном сосуде находится вольфрамовая нить, раскаленная до 1500 °С. За счет высокой обратимости данной реакции иодид циркония осаждается на вольфрамовой нити и разлагается с образованием циркония.

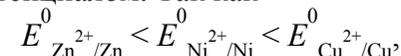
**Физико-химические методы** включают в себя электрохимические, дистилляционные, кристаллизационные и другие способы очистки.

В металлургии легких и цветных металлов широко используется электролиз. Этот метод используют для очистки многих металлов: меди, серебра, золота, свинца, олова и др.

Рассмотрим, например, рафинирование черного никеля, содержащего примеси цинка и меди и служащего анодом в электролизере:



На аноде в первую очередь растворяется металл с наиболее отрицательным потенциалом. Так как



то первым растворяется цинк, а затем основной металл – никель:



Примесь меди, имеющая более положительный потенциал, не растворяется и выпадает в осадок (шлам) в виде частиц металла. В растворе окажутся ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . На катоде в первую очередь осаждается металл с наиболее положительным потенциалом, т. е. никель. Таким образом, в результате рафинирования никель осаждается на катоде, медь выпадает в шлам, а цинк переходит в раствор.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций, а также сплавы некоторых металлов. К наиболее крупномасштабному электролитическому процессу в химической промышленности относится электролиз раствора  $\text{NaCl}$  с получением газообразных хлора на аноде, водорода на катоде и раствора щелочи в катодном пространстве. Кроме того, электролизом получают фтор из расплава смеси  $\text{HF}$  и  $\text{NaF}$ , водород и кислород из воды (для снижения омических потерь электролиз ведут в растворе  $\text{NaOH}$ ), диоксид марганца из раствора  $\text{MnSO}_4$  и т. д.

Широко применяют *зонную плавку*, заключающуюся в том, что вдоль слитка (стержня) медленно перемещается зона нагрева и соответственно зона расплавленного металла. Некоторые примеси концентрируются в расплаве и собираются в конце слитка, другие – в начале слитка. После многократных прогонов отрезают начальную и конечную части слитка, остается очищенная средняя часть металла.

## 11.6. Сплавы металлов

**Сплав** – это система с металлическими свойствами, состоящая из двух или более металлов (один компонент может быть неметаллом).

Вопросы химического взаимодействия металлов между собой, а также с неметаллами, если продукты их взаимодейст-

вия сохраняют металлические свойства, изучает один из разделов неорганической химии – *металлохимия*.

Если расположить металлы в порядке усиления их химического взаимодействия друг с другом, то получится следующий ряд:

- компоненты не взаимодействуют друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии;
- компоненты взаимно растворяются в жидком состоянии, а в твердом состоянии образуют эвтектику (*механическая смесь*);
- компоненты образуют друг с другом жидкие и твердые растворы любого состава (*системы с неограниченной растворимостью*);
- компоненты образуют между собой одно или несколько металлических соединений, называемых *интерметаллическими* (*система с образованием химического соединения*).

Для изучения физических свойств сплавов в зависимости от их состава широко используют физико-химический анализ. Это позволяет обнаружить и изучить происходящие в системе химические изменения.

О химических превращениях в системе можно судить по характеру изменения разнообразных физических свойств – температур плавления и кристаллизации, давления пара, вязкости, плотности, твердости, магнитных свойств, электрической проводимости системы в зависимости от ее состава. Из различных видов физико-химического анализа более часто применяют *термический анализ*. В ходе анализа строят и изучают *диаграммы плавкости*, которые представляют собой график зависимости температуры плавления системы от ее состава.

Чтобы построить диаграмму плавкости, берут два чистых вещества и готовят из них смеси различного состава. Каждую смесь расплавляют и затем медленно охлаждают, отмечая через определенные промежутки времени температуру остывающего сплава. Таким образом получают кривую охлаждения. На рис. 11.6.1. приведены кривые охлаждения чистого вещества (1) и

сплава (2). Переход чистого вещества из жидкого в твердое состояние сопровождается выделением теплоты кристаллизации, поэтому, пока вся жидкость не закристаллизуется, температура остается постоянной (участок  $bc$ , кривая 1). Далее охлаждение твердого вещества идет равномерно.

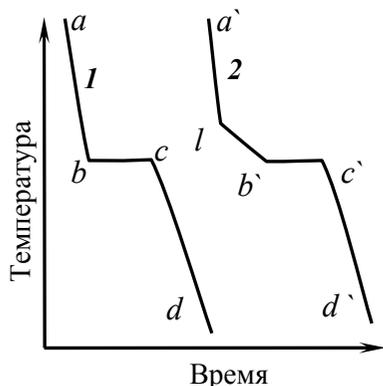


Рис. 11.6.1. Кривые охлаждения чистого вещества (1), сплава из двух компонентов (2)

При охлаждении расплава (раствора) кривая охлаждения имеет более сложный вид (рис. 11.6.1, кривая 2). В простейшем случае охлаждения расплава двух веществ вначале происходит равномерное понижение температуры, пока из раствора не начинают выделяться кристаллы одного из веществ. Так как температура кристаллизации раствора ниже, чем чистого растворителя, то кристаллизация одного из веществ из раствора начинается выше температуры кристаллизации рас-

створа. При выделении кристаллов одного из веществ состав жидкого расплава изменяется, и температура его затвердевания непрерывно понижается по мере кристаллизации. Выделяющаяся при кристаллизации теплота несколько замедляет ход охлаждения и поэтому, начиная с точки  $l$  на кривой 2, крутизна линии кривой охлаждения уменьшается. Наконец, когда расплав делается насыщенным относительно обоих веществ, начинается кристаллизация обоих веществ одновременно. Это отвечает появлению на кривой охлаждения горизонтального участка  $b'c'$ . Когда кристаллизация заканчивается, наблюдается дальнейшее падение температуры.

На основании кривых охлаждения смесей разного состава строят диаграмму плавкости. Рассмотрим наиболее типичные из них.

### 11.6.1. Диаграммы состояния веществ, образующих механическую смесь

Данный тип диаграммы рассмотрим на примере системы олово–цинк (рис. 11.6.2).

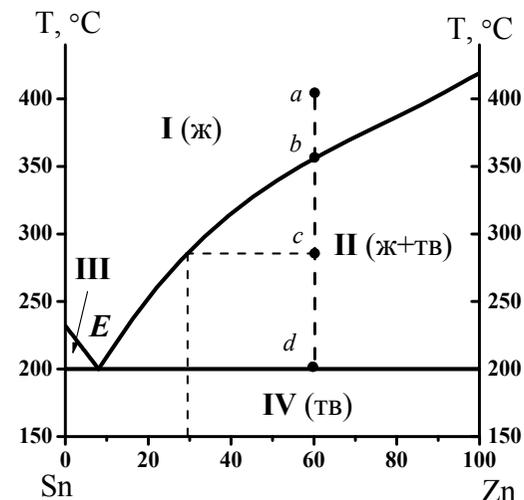


Рис. 11.6.2. Диаграмма состояния Sn–Zn

Вещества, плохо растворимые друг в друге в твердом состоянии, при кристаллизации их расплавов часто образуют смесь мелких кристаллов компонентов, называемую эвтектикой (точка  $E$ , рис. 11.6.2). Эвтектика (по-гречески «легкоплавкий») характеризуется температурой плавления более низкой, чем температуры плавления ее компонентов. Например, температуры плавления Sn и Zn соответственно 232 и 419 °C, тогда как их сплав, содержащий 92 % Sn и 8 % Zn, плавится при 200 °C.

При медленном охлаждении расплава цинка и олова вначале кристаллизуется либо цинк, либо олово. Например, при охлаждении расплава состава 60 % Zn и 40 % Sn (точка  $a$ ) в твердую фазу начинает выделяться цинк. Это происходит по достижении температуры кристаллизации цинка из расплава, отвечающей взято-

му составу (точка *б*). В точке *с* находится система, состоящая из кристаллов цинка и расплава, содержащего оба металла. Состав жидкой фазы в данной точке определяют, проведя линию до пересечения с кривой диаграммы и опустив абсциссу до линии состава сплава. Точка пересечения и будет соответствовать составу жидкой фазы. В точке *с* состав жидкой фазы 30 % Zn и 70 % Sn. В точке *д* сплав находится полностью в твердом состоянии и далее происходит охлаждение твердого сплава.

Таким образом, фазовый состав системы Zn–Sn следующий: I – жидкий расплав Zn – Sn, состав которого соответствует исходному; II – жидкий расплав цинка и олова, обогащенный кристаллами цинка; III – жидкий расплав цинка и олова, обогащенный кристаллами олова. IV – твердая фаза.

Если охлаждению подвергнуть расплав состава 92 % Sn и 8 % Zn, то состав твердой фазы представляет собой чистую эвтектику. При других соотношениях компонентов расплава образуется смесь эвтектики и ранее выпавших более крупных кристаллов цинка или олова.

### 11.6.2. Диаграммы состояния веществ с неограниченной растворимостью

Сплавы, состоящие из компонентов, неограниченно растворимых друг в друге, называют **твердыми растворами**.

Кристаллическую решетку твердого раствора образуют частицы двух или более веществ, размещенные относительно друг друга неупорядоченно. Иными словами, твердый раствор представляет собой смешанный кристалл. В зависимости от способа размещения частиц различают твердые растворы *замещения* и твердые растворы *внедрения* (рис. 11.6.3).

Твердые растворы замещения образуются в том случае, если кристаллические решетки компонентов однотипны и размеры частиц компонентов близки (рис. 11.6.3, *а*). Необходимым условием образования твердых растворов является также и известная близость химических свойств веществ. Несоблюдение

одного из этих условий приводит к тому, что твердые растворы между компонентами образуются лишь в ограниченных пределах концентраций или же не образуются вообще (рис. 11.6.3, *б*).

Близкие по химическим свойствам и размерам атомов никель, кобальт, железо и марганец образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов. В ряду Cr – V – Ti по мере увеличения различий в химических свойствах растворимость металлов в никеле падает. Кальций и калий, которые резко отличаются от никеля по свойствам и атомным размерам, твердых растворов с ним практически не образуют.

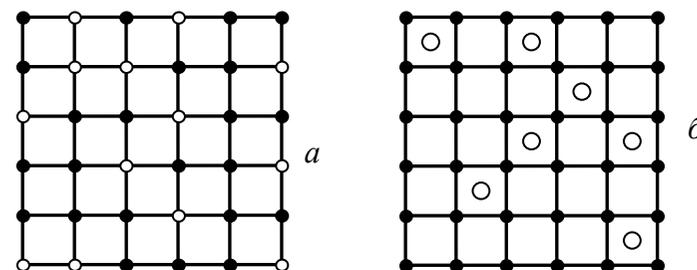


Рис. 11.6.3. Твердые растворы замещения (*а*) и внедрения (*б*)

Диаграмму состояния таких веществ рассмотрим на примере системы золото–платина (рис. 11.6.4). Характерная особенность подобных систем заключается в том, что температура плавления твердого раствора данного состава не совпадает с температурой затвердевания жидкого раствора (расплава) того же состава. Поэтому на диаграмме плавкости наблюдаются две кривые: верхняя отражает температуры затвердевания расплава, нижняя – температуры плавления твердого раствора.

На данной диаграмме можно выделить три области: I – жидкий расплав Au – Pt, состав которого соответствует исходному; II – жидкий расплав золота и платины, обогащенный кристаллами золота и платины; III – твердая фаза.

Состав фаз в области II можно определить, проведя из необходимой точки (точка *а*) линии до пересечения с линиями жид-

кого и твердого состояния сплава. Затем из этих точек необходимо провести абсциссы до пересечения с линией состава. В данном случае точка *b* отражает состав жидкой фазы (Au:Pt = 45 %:55 %), а точка *c* – состав твердой фазы (Au:Pt = 16 %:84 %).

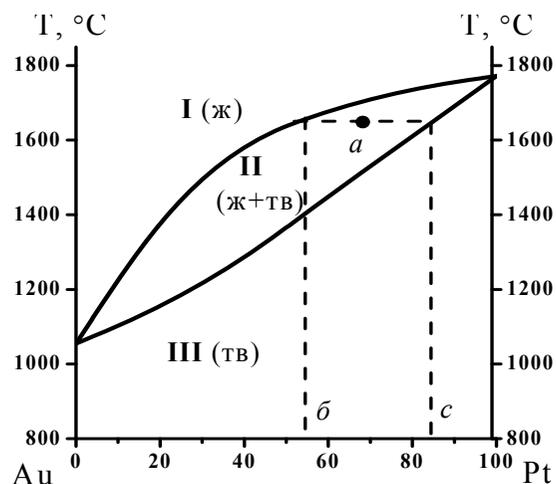


Рис. 11.6.4. Диаграмма состояния системы Au – Pt

### 10.6.3. Диаграммы состояния веществ, образующих химическое соединение

Химические соединения, образованные металлами, называются *интерметаллическими соединениями (ИМС)* или *интерметаллидами*. В противоположность твердым растворам интерметаллические соединения, как правило, имеют сложную кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Свойства ИМС также существенно отличаются от свойств исходных компонентов. Так, в обычных условиях ИМС уступают чистым металлам по электрической проводимости и теплопроводности, но превосходят их по твердости и температуре плавления.

Интерметаллиды можно рассматривать как соединения со

смешанной межатомной связью (металлической, ковалентной и ионной). Разнообразие типов химической связи и кристаллических структур обуславливает у интерметаллических соединений широкий спектр физико-химических, электрических, магнитных, механических и других свойств. Очень своеобразны механические свойства ИМС, весьма чувствительные к воздействию температур. При обычных условиях большинство из них очень тверды и хрупки. При температуре же, составляющей 70–90 % от их температуры плавления, они ведут себя как пластичные тела. Основная причина этого – возрастание доли металлической связи при нагревании.

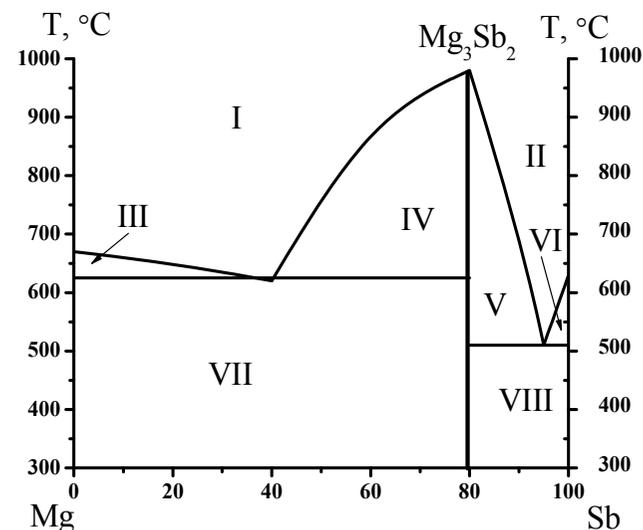


Рис. 11.6.5. Диаграмма состояния Mg – Sb

Если при сплавлении вещества образуют химическое соединение, то на диаграмме плавкости это отражается появлением максимума, отвечающего составу соединения (рис. 11.6.5). Если на диаграмме плавкости имеется несколько максимумов, то это означает, что в системе существует несколько соединений. По ходу диаграммы видно, что она состоит как бы из двух диаграмм ве-

ществ, образующих механическую смесь. Поэтому определять состав фаз можно так же, как для диаграмм, описанных в п. 11.6.2.

Таким образом, фазовый состав системы Mg–Sb следующий: I – жидкий расплав Mg–Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; II – жидкий расплав Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>–Sb; III – жидкий расплав Mg–Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, обогащенный кристаллами Mg; IV – жидкий расплав Mg–Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, обогащенный кристаллами Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; V – жидкий расплав Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>–Sb, обогащенный кристаллами Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; VI – жидкий расплав Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>–Sb, обогащенный кристаллами Sb; VII – твердая фаза Mg–Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; VIII – твердая фаза Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>–Sb.

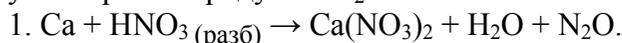
### 11.7. Примеры решения задач

#### Пример 1

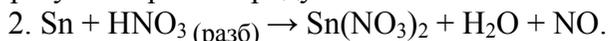
Укажите продукты реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении:

1. Ca + HNO<sub>3</sub> (разб) → ...; 3. Ca + NaOH → ...;
2. Sn + HNO<sub>3</sub> (разб) → ...; 4. Sn + NaOH (p-p) → ...

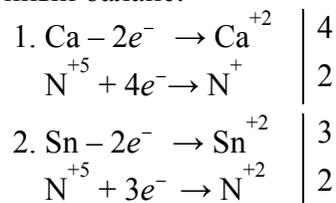
**Решение.** Кальций и олово не пассивируются в разбавленной азотной кислоте, поэтому продукты реакции взаимодействия металлов с кислотами указываем, пользуясь таблицей 4.2.1. Кальций активный металл, поэтому помимо соли и воды образуется третий продукт – N<sub>2</sub>O:



Олово металл средней активности, поэтому помимо соли и воды образуется третий продукт – NO:



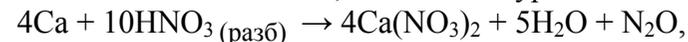
Составим электронный баланс:



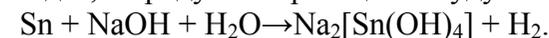
Подставим полученные коэффициенты в уравнения:



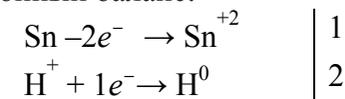
Уравняем остальные элементы, входящие в уравнения:



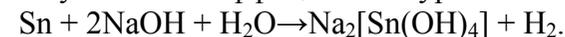
Кальций не является амфотерным элементом, поэтому реакция 3 не пойдет, а продукты в реакции 4 будут следующие:



Составим электронный баланс:



Подставим полученные коэффициенты в уравнение:



Уравняем остальные элементы, входящие в уравнение:

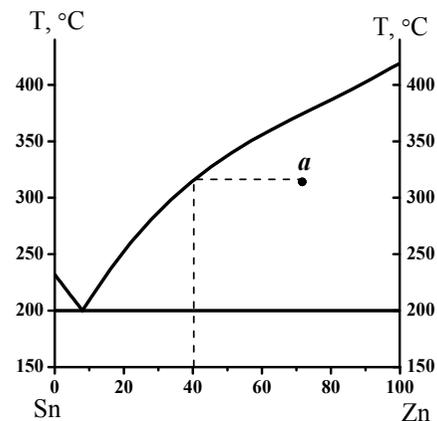
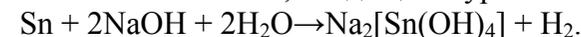


Рис. 11.7.1. Диаграмма состояния Sn–Zn

**Пример 2.** Охарактеризуйте состояние сплава и определите состав каждой фазы в точке Sn : Zn = 30 % : 70 % при температуре 320 °С. Руководствуясь видом диаграммы состояния вещества, определите, к какому типу сплавов оно относится.

**Решение.** Это диаграмма веществ, образующих механическую смесь. Отметим на диаграмме точку, в которой необходимо описать состав фаз (точка *a*).

Проведем линию до пересечения с линиями диаграммы и опустим абсциссу для нахождения состава

жидкой фазы. В точке *a* присутствуют две фазы: жидкая и твердая. Твердая фаза представляет собой кристаллы цинка; состав жидкой фазы – Zn:Sn = 40:60.

### 11.8. Задачи для самостоятельного решения

**401–420.** Укажите продукты реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении:

401.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3$ (разб) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Cr} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$
402.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Pb} + \text{KOH} \rightarrow \dots$
403.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3$ (разб) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб) $\rightarrow \dots$
404.	$\text{Pb} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$
405.	$\text{Sn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
406.	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$
407.	$\text{Hg} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Co} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \dots$
408.	$\text{Ca} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \dots$ ;	$\text{Co} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$
409.	$\text{Mg} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \dots$ ;	$\text{Au} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
410.	$\text{Cu} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \dots$ ;	$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \dots$
411.	$\text{Mg} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \dots$ ;	$\text{Co} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \dots$
412.	$\text{Pb} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \dots$ ;	$\text{Bi} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
413.	$\text{Ag} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Be} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$
414.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3$ (разб) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб) $\rightarrow \dots$
415.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Zn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
416.	$\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Mg} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
417.	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Bi} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
418.	$\text{Be} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$
419.	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
420.	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб) $\rightarrow \dots$ ;	$\text{Fe} + \text{HNO}_3$ (разб) $\rightarrow \dots$

67

**421–432.** Руководствуясь видом диаграммы состояния вещества (рис. 11.8.1–11.8.3), определите, к какому типу сплавов оно относится. Охарактеризуйте состояние сплава и определите состав каждой фазы в указанной точке.

421. Рис. 11.8.1. Sn : Zn = 95 % : 5 %;  $T = 210^\circ\text{C}$ .

422. Рис. 11.8.1. Sn : Zn = 90 % : 10 %;  $T = 200^\circ\text{C}$ .

423. Рис. 11.8.1. Sn : Zn = 40 % : 60 %;  $T = 280^\circ\text{C}$ .

424. Рис. 11.8.2. Au : Pt = 50 % : 50 %;  $T = 1400^\circ\text{C}$ .

425. Рис. 11.8.2. Au : Pt = 80 % : 20 %;  $T = 1200^\circ\text{C}$ .

426. Рис. 11.8.2. Au : Pt = 20 % : 80 %;  $T = 1700^\circ\text{C}$ .

427. Рис. 11.8.3. Mg : Sb = 90 % : 10 %;  $T = 650^\circ\text{C}$ .

428. Рис. 11.8.3. Mg : Sb = 30 % : 70 %;  $T = 800^\circ\text{C}$ .

429. Рис. 11.8.3. Mg : Sb = 15 % : 85 %;  $T = 600^\circ\text{C}$ .

430. Рис. 11.8.3. Mg : Sb = 10 % : 90 %;  $T = 503^\circ\text{C}$ .

431. Рис. 11.8.3. Mg : Sb = 5 % : 95 %;  $T = 650^\circ\text{C}$ .

432. Рис. 11.8.3. Mg : Sb = 85 % : 15 %;  $T = 550^\circ\text{C}$ .

433. Предложите способ выделения магния из морской воды, если предположить, что весь магний находится в ней в виде хлорида. Составьте уравнения соответствующих реакций.

434. Напишите уравнения реакций, которые будут проходить при электрохимическом рафинировании кобальта, содержащего примеси серебра и цинка.

435. Напишите уравнения реакций, которые будут проходить при электрохимическом рафинировании никеля, содержащего примеси висмута и кадмия.

436. Укажите, к диэлектрикам, проводникам или полупроводникам относятся приведенные ниже вещества:

Вещество	S	P	Au	B	Fe
Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), эВ	9,7	1,5	–	1,55	–

437. Имеются два оксида  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}$ . Какие восстановители – C, CO или Al – можно предложить для получения чис-

68

тых металлов? Ответ поясните. Запишите уравнения соответствующих реакций.

**438.** Имеются два оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$ . Какие восстановители –  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$  или  $\text{Al}$  – можно предложить для получения чистых металлов? Ответ поясните. Запишите уравнения соответствующих реакций.

**439.** Укажите, к диэлектрикам, проводникам или полупроводникам относятся приведенные ниже вещества:

Вещество	InSb	AlP	C	Si	Pb
Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), эВ	0,27	3	5,6	1,12	–

**440.** Укажите, к диэлектрикам, проводникам или полупроводникам относятся приведенные ниже вещества:

Вещество	TiBi	CuBr	Ag	$\beta\text{-Sn}$	Ge
Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), эВ	–	2,94	–	–	0,78

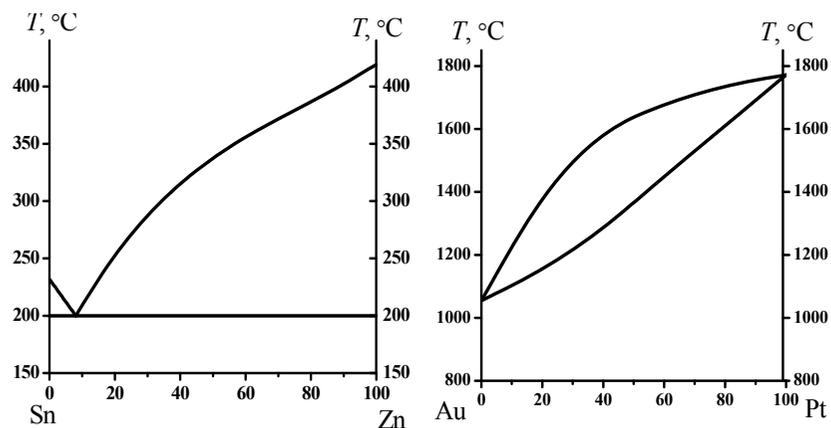


Рис. 11.8.1. Диаграмма состояния Sn – Zn

Рис. 11.8.2. Диаграмма состояния системы Au – Pt

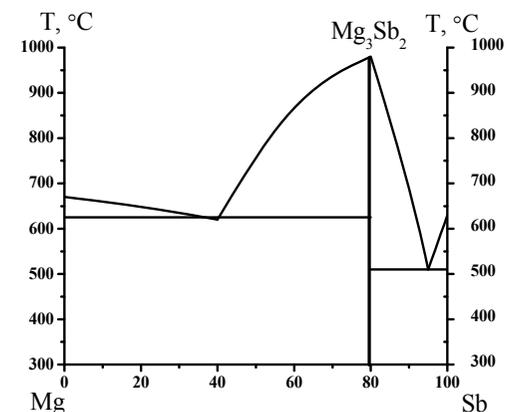


Рис. 11.8.3. Диаграмма состояния Mg – Sb

### Контрольные вопросы

1. Чем объясняются такие свойства металлов, как электропроводность и пластичность?
2. Почему хром, железо и бериллий не растворяются в концентрированной азотной кислоте?
3. Чем объясняется тот факт, что медь, серебро и висмут не растворяются в соляной кислоте?
4. Укажите необходимое условие взаимодействия металлов с растворами щелочей.
5. Влияет ли активность металлов на состав продуктов, образующийся при их взаимодействии с концентрированной серной кислотой?
6. Какой тип диаграмм образуют металлы, не растворимые друг в друге?
7. Какой тип диаграмм образуют металлы, неограниченно растворимые друг в друге?
8. Какой тип диаграмм образуют металлы, образующие химическое соединение?
9. Какой вывод можно сделать о свойствах материала, зная величину ширины запрещенной зоны?

## 12. ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические соединения – это углеводороды (соединения углерода с водородом) и их производные. В состав данных соединений могут также входить кислород, азот и галогены, реже – фосфор, сера и другие элементы. При этом сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т. п., относятся к неорганическим соединениям.

Внешняя электронная оболочка атома углерода в основном и возбужденном состоянии имеет строение  $C 2s^2 2p^2$  и  $C^* 2s^1 2p^3$ .

Таким образом, в возбужденном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и, соответственно, может образовывать четыре ковалентные связи. Это, в свою очередь, обуславливает разветвление углеродных цепей в некоторых соединениях и существование циклических структур.

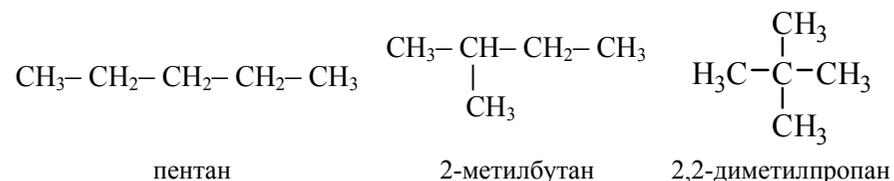
В отличие от своих электронных аналогов атом углерода способен на три устойчивые формы гибридизации своих возбужденных атомных орбиталей ( $sp$  – ацетилен  $C_2H_2$ ,  $sp^2$  – молекула этилена  $C_2H_4$ ,  $sp^3$  – молекула метана  $CH_4$ ).

Для органических соединений характерно явление изомерии. **Изомерия** – явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное пространственное строение, и, следовательно, различающихся по физическим и химическим свойствам.

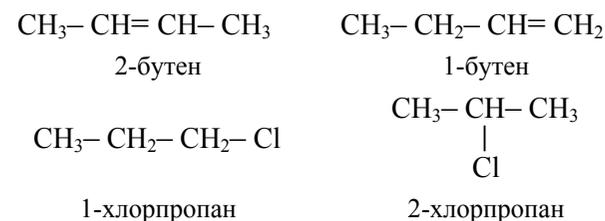
В связи с большим количеством изомеров для соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, для органических веществ принято использовать структурные формулы. Структурная формула определяет последовательность атомов в молекуле с учетом структурной изомерии (скелетной, положения, цепь–цикл, функциональной).

В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают *структурную* и *пространственную* изомерию.

К **структурной изомерии** относятся: *скелетная изомерия*, которая отражает строение углеводородной цепи (скелета):



*изомерия положения*, которая отражает расположение кратной связи или функциональной группы:



*изомерия цепь–цикл*, отражающая образование изомеров в ненасыщенных углеводородах в результате образования моноциклических углеводородов:



*функциональная изомерия*, обусловленная существованием изомеров с различными функциональными группами:

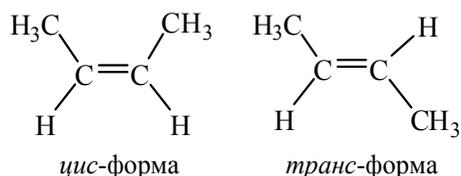


Также выделяют *конформационную*, или *пространственную*, изомерию, когда при одинаковом составе и одинаковом химическом строении соединения различаются пространственным расположением атомов в молекуле. Такие соединения называют **конформерами** или **ротамерами**. Молекулы таких изомеров несовместимы в пространстве.

Пространственные изомеры могут быть *оптическими* (зеркальными)



или *цис-*, *транс-*изомерами:



Гибридизация углеродных атомов, сочетание их в пределах молекулы одного и того же соединения, а также все виды изомерии обуславливают разнообразие органических соединений. Современная органическая химия насчитывает около 10 млн органических соединений, количество которых ежегодно увеличивается на 250–300 тыс. наименований.

## 12.1. Классификация углеводородов

Огромное количество органических веществ классифицируют, учитывая следующие признаки: строение углеродной цепи (углеродного скелета); состав атомов; наличие и строение функциональных групп.

### 12.1.1. Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета

По составу органические соединения делятся на три класса: углеводороды, функциональные производные и гетероциклы.

*Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются углеводородами.*

Углеводороды подразделяются на нециклические (ациклические) и циклические (алициклические).

*Ациклические углеводороды* подразделяются на насыщенные (алканы, парафины) и два гомологических ряда ненасыщенных соединений: этиленовые (алкены, олефины) и ацетиленовые (алкины).



*Функциональные производные* содержат один или несколько гетероатомов (не углерод и водород), не входящих в циклическую систему.

*Гетероциклы* содержат в углеродном цикле один или несколько гетероатомов.

Номенклатура органических соединений – система пра-

вил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.

В настоящее время систематическая номенклатура ИЮПАК является общепринятой.

Наряду с систематическими названиями используются также тривиальные названия, которые связаны с характерным свойством вещества, способом его получения, природным источником, областью применения и т. д., но не отражают его строения.

Для применения номенклатуры ИЮПАК необходимо знать названия и строение определенных фрагментов молекул – органических радикалов.

Чтобы получить радикал, нужно от молекулы алкана «отнять» один атом водорода, образуется одновалентный «остаток» – углеводородный радикал (R–). Общее название одновалентных радикалов алканов – *алкилы* – образовано заменой суффикса -ан на -ил: метан – метил, этан – этил, пропан – пропил и т. д.

### **Правила систематической номенклатуры**

*Правило главной цепи. Главная цепь должна иметь:*

- 1) максимальную длину;
- 2) максимальное число функциональных заместителей;
- 3) максимальное число кратных связей;
- 4) максимальное число боковых углеводородных групп.

*Правило наименьших номеров*

Главную цепь нумеруют от одного конца до другого арабскими цифрами. Каждый заместитель получает номер того атома углерода главной цепи, к которому он присоединен. Причем последовательность нумерации выбирают так, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей. Это правило применяется и при нумерации моноциклических соединений.

*Правило радикалов*

Все углеводородные боковые группы рассматривают как одновалентные (односвязные) радикалы. Если боковой радикал сам содержит боковые цепи, то в нем по приведенным выше правилам выбирается дополнительная главная цепь, которая

нумеруется, начиная с атома углерода, присоединенного к главной цепи.

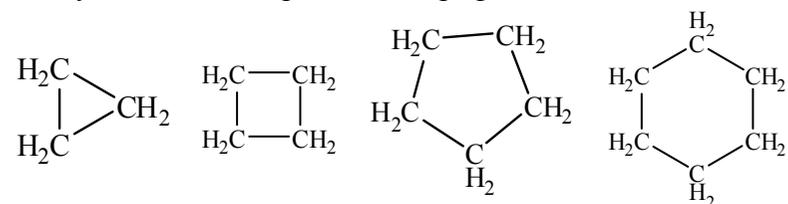
*Правило алфавитного порядка*

Название соединения начинают с перечисления заместителей, указывая их названия в алфавитном порядке. Названию каждого заместителя предшествует его номер в главной цепи. Наличие нескольких заместителей обозначают префиксами-числителями: ди-, три-, тетра- и т. д. После этого называют углеводород, соответствующий главной цепи. Названия радикалов заканчиваются суффиксом -ил.

**Алканы** (метан и его гомологи) имеют общую формулу  $C_nH_{2n+2}$ . Первые четыре углеводорода называют метан, этан, пропан, бутан.

**Гомологический ряд** – последовательность органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипным строением, каждый член которой отличается от соседнего на постоянную структурную единицу (гомологическую разность). Обычно для углеводородов гомологической разностью является метиленовая группа –  $CH_2$  –. Соединения, составляющие гомологический ряд, называют гомологами.

**Циклоалканы** (общая формула  $C_nH_{2n}$ ) образуются при замыкании углеводородной цепи в цикл, что сопровождается потерей двух атомов водорода.  $C_n$  с префиксом цикло:

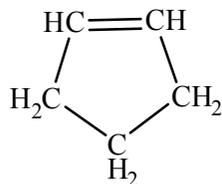


циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан.

**Алкены** (олефины) – ненасыщенные ациклические углеводороды с одной двойной связью, общая формула гомологического ряда  $C_nH_{2n}$ . По систематической номенклатуре назва-

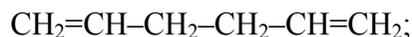
ния алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса -ан на -ен: этан – этен (см. прил. 3).

При замыкании цикла образуются циклические олефины. Например, циклопентен имеет формулу



Диены (полиалкены, содержащие две двойные связи) бывают трех типов:

1) с изолированными двойными связями



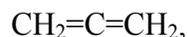
1,5-гексадиен

2) с сопряженными двойными связями



1,3-бутадиен

3) с кумулированными двойными связями



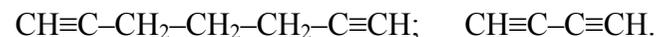
1,2-пропдиен

за ним сохранено тривиальное название **аллен**.

Соединения с двойными связями легко полимеризуются.

**Алкины** (ацетиленовые углеводороды) содержат тройную связь. Общая формула алкина с одной тройной связью  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Название образуется от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) с добавлением суффикса -ин (этан – этин). В прил. 4 приведены первые пять алкинов.

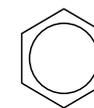
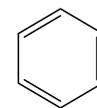
Диины (полиалкины, содержащие две тройные связи) могут быть двух видов: с изолированными тройными связями и с сопряженными тройными связями.



1,6-гептадиин

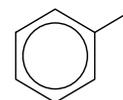
бутадиин

**Арены (ароматические углеводороды)** составляют многочисленный класс циклических углеводородов с делокализованными  $\pi$ -электронами. Эта делокализация обусловлена сопряженными двойными связями. Поэтому моноциклические арены изображаются шестиугольником с чередующимися простыми и двойными связями или шестиугольником с внутренней окружностью, символизирующей делокализацию  $\pi$ -электронов.

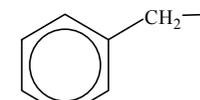


бензол

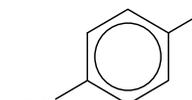
Моноциклические арены называют бензоидными. Одновалентные радикалы (арилы) называют



фенил

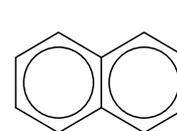


бензил

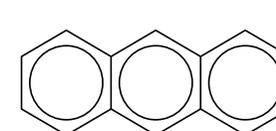


4-толил

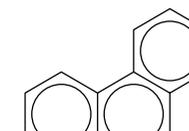
Ниже приведены формулы и названия некоторых наиболее часто используемых полиядерных соединений:



нафталин



антрацен



фенантрен

**Гетероциклические соединения** содержат в цикле один или несколько неуглеродных (гетеро-) атомов. Наибольшее значение имеют гетероциклы, содержащие O, N и S. Номенклатура

гетероциклических соединений построена с использованием тривиальных названий.

### 12.1.2. Классификация органических соединений по функциональным группам

Таблица 12.1.1

#### Названия некоторых функциональных производных

Формула	Название	Формула	Название
R-Hal	галогенопроизводные	R-COOH	кислоты
$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{array}$	альдегиды	$\begin{array}{l} R_1 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	кетоны
R-OH	спирты, фенолы	$\begin{array}{l} O \\ // \\ R_2-C \\ \backslash \\ O-R_1 \end{array}$	сложные эфиры
R <sub>1</sub> -O-R <sub>2</sub>	простые эфиры	R <sub>1</sub> -S-R <sub>2</sub>	тиоэфиры
R-OOH	гидроперекиси	R <sub>1</sub> -O-O-R <sub>2</sub>	пероксиды
R-NH <sub>2</sub>	первичные амины	R <sub>2</sub> NH	вторичные амины
R <sub>3</sub> N	третичные амины	R-NO <sub>2</sub>	нитросоединения
$\begin{array}{l} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ NH_2 \end{array}$	амиды	$\begin{array}{l} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ Hal \end{array}$	галоидангидриды
RNO	нитрозосоединения	R-C≡N	нитрилы
R-SO <sub>3</sub> H	сульфо кислоты		

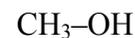
Свойства любого органического соединения, получаемого путем замещения атома водорода в данной молекуле (остаток молекулы после отнятия атома водорода называется радикалом R) на гетероатом (Cl, Br и т. д.) или функциональную группу с одним

(OH, NH<sub>2</sub>) или несколькими (COOH, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>) гетероатомами, определяются природой заместителя или функциональной группы.

Функциональные группы в порядке убывания их старшинства, обозначаемые суффиксами и префиксами, приведены в прил. 6.

**Спиртами** называют алифатические соединения, содержащие гидроксильную группу (алканолы, алкенолы, алкинолы); гидроксиарены или ароматические гидроксипроизводные называются **фенолами**. Систематические названия спиртов даются по названию углеводорода или на основе углеводородного радикала с добавлением суффикса -ол и цифры, указывающей положение гидроксигруппы: метанол, пропанол-1, пропанол-2.

В зависимости от строения углеводородного радикала различают спирты – *первичные*:



метанол



этанол

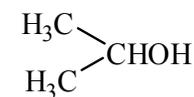
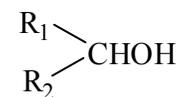


бензиловый спирт  
бензилол



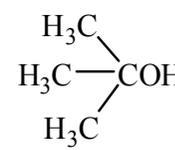
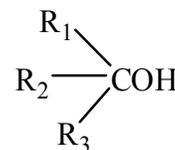
3-бутен-1-ол

*вторичные*:

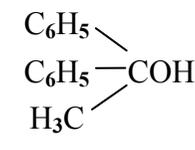


изопропиловый спирт  
изопропанол

*третичные*:

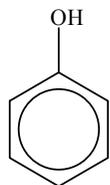


трет-бутанол

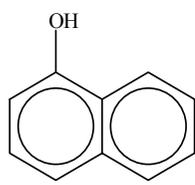


дифенилметилкарбинол

Одноатомные фенолы:



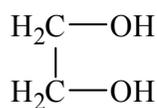
фенол



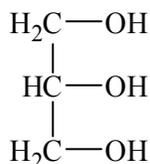
$\alpha$ -нафтол

Спирты и фенолы легко образуют водородные связи, поэтому все спирты и фенолы имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие углеводороды.

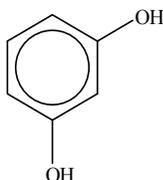
Соединения с двумя и более гидроксильными группами называются многоатомными спиртами и фенолами:



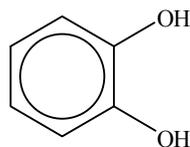
1,2-этандиол  
(гликоль)



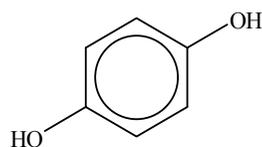
1,2,3-пропан-триол  
(глицерин)



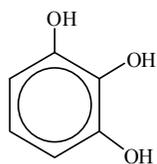
1,3-бензолдиол  
(резорцин)



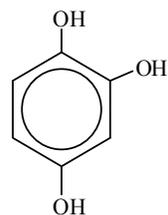
1,2-бензолдиол (пирокатехин)



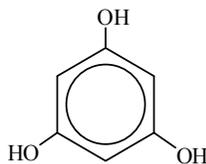
1,4-бензолдиол (гидрохинон)



1,2,3-бензолтриол  
(пирогаллол)

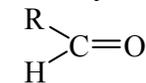


1,2,4-бензолтриол  
(гидроксигидрохинон)



1,3,5-бензолтриол  
(флюороглуцин)

**Алифатические (алканыли) и ароматические (ареныли) альдегиды** содержат функциональную группу



Систематические названия альдегидов строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -аль или «альдегид» к корню соответствующего углеводорода:

R = H – формальдегид, муравьиный альдегид, метаналь;

R = CH<sub>3</sub> – ацетальдегид, уксусный альдегид, этаналь;

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – бензальдегид, фенилаль.

**Кетоны** содержат карбонильную группу и бывают симметричными (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup>) CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> – диметилкетон (ацетон); несимметричными (R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup>): CH<sub>3</sub>-CO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – метилэтилкетон.

Систематические названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова кетон или по названию соответствующего углеводорода и суффикса -он (причем нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе): метилпропилкетон или пентанон-2.

**Карбоновые кислоты** содержат карбоксильную группировку -COOH. Свойства кислоты определяются природой радикала R, обычно это слабые кислоты. Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -овая и слова кислота или окончания -карбоновая кислота к углеводороду, меньшему на один атом:

H-COOH – метановая кислота, муравьиная кислота;

CH<sub>3</sub>-COOH – этановая кислота, метанкарбоновая кислота, уксусная кислота;

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-COOH – пропановая кислота, этанкарбоновая кислота, пропионовая кислота;

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH – бензойная кислота, фенилкарбоновая кислота;

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-COOH – трифенилуксусная кислота.

В зависимости от строения углеводородного радикала различают дикарбоновые кислоты: алифатические насыщенные

HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH (*n* = 0, 1, 2, ...), алифатические ненасыщенные (HOOC)<sub>2</sub>C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub> (*n* = 2, 3, 4,...), ароматические C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>.

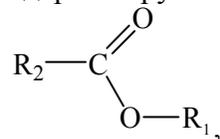
В растворах кислоты диссоциируют:



Карбоновые кислоты в свободном состоянии и в растворах склонны к димеризации или ассоциации за счет сильной водородной связи.

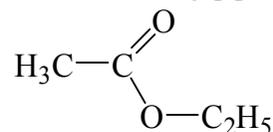
**Простые эфиры** содержат группировку R<sub>1</sub>-O-R<sub>2</sub>. Если R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> одинаковы, эфир называется симметричным, если радикалы разные, – несимметричным. Название строится по радикалам с добавлением слова эфир: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – диэтиловый эфир, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>3</sub> – метилэтиловый эфир.

**Сложные эфиры** содержат группировку



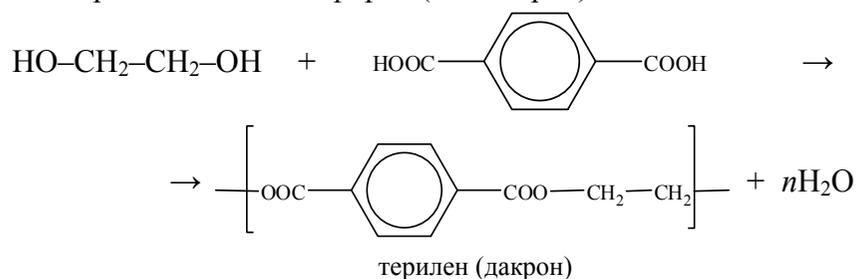
при этом R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> могут быть одинаковыми или разными.

Название начинается с радикала спирта и заканчивается названием кислоты с добавлением суффикса -ат.

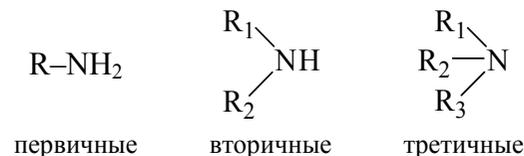


этилацетат

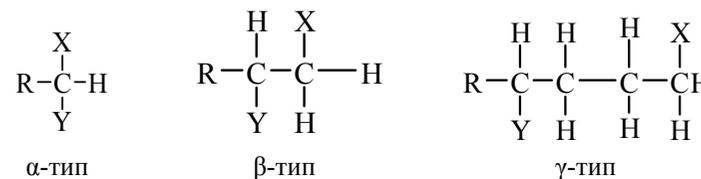
Взаимодействие дикарбоновой кислоты с диолом приводит к образованию полиэфиров (полимеров):



**Амины** – производные аммиака, поэтому известны три типа аминов:



Соединения, включающие различные функциональные группы, относят к *смешанно-функциональным*. Если в бифункциональном соединении обе группировки находятся у одного углеродного атома, они называются α-соединениями. Перемещая функциональные группы X и Y друг относительно друга по углеводородному скелету, получают β-, γ-, δ-, ..., ω-производные:



Смешаннофункциональные соединения называют по главной углеродной цепи.

Ниже приведены заместители, обозначаемые префиксами.

Таблица 12.1.2

### Названия префиксов

Функциональная группа	Префикс	Функциональная группа	Префикс
-Br	бром-	-NO	нитрозо-
-Cl	хлор-	-NO <sub>2</sub>	нитро-
-F	фтор-	-OR	R-окси-
-I	иод-	-SR	R-тио
-N <sub>3</sub>	азидо-	=NH	имино-

Главный (старший) заместитель определяет начало нумерации. Он в названии соединения обозначается суффиксом, а все остальные в алфавитном порядке префиксами (кроме кратных связей, обозначаемых суффиксами).

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета.

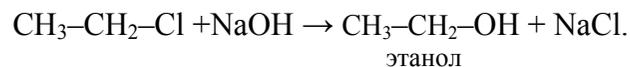
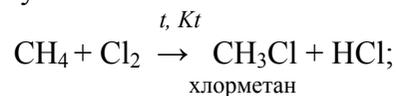
Сырьевыми источниками органических соединений служат: нефть и природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства.

Многие органические соединения производятся промышленностью для использования в качестве смазок, горючего для различных двигателей, для получения полимерных материалов (каучуков, пластмасс, волокон, лаков, клеев и т. д.). На их основе производятся поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т. п.

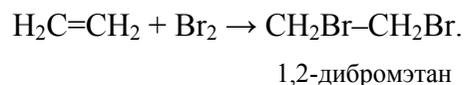
## 12.2. Типы органических реакций

Многообразие органических реакций сводится к пяти типам.

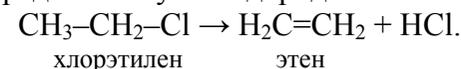
1. *Реакции замещения* – водород или функциональная группа замещается на неводородный атом или другую функциональную группу:



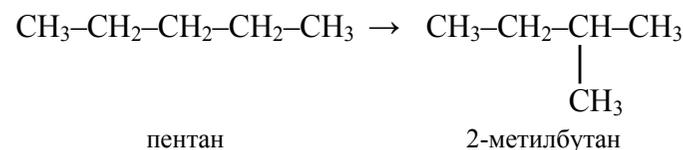
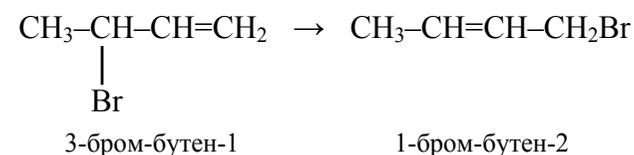
2. *Реакции присоединения* сопровождаются разрывом кратных связей:



3. *Реакции отщепления* (элиминирования) приводят к образованию непредельных углеводородов:

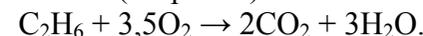


4. *Реакции перегруппировки* (изомеризации) приводят к образованию изомеров:

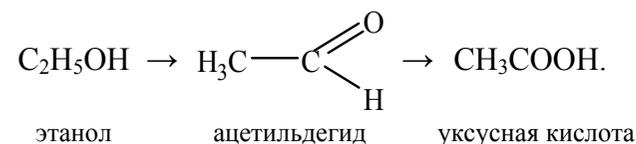


5. *Реакции окисления и восстановления* протекают с изменением степени окисления углеродного атома.

Полное окисление (сгорание):



Частичное окисление:



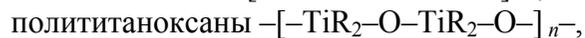
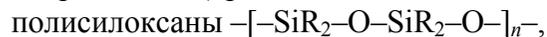
## 12.3. Полимеры

Молекулы различных веществ по величине их молекулярной массы можно разделить на малые, средние и большие.

К низкомолекулярным веществам относятся те, молекулярная масса которых ниже 500. Вещества с молекулярной массой от 500 до  $10^4$  относятся к олигомерам. *Олигомеры* – среднемолекулярные вещества, из которых при дальнейшей полимеризации можно получить неплавкие и нерастворимые полимерные веще-



а) соединения, цепи которых состоят из атомов углерода и гетероатомов (кроме атомов азота, кислорода, серы):



б) соединения, имеющие цепи неорганической природы (полисиланы  $-\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-$ );

в) полимеры с боковыми ответвлениями из гетероатомов (кроме атомов кислорода, серы, азота, галогенов), например, поливинилалкилсилены  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



К полимерным неорганическим соединениям относятся полифосфорные кислоты, полифосфонитрилхлориды, полиарсенаты, соединения на основе оксидов кремния, алюминия, силикатов, алюмосиликатов и др.

По строению основной цепи полимеры делят на гомоцепные и гетероцепные. Гомоцепные полимеры имеют основную цепь из одинаковых атомов, например, из серы  $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ , углерода  $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ , фосфора  $-\text{P}-\text{P}-\text{P}-$ . Полимеры, построенные из атомов углерода, называются карбоцепными.

Гетероцепные полимеры имеют основную цепь из различных атомов (например,  $-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-\text{Si}-\text{O}-$ ,  $-\text{P}=\text{N}-$ ).

Устойчивость гомоцепных и гетероцепных полимеров зависит от прочности связей между атомами. Наиболее прочными являются связи между атомами углерода, а наименее прочными являются связи между атомами азота и между атомами кислорода, все остальные элементы могут образовывать гомоцепные полимеры, например,  $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ ,  $-\text{P}-\text{P}-\text{P}-$ ,  $-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-$ ,  $-\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}-$ .

У гетероцепных полимеров энергия связи между атомами выше, чем у гомоцепных. Поэтому гетероцепные полимеры являются высокоплавкими и высокопрочными.

По происхождению высокомолекулярные соединения де-

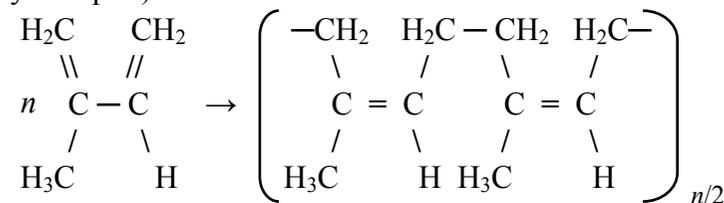
лятся на природные, синтетические и модифицированные.

К природным полимерам можно отнести целлюлозу, крахмал, белки, натуральный каучук, слюду, кварц, асбест и др.

К синтетическим полимерам относятся вещества, которые получают искусственным путем из мономеров – полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, синтетический каучук и др.

**Модифицированные полимеры** – это полимеры, дополнительно измененные путем химической модификации.

К ним относятся нитроцеллюлоза, вязкое волокно, хлоркаучук и др. К таким полимерам относится вулканизированный каучук – резина (вулканизация – модифицирование каучука серой).



изопрен

каучук

В зависимости от строения и внешних условий полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях.

Аморфное состояние полимера характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул.

Кристаллическое состояние полимеров – упорядоченное расположение некоторых отдельных участков цепных макромолекул.

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры (и величины механического напряжения) возможны три физических (деформационных) состояния: *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее* (рис. 12.3.1). Практическое применение полимеров определяется тем, в каком из этих состояний находится данный полимер при температуре его использования.

Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1–10 %). Причем полимерные стекла отличаются повышенной прочностью от низкомолекулярных стеклообразных тел, которые разрушаются при деформировании уже на 0,1–1 %. Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс.

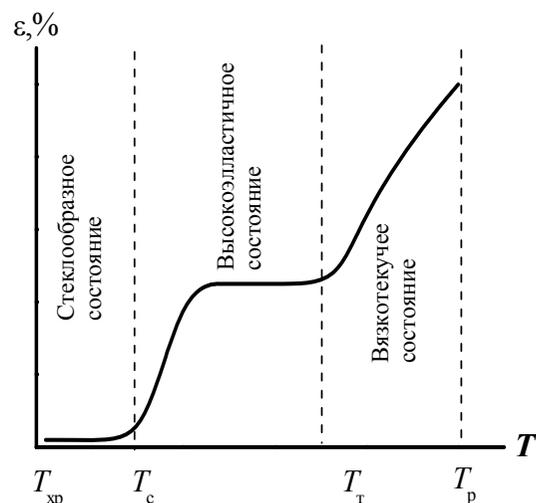


Рис. 12.3.1. Изменение относительных размеров образца линейного полимера ( $\epsilon$ ) при действии постоянной нагрузки от температуры (термомеханическая кривая):

$T_{хр}$  – температура хрупкости;  $T_c$  – температура стеклования;

$T_t$  – температура текучести;  $T_p$  – температура разложения

Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.

В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (деформацию течения). Это состояние

реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия.

По отношению к нагреванию полимеры можно разделить на термопластичные и терморективные.

**Термопластичные** полимеры при нагревании постепенно меняют свои свойства и при достижении определенной температуры ( $T_c$ ) переходят в вязкотекучее состояние. Это связано с тем, что происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий и увеличение кинетической энергии молекул. При последующем охлаждении полимера происходит обратный процесс перехода из жидкого в твердое состояние. Этот процесс можно многократно повторять, поскольку при этом не происходит изменения химической природы полимера. К термопластичным полимерам относятся многие синтетические полимеры – полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат и многие другие.

**Терморективные** полимеры при нагревании изменяются необратимо в результате химической реакции, поскольку содержат ненасыщенные связи и другие функциональные группы, которые в результате нагревания взаимодействуют с другими макромолекулами с образованием связей между ними. В результате полимер приобретает сетчатую структуру (пространственную или трехмерную).

Полимеры, получаемые синтетическим путем из мономеров, можно синтезировать путем полимеризации или поликонденсации.

**Полимеризация** – цепная реакция, при которой молекулы, содержащие кратные связи или неустойчивые циклы, путем последовательного присоединения к активному центру образуют макромолекулы.

В основе полимеризации лежит реакция присоединения. Полимеризация является *цепным* процессом, т. к. включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера одинаков.

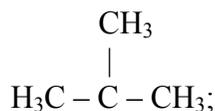
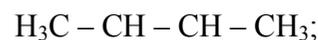
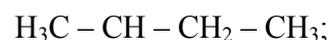


указывается приставками ди-, три-, тетра-, пента- и т. д. (например, 2,2-диметил или 2,3,3,5-тетраметил); названия всех заместителей располагают в алфавитном порядке; последним добавьте название главной цепи (греч. числительное + суффикс -ан).

Название углеводорода: 4-метил-3,3-диэтилгексан.

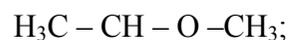
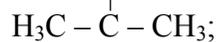
### 12.5. Задачи для самостоятельного решения

441. Какие из данных соединений являются изомерами?



Дайте названия этим соединениям.

442. Какие из приведенных соединений относятся к классу: а) спиртов; б) карбоновых кислот?



Дайте названия этим соединениям.

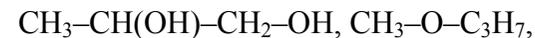
443. Приведите примеры всех возможных изомеров с общей формулой  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Дайте названия этим соединениям.

444. Какой вид химической связи является наиболее распространённым в органических веществах: ионная, ковалентная

неполярная, ковалентная полярная, металлическая? Приведите примеры органических веществ (если такие существуют), которые содержат подобные типы связи.

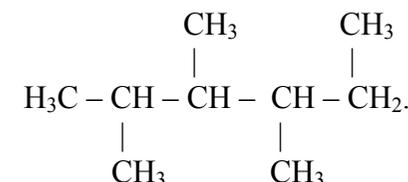
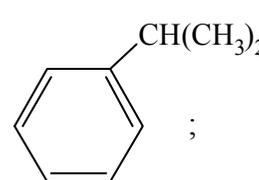
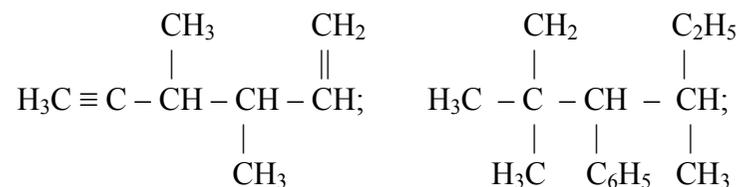
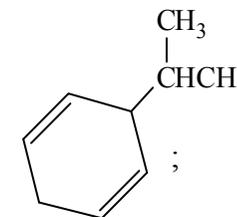
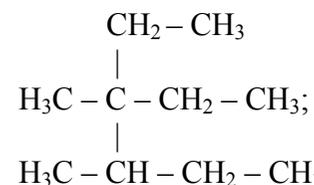
445. К какому классу органических соединений может относиться вещество, формула которого  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O} - \text{CH}_3) = \text{O}$ ?

446. Какие из приведенных молекул являются изомерами бутанола-1:



Дайте названия этим соединениям.

447. Дайте названия следующим соединениям:



448. В каких из приведенных ниже органических молекул содержатся только  $\sigma$ -связи: бензол, этанол, метаналь, ацетилен? Ответ поясните.

449. От чего зависят свойства каждого атома в молекуле органического вещества?

- 1) от его валентности и атомной массы;
- 2) от его валентности;
- 3) от его природы и его окружения;
- 4) от его природы.

450. Какие из приведенных соединений относятся к классу: а) спиртов; б) карбоновых кислот?

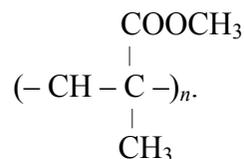


451. Как называют процесс сшивания полимерных молекул при взаимодействии с серой?

452. Какие свойства характерны для термореактивных полимеров?

- 1) высокая температура плавления;
- 2) желтоватая окраска;
- 3) отсутствие вязкотекучего состояния;
- 4) электропроводность.

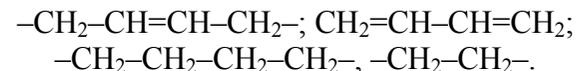
453. Дайте название следующему полимеру:



454. При переработке полимеров в изделия часто используют метод литья расплава полимера в заготовленные формы. Какие полимеры можно использовать на этой стадии переработки? Ответ обоснуйте.

- 1) только разветвленные;
- 2) пространственные и разветвленные;
- 3) линейные и разветвленные;
- 4) пространственные;
- 5) только линейные;
- 6) любые.

455. Какие из нижеприведенных группировок являются элементарным звеном бутадиенового каучука?



456. Какие из нижеприведенных признаков отличают полимеры от низкомолекулярных соединений?

- 1) плохая растворимость;
- 2) набухание при растворении;
- 3) низкая вязкость растворов;
- 4) высокая вязкость растворов;
- 5) неспособность к кристаллизации;
- 6) эластичность;
- 7) низкая хрупкость;
- 8) термопластичность;
- 9) термореактивность;
- 10) электропроводность.

457. Какие из нижеприведенных свойств полимеров можно объяснить гибкостью макромолекул? Ответ обоснуйте.

- 1) высокая температура разложения;
- 2) эластичность каучуков;
- 3) прочность органических стекол;
- 4) горючесть.

458. Какие из нижеприведенных полимеров содержат в молекулах элементарное звено  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ?

- 1) резина;
- 2) полиэтилен;
- 3) каучук;
- 4) полипропилен.

459. Какие полимеры могут использоваться в производстве волокон?

- 1) любые, независимо от гибкости макромолекул;
- 2) линейные, гибкоцепные;
- 3) пространственные, жесткоцепные;
- 4) линейные, жесткоцепные;
- 5) линейные и разветвленные, гибкоцепные.

460. Укажите признаки реакции полимеризации:

- 1) реакция замещения;
- 2) реакция отщепления;
- 3) реакция присоединения;
- 4) процесс цепной;
- 5) процесс ступенчатый;
- 6) разный элементный состав полимера и мономера;
- 7) одинаковый элементный состав полимера и мономера.

Поясните свой выбор, используя конкретный пример.

## Контрольные вопросы

1. Какие вещества называют органическими соединениями?
2. Какие из приведенных соединений относятся к органическим  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ?
3. Что является причиной многообразия органических веществ?
4. Какие вещества можно считать изомерами?
5. Что называется кратностью связи?
6. Дайте определение и приведите примеры органических, неорганических и элементоорганических полимеров.
7. Чем олигомеры отличаются от полимеров?
8. Какие вещества можно считать высокомолекулярными?
9. Назовите отличия реакции поликонденсации и полимеризации.
10. Что отличает термопластичные полимеры от термореактивных?
11. Назовите возможные физические состояния полимеров.
12. Почему у термореактивных полимеров отсутствуют высокоэластичное и вязкотекучее состояния?

## 13. ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Многие органические соединения производятся промышленностью для использования в качестве топлив, например, горючего для различных двигателей, пластических смазок, смазочно-охлаждающих технологических сред и т. д.

### 13.1. Сырьевые источники и способы их переработки

Сырьевыми источниками для получения этих веществ служат прежде всего нефть (85 % всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и около 15 % применяется как химическое сырье), природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства.

Для извлечения ценных компонентов и придания более удобного для использования вида эти источники сырья подвергают химической переработке.

Например, переработка угля (и других твердых топлив) ведется путем пиролиза, частичного окисления и гидрогенизации. В случае пиролиза (сухая перегонка) при нагревании до высоких температур (500–1100 °С) происходит разрыв некоторых химических связей и образование следующих продуктов:

твердых – полукокс и кокс, которые используются для выплавки чугуна и в литейном производстве;

жидких – надсмольная вода и каменноугольная смола, из которой получают ароматические соединения (бензол, фенол, нафталин и др.), технические масла и другие вещества;

газообразных – аммиак, сероводород, бензол, коксовый газ, состоящий из водорода, метана, оксида углерода и др. Коксовый газ используется как топливо и химическое сырье.

При продувании воздуха через раскаленный уголь получают воздушный газ, состоящий из  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ . Если обрабатывать раскаленный уголь водяным паром, то образуется водяной газ, состоящий из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Путем каталитических реакций из них можно получить жидкое топливо.

При гидрогенизации измельченное твердое топливо реагирует с водородом с образованием жидких и газообразных продуктов: бензина, минеральных масел, метана и др.

Однако в настоящее время основным источником энергии в большинстве стран мира является нефть.

Состав и общее содержание соединений нефтей зависят от месторождения. Обычно нефть представляет собой смесь более 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды и гетероатомные органические соединения, преимущественно сернистые, азотистые и кислородные, а также металлоорганические соединения (ванадиевые и никелевые), растворенные углеводородные газы, вода, минеральные соли, растворы солей органических кислот и механические примеси – частицы глины, песка, известняка.

Состав нефти влияет на качество получаемых из нее топлив и смазочных материалов. Современные методы переработки нефти позволяют полностью освободить ее от вредных примесей, таких, как сера и ее соединения, нефтяные смолы и др.

Сера особенно отрицательно влияет на эксплуатационные свойства продуктов, получаемых из нефти (меркаптаны разъедают металлическое оборудование), поэтому ее содержание является важным критерием для оценки качества нефти.

Однако следует учитывать, что очистка нефти или полученных из нее продуктов связана со значительными затратами энергии, реактивов, времени и рабочей силы, а некоторые способы очистки – и с потерей определенного количества ценных продуктов и загрязнением окружающей среды.

**Подготовка и переработка нефти.** Перед поступлением сырой нефти на переработку от нее отделяют воду и минеральные соли, стабилизируют, т. е. отгоняют пропанобутановую, а иногда частично и пентановую фракцию углеводородов.

Различают две группы способов переработки нефти с целью получения топлив и смазочных материалов.

*Способы, не изменяющие индивидуальные углеводороды* – процессы обессоливания и прямой перегонки. Первичная переработка нефти состоит в ее перегонке. Перегонка нефти (дистилляция) – процесс разделения нефти на отдельные фракции в зависимости от температуры их кипения. *Фракцией* называется группа углеводородов, выкипающая в определенном интервале температур (табл. 13.1.1).

Таблица 13.1.1

**Углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти**

Фракции	Число атомов в молекуле	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Диапазон температур кипения, °С	Основные области применения
Газовая	C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	–	–160÷30	Топливо, получение водорода
Бензин	C <sub>5</sub> – C <sub>12</sub>	0,7÷0,78	35÷180	Моторное топливо
Керосин	C <sub>10</sub> – C <sub>16</sub>	0,75÷0,84	160÷250	Топливо, растворитель
Дизельное топливо	C <sub>12</sub> – C <sub>18</sub>	0,8÷0,86	200÷360	Топливо
Нефтяные масла	C <sub>16</sub> и выше	0,85 и выше	350÷600	Смазка, электроизоляция, консервация механизмов
Парафин	C <sub>20</sub> – C <sub>25</sub>	0,88÷0,92	40÷65 (плавление)	Пропитка бумаги, дерева, ткани, изготовление свечей и смазок для электроизоляции
Гудрон	C <sub>35</sub> и выше	0,95÷1,0	Вязкая масса	Получение смазок, битума и нефтяного кокса

*Способы термокаталитической деструкции индивидуальных углеводородов* – процессы вторичной переработки нефти, принцип которой основан на крекинге, позволяющем существенно увеличить выход из нефти бензиновых и других фрак-

ций, улучшить их показатели качества (детонационную стойкость, химическую стабильность).

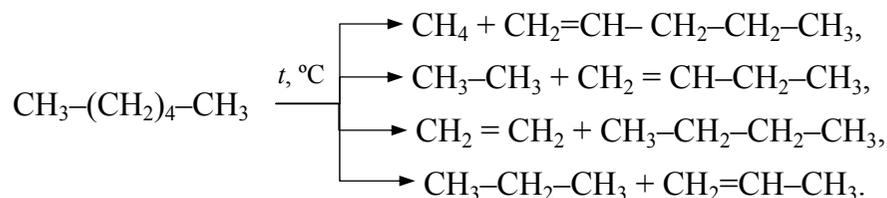
**Крекинг** – процесс термического разложения углеводородов, в основе которого лежат реакции расщепления углеродной цепи молекул с образованием соединений с более короткой цепью.

На практике применяют несколько видов крекинга:

– *термический* – процесс распада углеводородов тяжелых фракций нефти под действием высоких температур. При температуре 450–700 °С алканы распадаются за счет разрыва связей С–С (более прочные связи С–Н при такой температуре сохраняются) и образуются алканы и алкены с меньшим числом углеродных атомов, например,



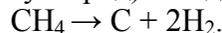
Разрыв С–С-связи возможен в любом случайном месте молекулы. Поэтому образуется смесь алканов и алкенов с меньшей, чем у исходного алкана, молекулярной массой.



В общем виде этот процесс можно выразить схемой



При более высокой температуре (свыше 1000 °С) происходит разрыв не только связей С–С, но и более прочных связей С–Н. Например, термический крекинг метана используется для получения сажи (чистый углерод) и водорода:



*Каталитический крекинг* проводят в присутствии катализаторов (обычно оксидов алюминия и кремния) при температуре 450 °С и атмосферном давлении. При этом наряду с разрывом молекул происходят реакции изомеризации и дегидрирования, что наиболее ценно для бензиновых углеводородов.

Также различают:

– *гидрокрекинг* – каталитический процесс деструктивной переработки нефтяного сырья под давлением водорода и при высокой температуре;

– *каталитический риформинг* – изомеризация, дегидроциклизация и гидрокрекинг алканов с целью повышения октанового числа бензиновых фракций и для получения ароматов.

При крекинг-процессах образуется большое количество газов, которые содержат главным образом предельные и непредельные углеводороды. Эти газы используются в качестве сырья для химической промышленности.

### 13.2. Состав и свойства топлив

**Топлива** – вещества, которые при сжигании выделяют значительное количество теплоты и используются как источники получения энергии. Большинство этих веществ представляют собой различные углеродистые вещества от почти чистого углерода до сложных органических соединений. Однако некоторые виды топлива не содержат углерод (например, ракетные топлива).

Назначение топлива – сгорая, выделять тепловую энергию, которая затем превращается в двигателях различного назначения в механическую или используется в котельных установках для получения водяного пара, а также для подогрева. Классификация топлива представлена на рис. 13.2.1.

#### Показатели качества топлива

Свойства топлив определяются их химическим составом: главные составляющие – С, Н и примеси соединений, содержащих S, N, O, металлы и др.

Основная характеристика практической ценности топлив – теплота сгорания (например, для горючих сланцев – 14,1–16,6 МДж/кг, бензинов – 43,5–45,0 МДж/кг, водорода – 120 МДж/кг).



Рис. 13.2.1. Классификация топлива

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав этого вещества, до образования высших оксидов.

Ее расчет можно легко произвести, если известны теплоты образования топлива и продуктов его полного окисления (см. раздел «Термохимия»).

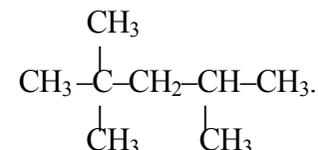
Важное значение имеют экологические характеристики топлив и продуктов их сгорания. Ежегодные выбросы в атмосферу продуктов сгорания достигают громадных количеств. При этом более 50 % выбросов CO, оксидов азота и углеводородов – это результат использования моторных топлив, который, как правило, уменьшается при применении альтернативных видов горючего.

До настоящего времени все еще широко используются традиционные виды топлива, такие как бензины, дизельные и др. Получение топлив для двигателей внутреннего сгорания – сложный процесс, включающий получение первичных его компонентов, их смешивание и улучшение присадками до товарных показателей качества.

Наличие в составе бензина разветвлённых углеводородов повышает его качество (в частности, детонационную устойчивость, выражаемую октановым числом).

*Октановое число* численно равно содержанию (в % по объему) изооктана в его смеси с н-гептаном, при котором эта смесь эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытаний.

За эталон принято соединение 2,2,4-триметилпентан (изооктан)



Изооктан трудно окисляется даже при высоких степенях сжатия, и его детонационная стойкость условно принята за 100 единиц.

Наименее устойчив к детонации компонент н-гептан  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ . Сгорание в двигателе н-гептана даже при невысоких степенях сжатия сопровождается детонацией, поэтому его детонационная стойкость принята за 0.

При возрастании разветвленности цепи при одном и том же числе атомов углерода для изопарафинов октановое число растет.

Основным компонентом для выработки автомобильных бензинов являются бензины каталитического риформинга или каталитического крекинга, т. к. они характеризуются низким содержанием серы, в их составе практически отсутствуют олефины, поэтому они стабильны при хранении. К недостаткам бензинов каталитического риформинга относятся повышенное содержание

ароматических углеводородов, неравномерность распределения детонационной стойкости по фракциям.

Бензины каталитического крекинга характеризуются низкой массовой долей серы, октановыми числами 90–93 единицы. Содержание в них ароматических углеводородов составляет 30–40 %, олефиновых – 10–25 %. Они обладают относительно высокой химической стабильностью. По сравнению с бензинами каталитического риформинга для бензинов каталитического крекинга характерно более равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям. Поэтому в качестве базы для производства автомобильных бензинов используется смесь компонентов каталитического риформинга и каталитического крекинга.

Дизельное топливо предназначается для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники. Преимуществом их является низкий удельный расход топлива (на 25–30 % ниже, чем в карбюраторных двигателях). Они содержат в основном нормальные парафиновые углеводороды и отличаются легкой воспламеняемостью, ухудшающейся с увеличением в них числа боковых цепей.

Необходимо ограничивать содержание в реактивных и дизельных топливах ароматических углеводородов, т. к. они увеличивают нагарообразование по сравнению с другими группами углеводородов, особенно парафиновыми.

Для повышения качества топлив (и других нефтепродуктов) к ним добавляют специальные вещества – присадки.

*Присадки к топливам* – синтетические или природные соединения, добавляемые к топливам (обычно их содержание не превышает тысячные или сотые доли % по массе) для улучшения или сохранения на длительный срок их эксплуатационных свойств. Топлива содержат, как правило, несколько различных присадок, которые классифицированы по назначению.

Присадки, повышающие октановое число, улучшают сгорание бензинов.

Противонагарные присадки используются для снижения в

отработавших газах содержания токсичных продуктов неполного сгорания топлив и уменьшения количества отложений на стенках камер сгорания двигателей (например, триметилфосфат).

Противодымные присадки – используются для снижения дымности отработавших газов дизелей (соединения, содержащие барий).

Антиокислители – присадки, способствующие сохранению исходных свойств топлив при их хранении, транспортировании и применении (фенолы, амины и аминифенолы);

Деактиваторы металлов – вещества, предотвращающие каталитически ускоренное окисление топлив некоторыми металлами (Cu и ее сплавы). Например, N,N'-дисалицилиден-1,2-пропилендиамин связывает ионы металла в неактивные внутрикомплексные соединения.

Биоциды – соединения, препятствующие появлению микроорганизмов (например, CuSO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и др.), которые при высоких температурах и большой влажности могут развиваться в топливах, что приводит к загрязнению топлив и повышению их коррозионной активности.

Присадки с высокими поверхностно-активными свойствами (некоторые амины, нафтенаты металлов, аммониевые соли ряда кислот, производные янтарного и малеинового ангидридов и т. д.) уменьшают коррозионную агрессивность и повышают защитную способность топлив в присутствии воды.

Присадки, препятствующие обледенению карбюраторов, образуют защитные пленки на металлических деталях в случае эксплуатации при низких температурах. Наиболее важны антиводокристаллизующие присадки, предотвращающие выпадение кристаллов льда при резком охлаждении топлива (метил- и этилцеллозольвы).

Депрессорные присадки препятствуют сращиванию кристаллов твердых углеводородов (сополимеров этилена с винилацетатом) и таким образом понижают температуру застывания дизельных и более тяжелых (котельных) топлив.

С целью сокращения потребления нефти, а также уменьшения токсичности отработавших газов применяют альтернативные топлива. Одним из таких видов топлив является водород.

**Водородная энергетика** использует водород как носитель энергии. Она также включает: получение  $H_2$  из воды и других природных источников сырья; хранение  $H_2$  в газообразном и сжиженном состояниях или в виде искусственно полученных химических соединений, например, гидридов интерметаллических соединений; транспортирование  $H_2$  к потребителю с небольшими потерями.

Однако пока методы получения  $H_2$ , способы его хранения и транспортировки, которые рассматриваются как перспективные для водородной энергетике, находятся на стадии опытных разработок и лабораторных исследований.

Выбор  $H_2$  как энергоносителя обусловлен рядом преимуществ, главные из которых: экологическая безопасность  $H_2$ , поскольку продуктом его сгорания является вода, исключительно высокая теплота сгорания – 143,06 МДж/кг (для условного углеводородного топлива – 29,3 МДж/кг); высокая теплопроводность, а также низкая вязкость, что очень важно при его транспортировании по трубопроводам; практически неограниченные запасы сырья (содержание воды в гидросфере  $1,39 \cdot 10^{18}$  т); возможность многостороннего применения  $H_2$ . Водород может быть использован как топливо во многих химических и металлургических процессах, а также в авиации и автотранспорте как самостоятельное топливо, так и в виде добавок к моторным топливам.

### 13.3. Смазочные материалы

**Смазочные материалы** – вещества, обладающие смазочным действием, которые применяют для смазки трущихся деталей машин и приборов, а также при обработке металлов резанием и давлением, для предохранения металлических поверхностей от коррозии.

Смазочные материалы подразделяются

*по назначению* – на моторные, трансмиссионные, турбинные, компрессорные и приборные;

*по происхождению* – на нефтяные, животные, растительные и синтетические масла;

*по агрегатному состоянию* – на жидкие (смазочные масла) – смеси высокомолекулярных соединений, находящиеся в обычных условиях в жидком состоянии, получаемые введением загустителей в минеральные масла (литол, солидол, консталин, графитная смазка и др.); твердые (твердые смазки, включая твердые смазочные покрытия) – применяются в узлах трения, работающих при высоких температурах и давлениях и в агрессивных средах; газообразные – индивидуальные газы, их смеси и пары некоторых соединений (например, пары углеводородов). При высоких (более 250–300 °С) и криогенных температурах, высоких нагрузках, интенсивных ионизирующих излучениях способствуют уменьшению трения и износа поверхностей в ракетных двигателях, системах регулирования и обслуживания ядерных реакторов и др.

**Присадки к смазочным материалам** – синтетические (в основном) или природные соединения, добавляемые к смазочным материалам для улучшения или сохранения на длительный срок их эксплуатационных свойств.

По главному назначению их условно объединяют в несколько групп:

*Присадки, улучшающие смазочные свойства.* Их действие обусловлено образованием на трущихся металлических поверхностях различных по химическому составу защитных пленок (противоизносные, противозадирные и др.).

*Антиокислительные присадки* повышают стойкость смазочных материалов к окислению при высоких температурах. Действие антиокислителей обусловлено их способностью непосредственно тормозить окисление или пассивировать поверхность катализаторов, присутствующих в смазочных материалах.

*Антикоррозионные присадки* предохраняют от коррозии узлы и детали машин и механизмов из цветных металлов, особенно при повышенных температурах.

*Вязкостные, или загущающие, присадки* повышают вязкость и улучшают вязкостно-температурные свойства смазочных материалов.

*Депрессорные присадки* понижают температуру застывания смазочных материалов (на 20–30 °С) и улучшают их вязкостно-температурные, а иногда моющие и антикоррозионные свойства.

*Антипенные присадки* предотвращают вспенивание смазочных материалов благодаря снижению прочности их поверхностных пленок вследствие адсорбции на них частиц добавок.

*Антипиттинговые присадки* предотвращают или ослабляют усталостные повреждения трущихся поверхностей.

Кроме того используются адгезионные, антирадиационные, бактерицидные, красящие и другие присадки.

*Многофункциональные присадки* обладают способностью одновременно улучшать группу свойств смазочных материалов, заменяя целые композиции вводимых в них дорогих добавок.

Эксплуатационные свойства смазочных материалов зависят от их физико-химических свойств: плотности, вязкости, температуры застывания, и от их химических свойств, например, устойчивости к окислению.

### **Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ)**

СОЖ используют для снижения трения при обработке металлов, уменьшения его износа и охлаждения режущего инструмента, облегчения процесса деформирования срезаемого слоя металла, улучшения качества обрабатываемых поверхностей, удаления (смывания) металлической стружки и предотвращения коррозии вновь обработанных поверхностей.

Классифицировать СОЖ можно по агрегатному состоянию, по вязкости, по происхождению и т. д.

Обычно СОЖ подразделяют:

на жидкие нефтепродукты, содержащие маслорастворимые поверхностно-активные вещества (керосин, газойль, маловязкое индустриальное масло с добавкой в качестве ПАВ олеиновой кислоты, смесь нефтяных масел и др.). Они применяются для смазки режущего инструмента, при протягивании, сверлении и других операциях обработки металлов;

истинные или коллоидные водные растворы электролитов и органические ПАВ (растворы карбоната или нитрата Na, тринатрийфосфата с добавлением жидкого стекла, хромпика, буры, хлоридов Ca или Mg, а также растворы глицерина, триэтаноламина, смачивателей типа ОП-7 либо ОП-10 и др.). Используют при черновом обтачивании металлов, сверлении, распиливании и т. п.;

эмульсолы (3–10 %-е водные эмульсии нефтяных масел) и растворимые масла, которые образуют с водой коллоидные полупрозрачные растворы за счет солюбилизации масла и присадок мицеллами водомаслорастворимых ПАВ. Эмульсолы и растворимые масла обладают высокой смазывающей и охлаждающей способностью и используются при всех операциях обработки металлов.

Для улучшения эксплуатационных свойств в СОЖ часто вводят различные добавки. В качестве добавок могут служить:

эмульгаторы и солюбилизаторы (Na-соли синтетических жирных кислот, сульфонатов, нафтенатов);

стабилизаторы (чаще всего вода с растворенными в ней электролитами и ПАВ, а также сульфано́л, ОП-7 и т. д.);

присадки – противоизносные или противозадирные (тонкоизмельченная сера, хлор-, сера- и фосфорсодержащие соединения, бензилполисульфиды, ксантогенаты, диаллилдитиофосфаты Zn, Cd, Ca и др.), защитные (сульфонаты Na и K, олеиновая кислота), бактерицидные (этилфосфат, нафтенаты Ca и Hg, хлоралкилфенол и др.).

### 13.4. Задачи для самостоятельного решения

461. Какие преимущества имеет газообразное топливо перед твердым топливом и нефтью?

462. Опишите способы и условия получения паровоздушного и водяного газа.

463. Приведите основные стадии переработки нефти. Что является продуктами крекинга?

464. Каков фракционный состав бензинов? Как он влияет на эксплуатационные показатели двигателей?

465. Смазочный материал содержит: жир, стеарат алюминия, графит, сульфонат кальция. Определите функции каждого компонента этого состава.

466. Что является продуктами горения органического топлива? Почему водород называют топливом будущего? Что сдерживает его применение в качестве топлива в настоящее время?

467. Смесь состоит из н-гептана, триметилфосфата, сульфата меди, нонана и этанола. Определите функции каждого компонента в этой горючей смеси.

468. Назовите основные загрязнители воздуха в результате горения традиционных видов органического топлива. Напишите уравнения 2–3 реакций.

469. Опишите физические свойства, которыми должны обладать смазочные вещества.

470. Рассчитайте удельную теплоту сгорания метанола при стандартных состояниях и 298 К.

471. Рассчитайте теплоту сгорания синтез-газа, состоящего из 0,5 моля СО и 0,5 моля Н<sub>2</sub>, при стандартных состояниях и 298 К.

472. Рассчитайте теплоту сгорания 1 м<sup>3</sup> природного газа, содержащего 95 % метана при стандартных состояниях и 298 К.

473. Для применения в различных климатических районах России дизельные топлива для быстроходных дизелей вырабатываются трех марок: летнее, зимнее и арктическое. Какие физико-химические свойства и почему являются критерием отбора: окта-

новое число, фракционный состав, температура застывания, массовая доля серы, плотность?

474. Опишите химические свойства, которыми обладают смазочные масла. Что может являться катализаторами окисления масел?

475. Напишите, как нефтяные масла могут взаимодействовать с металлами.

476. Рассчитайте теплоту сгорания 20 л ацетиленов при стандартных условиях.

477. Какие вещества используют в качестве твердых смазок? Приведите примеры полимерных твердых смазок.

478. Объясните, почему в качестве твердых смазок нашли применение слоистые соединения. Объясните, почему присутствующая в смазке сера вызывает коррозию металлов.

479. Смесь состоит из изопарафинов, хлорида цинка, 2,6-дигрет-бутил-4-метилфенола, метилцеллозольва и н-декана. Определите функции каждого компонента в этой горючей смеси.

480. Перечислите требования, которые должны быть предъявлены к современным СОЖ. Зачем в них вводят добавки эмульгаторов, стабилизаторов и др.?

### Контрольные вопросы

1. Почему водород называют топливом будущего?
2. Для чего необходимо предварительно очищать сырую нефть?
3. Что собой представляет нефть? Опишите способы переработки нефти.
4. Что является продуктами переработки нефти? Где они могут быть применены?
5. Что влияет на качество топлива?
6. Функции СОЖ и их состав.
7. Что такое присадки?

## 14. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

В практической деятельности специалистов часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания, что является предметом изучения аналитической химии.

*Аналитическая химия* – это наука о методах определения химического состава вещества и его структуры.

В современной аналитической химии можно выделить *качественный анализ*, который решает вопрос о том, какие компоненты входят в состав анализируемого объекта, и *количественный анализ*, который даёт информацию о количественном содержании компонентов. При проведении качественного и количественного анализа измеряют *аналитический сигнал* – свойство анализируемого вещества, которое позволяет судить о наличии в нём тех или иных компонентов. Это может быть сила тока, ЭДС системы, интенсивность излучения, цвет и т. д.

Классификацию видов анализа можно проводить по различным признакам. Например, в зависимости от количества анализируемого вещества, объема растворов, используемых для анализа, а также от применения техники выполнения эксперимента методы анализа делят на макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализы.

Полумикроанализ имеет ряд преимуществ: экономятся время и реагенты, повышается надежность результатов анализа благодаря использованию более специфических и высокочувствительных реагентов, уменьшается расход реактивов и материалов.

### 14.1. Качественный анализ

Задачей *качественного анализа* является определение химических элементов, ионов, атомов, молекул и т. д. в анализируемом веществе (объекте).

Качественный анализ можно проводить как химическими, так и инструментальными (физическими и физико-химическими) методами.

Анализ исследуемого вещества в качественном химическом анализе можно проводить «мокрым» и «сухим» путем. В первом случае анализ осуществляют в растворах путем добавления соответствующих реактивов. Во втором случае определение состава вещества основано на его способности окрашивать в характерный цвет бесцветное пламя горелки или давать окрашенные «перлы» при сплавлении с бурой. Открытие отдельных ионов в полумикроанализе производится в основном «мокрым путем».

Для открытия ионов в растворах применяют различные характерные реакции, которые сопровождаются внешними эффектами – возникновением *аналитического сигнала*, например, изменением цвета раствора, выпадением или растворением осадка, выделением газа.

Вещества, с помощью которых открывают ионы, называются *реагентами* на соответствующие ионы, а происходящие при этом химические превращения – *аналитическими реакциями*.

Применяемые в качественном анализе реакции должны протекать быстро, отличаться высокой чувствительностью и по возможности являться необратимыми.

*Чувствительность* реакций определяет возможность обнаружения вещества в растворе. Она характеризуется *пределом обнаружения (открываемым минимумом)*, *предельной концентрацией*, *предельным разбавлением* и *минимальным объемом предельно разбавленного раствора*.

*Предел обнаружения* – это минимальное количество компонента, которое может быть открыто с помощью данной аналитической реакции. Предел обнаружения выражают в микрограммах (мкг), обозначают  $\gamma$  ( $1\gamma = 0.001 \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г}$ ).

*Предельная концентрация* – это наименьшая концентрация ( $C_{\min}$ ), при которой определяемое вещество может быть обна-

ружено в растворе данной аналитической реакцией с вполне определенной вероятностью ( $P$ ), обычно равной единице. *Предельную концентрацию* обозначают  $C_{\min, P}$  и выражают в г/мл.

*Предельное разбавление* ( $V_{\lim}$ ) – максимальный объём раствора, в котором может быть обнаружен 1 г данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$C_{\min} = \frac{1}{V_{\lim}}. \quad (14.1.1)$$

*Минимальный объём предельно разбавленного раствора* ( $V_{\min}$ ) – наименьший объём раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл.

Таким образом, получается, что

$$C_{\min} = \frac{\gamma}{V_{\min} \cdot 10^6} \Rightarrow \gamma = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{V_{\lim}}. \quad (14.1.2)$$

В качественном анализе применяются только такие реакции, предел обнаружения (открываемый минимум) которых не превышает 50 мкг.

По числу компонентов, взаимодействующих в данных условиях с применяемым реагентом и дающих аналитический сигнал, реакции и реагенты делятся на групповые, избирательные и специфические.

**Групповыми** называются реакции, когда с реагентом в данных условиях взаимодействует и дает аналитический сигнал целая группа ионов, реагент называется *групповым*. Например,  $S^{2-}$  при  $pH = 5$  осаждает  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+, 4+}$  и др. Следовательно,  $S^{2-}$  – групповой реагент, а осаждение сульфидов – групповая реакция. Групповые реакции в основном используют для разделения целых групп ионов.

В лабораторном практикуме для проведения систематического анализа катионов наиболее часто используется метод, основанный на разделении катионов по кислотно-основному принципу (табл. 14.1.1).

Таблица 14.1.1

**Кислотно-основная классификация катионов**

№ группы	Название	Катионы	Групповой реагент
I	Растворимая	$Na^+$ , $K^+$ , $NH_4^+$	нет
II	Хлоридная	$Ag^+$ , $Pb^{2+}$ , $Hg_2^{2+}$	2н HCl осаждает соответствующие хлориды
III	Сульфатная	$Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$	2н $H_2SO_4$ осаждает соответствующие сульфаты
IV	Амфотерная	$Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sn^{4+}$ , $As^{3+}$ , $As^{5+}$	NaOH образует растворимые в избытке реагента гидроксиды
V	Гидроксидная	$Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Bi^{3+}$ , $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$	2н NaOH осаждает соответствующие гидроксиды
VI	Аммиачная	$Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$	2н $NH_4OH$ образует гидроксиды, растворимые в избытке реагента с образованием аммиакатов

**Избирательными** (селективными) называются реакции, когда с реагентом в данных условиях взаимодействует и дает аналитический сигнал ограниченное число компонентов. Такой реагент называется *избирательным*. Например, магниевая смесь (аммиачный раствор  $MgCl_2$  и  $NH_4Cl$ ) образует белый мелкокристаллический осадок с двумя ионами  $PO_4^{3-}$  и  $AsO_4^{3-}$ . Избирательные реакции используют как для разделения, так и для обнаружения ионов.

**Специфическими** называются реакции, когда с реагентом в данных условиях взаимодействует и дает аналитический сигнал один компонент. Реагент называется **специфическим**. Такие реакции очень удобны для обнаружения ионов, но число их ограничено. Некоторые специфические реагенты для идентификации катионов представлены в табл. 14.1.2.

Таблица 14.1.2

**Некоторые реагенты для идентификации катионов**

Реагент	Формула	Катион	Аналитический сигнал
Гексагидроксо-стибиат калия	$K[Sb(OH)_6]$	$Na^+$	Белый осадок
Реактив Несслера	$K_2[HgI_4] + KOH$	$NH_4^+$	Кирпично-красный осадок
Хромат калия	$K_2CrO_4$	$Ag^+$	Кирпично-красный осадок
Иодид калия	KI	$Pb^{2+}$	Жёлтый осадок
Дихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	$Ca^{2+}$	Оранжевый осадок
Ализарин	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$	$Al^{3+}$	Ярко-красный осадок
Гексацианоферрат (II) калия	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Fe^{3+}$	Тёмно-синий осадок
		$Cu^{2+}$	Красно-бурый осадок
Роданид калия	KCNS	$Fe^{3+}$	Кроваво-красный осадок
Гексацианоферрат (III) калия	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe^{2+}$	Тёмно-синий осадок

Большое значение имеют условия проведения аналитических реакций. При изменении условий (рН раствора, введение маскирующего агента, температура и т. д.) групповые реакции

могут стать избирательными, а избирательные – специфическими или наоборот. Так,  $S^{2-}$  – групповой реагент, но после введения в раствор  $CN^-$  большинство ионов металлов связываются в прочные комплексы и  $S^{2-}$  осаждает только  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ .  $CN^-$  – маскирующий агент, реакция стала избирательной.

В отличие от катионов почти все анионы можно открыть дробным методом в отдельной порции исследуемого раствора в присутствии других анионов. Поэтому последовательность обнаружения отдельных анионов не имеет принципиального значения, хотя целесообразно все же сначала обнаружить менее стойкие анионы, а также те анионы, которые в большей мере мешают обнаружению других ионов.

**14.2. Количественный анализ**

Задачей *количественного анализа* является определение количественного содержания компонентов в объекте.

При количественном анализе измеряют различные химические, физические и физико-химические параметры анализируемого образца, которые зависят от его состава или содержания того или иного компонента.

В соответствии с этим все методы количественного анализа можно разделить на *химические и инструментальные (физические и физико-химические)*.

*Химические методы* анализа включают *гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы*.

**Гравиметрические методы** основаны на измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы в виде соединения с точно известным составом.

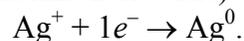
Обычно выделение компонента проводят путем осаждения, иногда – в виде летучего соединения (методы отгонки).

Сущность методов осаждения заключается в том, что определяемый компонент раствора вступает в химическую реак-

цию с прибавляемым реагентом-осадителем, образуя малорастворимый продукт – осадок, который отделяют, промывают, высушивают и взвешивают на аналитических весах.

Сущность методов отгонки заключается в том, что определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод).

Менее трудоёмким является электрогравиметрический метод, при котором определяемый металл, например, серебро, осаждают на катоде (платиновой сетке):



По разности массы катода до и после электролиза определяют массу металла в анализируемом растворе. Однако этот метод можно использовать только для анализа металлов, на которых не выделяется водород (медь, серебро, ртуть).

**Титриметрические методы** заключаются в точном измерении объемов растворов реагирующих веществ. В титриметрическом анализе измеряют объемы двух взаимодействующих растворов и по известной концентрации одного из них определяют неизвестную концентрацию другого.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ( $n_1 = n_2$ ). Так как

$$n = C \cdot V, \quad (14.2.1)$$

где  $C$  – молярная концентрация эквивалента, а  $V$  – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$C_1 V_1 = C_2 V_2. \quad (14.2.2)$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (например,  $C_2$ ), если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества.

Зная молекулярную массу эквивалента  $M$ , находят массу вещества:

$$m_2 = C_2 M_2. \quad (14.2.3)$$

Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют точкой стехиометричности, или *точкой эквивалентности* (т. э.), раствор с известной концентрацией вещества (его называют *титрантом*) постепенно, небольшими порциями добавляют к раствору определяемого вещества. Этот процесс называют *титрованием*.

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета *индикатора* или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка называется *конечной точкой титрования* (к. т. т.) и в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

*Индикатор* – это вещество, которое в области т. э. изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой аналитический сигнал.

По классификации, основанной на природе аналитической реакции, лежащей в её основе, различают: кислотно-основное титрование (связано с переносом протона); осадительное титрование (связано с образованием малорастворимых соединений); комплексонометрическое титрование (связано с образованием координационных соединений); окислительно-восстановительное титрование (связано с переносом электронов).

В основе *кислотно-основного титрования* лежит реакция нейтрализации



поэтому метод кислотно-основного титрования также называют методом нейтрализации.

Например, данный метод позволяет определить концентрацию кислоты титрованием раствором щелочи и наоборот. В процессе титрования изменяется рН раствора, поэтому т. э. (точка эквивалентности) устанавливается при помощи кислотно-основных индикаторов, изменяющих окраску в определённом интервале рН; к. т. т. (конечную точку титрования) получают с помощью рН-метра.

Зависимость изменения рН титруемого раствора от объёма прибавленного титранта представляют в виде *кривых титрования*.

**Кривая титрования** – это зависимость измеряемого параметра системы (рН, концентрации, потенциала) от объёма титранта.

Метод кислотно-основного титрования наряду с комплексометрическим применяют для определения такого технологического параметра воды, как жёсткость.

*Определение жесткости воды*

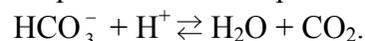
Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в ммоль/дм<sup>3</sup>. Суммарное содержание в водном растворе солей кальция и магния составляет общую жёсткость, которая делится на *карбонатную*, или *устраняемую*, жесткость и *постоянную*. Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов, при кипячении они разлагаются:



и жесткость воды уменьшается. Поэтому карбонатную жесткость называют *устраняемой*.

Постоянная жесткость вызывается наличием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния и при кипячении не уменьшается.

Карбонатную жесткость воды можно определить методом кислотно-основного титрования хлороводородной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого:



В точке эквивалентности желтая окраска индикатора переходит в бледно-розовую. Расчет производится по уравнению (4.4.2.2):

$$C_{\text{H HCO}_3^-} \cdot V_1 = C_{\text{H HCl}} \cdot V_2,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объёмы анализируемого и титрованного растворов;

$C_{\text{H HCl}}$  – молярная концентрация эквивалентов вещества HCl в титрованном растворе,  $C_{\text{H HCO}_3^-}$  – определяемая молярная концентрация эквивалентов ионов  $\text{HCO}_3^-$  в анализируемом растворе.

### 14.3. Инструментальные методы анализа

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Так как физические свойства веществ измеряются с помощью различных приборов – «инструментов», то эти методы анализа называют также инструментальными методами.

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико – оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие:

*оптические методы*, основанные на измерении оптических свойств веществ;

*электрохимические методы*, основанные на измерении электрохимических свойств системы;

*хроматографические методы*, основанные на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.

Среди указанных групп наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа **оптических методов анализа**.

*Эмиссионный спектральный анализ*. В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда. Метод даёт возможности определять микро- и ультрамикроколичества вещества, анализировать за короткое время несколько элементов.

*Пламенная фотометрия* является разновидностью эмиссионного анализа. Она основана на использовании газового пламени в качестве источника энергетического возбуждения

излучения. Метод в основном используют для анализа щелочных и щелочноземельных металлов.

*Абсорбционно-спектральный анализ* основан на изучении спектров поглощения лучей анализируемыми веществами. При прохождении через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения лучей судят о природе и концентрации вещества.

*Атомно-абсорбционный анализ.* В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

*Нефелометрический анализ.* Основан на отражении света твердыми частицами, взвешенными в растворе. Анализ проводится с помощью приборов нефелометров.

*Люминесцентный анализ* – это совокупность оптических методов анализа, основанных на люминесценции (свечении вещества, возникающем при его возбуждении различными источниками энергии). По способу (источнику) возбуждения различают: *рентгенолюминесценцию* – свечение вещества под воздействием рентгеновских лучей; *хемилюминесценцию* – свечение вещества за счет энергии химической реакции.

В аналитической практике из всех видов люминесценции наибольшее распространение получила флуоресценция, возникающая под действием излучения в УФ и видимой области спектра. Большим достоинством рентгенофлуоресцентного метода является возможность анализа образца без его разрушения, что особенно ценно при анализе уникальных изделий.

*Электрохимические методы анализа* основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом может служить любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и т. д.), который связан с концентрацией анализируемого раствора функциональной зависимостью и поддающийся измерению.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы.

В *прямых методах* используется зависимость силы тока (потенциала и т. д.) от концентрации определяемого компонента. В *косвенных методах* силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения т. к. т. определяемого компонента подходящим титрантом, т. е. используется зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

К наиболее распространенным электрохимическим методам анализа относятся потенциометрический, вольтамперометрический и кондуктометрический.

*Потенциометрический метод* основан на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности ионов, а в разбавленных растворах – от концентрации ионов.

Для измерений составляется гальванический элемент из двух электродов: электрода сравнения (электродный потенциал которого известен) и индикаторного электрода, на котором происходит главный процесс – обмен ионами и возникает электродный потенциал, который измеряют путем сравнения. Затем по уравнению Нернста находят количество определяемого компонента.

*Потенциометрическое титрование* основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный.

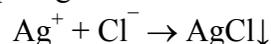
*Вольтамперометрический метод анализа* основан на изучении поляризационных или *вольтамперных кривых* (кривых зависимости силы тока от напряжения), которые получают, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока. Электролиз следует проводить с использованием легкополяризуемого электрода с небольшой поверхностью, на котором про-

исходит электровосстановление или электроокисление вещества.

*Амперометрическое титрование* (потенциометрическое поляризационное титрование) – разновидность вольтамперометрического метода (наряду с полярографией). Оно основано на измерении величины тока между электродами электрохимической ячейки, к которым приложено некоторое напряжение, соответствующее величине предельного тока. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах «сила тока – объём титранта» и графически находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно используют вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды.

#### 14.4. Примеры решения задач

**Пример 1.** При открытии катионов серебра  $\text{Ag}^+$  реакцией с хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$  в водном растворе по образованию белого осадка хлорида серебра  $\text{AgCl}$



предел обнаружения катионов серебра равен 0,1 мкг, предельное разбавление  $V_{\text{lim}} = 1 \cdot 10^4$  мл/г. Определите предельную концентрацию  $C_{\text{lim}}$  и минимальный объём  $V_{\text{min}}$  предельно разбавленного раствора.

**Решение.** Найдем предельную концентрацию  $C_{\text{min}}$ :

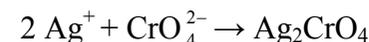
$$C_{\text{min}} = \frac{1}{V_{\text{lim}}} = \frac{1}{1 \cdot 10^4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Рассчитаем минимальный объём предельно разбавленного раствора:

$$V_{\text{min}} = \frac{\gamma}{C_{\text{min}} \cdot 10^6} = \frac{0,1}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^6} = 0,001 \text{ мл.}$$

Таким образом, предельная концентрация предельно разбавленного раствора  $C_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-4}$  г/мл и минимальный объём  $V_{\text{min}} = 0,001$  мл.

**Пример 2.** Катионы серебра  $\text{Ag}^+$  можно открыть реакцией с хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  по образованию красного осадка хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



при  $V_{\text{min}} = 0,02$  мл в водном растворе нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  с молярной концентрацией  $C(\text{AgNO}_3) = 0,0004$  моль/л. Определите предел обнаружения  $\gamma$  и предельное разбавление  $V_{\text{lim}}$  для катиона  $\text{Ag}^+$ .

**Решение.** Найдем вначале предельную концентрацию катионов серебра, учитывая, что в условии задачи дана концентрация нитрата серебра, выраженная в моль/л:

$$C_{\text{min}} = \frac{C(\text{AgNO}_3)M(\text{Ag}^+)}{10^3} = \frac{0,0004 \cdot 107,868}{10^3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл,}$$

где  $M(\text{Ag}^+)$  – атомная масса серебра.

Зная  $C_{\text{min}}$ , можно рассчитать  $\gamma$ ,  $V_{\text{lim}}$ :

$$\gamma = C_{\text{min}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ мкг,}$$

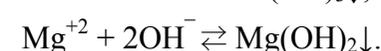
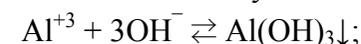
$$V_{\text{lim}} = \frac{1}{C_{\text{min}}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ мл/г.}$$

Таким образом, предел обнаружения для катиона  $\text{Ag}^+$   $\gamma = 0,8$  мкг, а предельное разбавление  $V_{\text{lim}} = 2,5 \cdot 10^4$  мл/г.

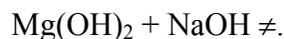
#### Пример 3

Разделить с помощью группового реагента катионы  $\text{Al}^{+3}$  и  $\text{Mg}^{+2}$ .

**Решение.**  $\text{Al}^{+3}$  относится к катионам IV группы, а  $\text{Mg}^{+2}$  – V группы. Групповым реагентом на катионы IV и V групп является гидроксид натрия. В качестве аналитического сигнала наблюдается выпадение в осадок соответствующих гидроксидов:



Однако при добавлении избытка реагента  $\text{Al}(\text{OH})_3$  растворяется с образованием комплексного соединения, а  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – нет:



Таким образом, при разделении катион  $\text{Al}^{+3}$  будет находиться в фильтрате, а катион  $\text{Mg}^{+2}$  – в осадке.

#### Пример 4

Какой объем раствора  $\text{AgNO}_3$  с массовой долей 2 % потребуется для осаждения хлорида из навески  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 0,4382 г?

**Решение.** Массу  $\text{AgNO}_3$  вычисляем на основании закона эквивалентов.

$$m(\text{AgNO}_3) = m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \frac{M(\text{AgNO}_3)}{M(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}.$$

Подставляя числовые значения, получаем

$$m(\text{AgNO}_3) = 0,4382 \frac{169,873}{110,99} = 0,67 \text{ г.}$$

Плотность 2 %-го раствора  $\text{AgNO}_3$  близка к единице, поэтому можно записать пропорцию:

в 100 г (мл) раствора содержится 2 г  $\text{AgNO}_3$   
в  $V_x$  (мл) раствора содержится 0,67 г  $\text{AgNO}_3$

$$V_x = \frac{0,67 \cdot 100}{2} \approx 34 \text{ мл.}$$

Таким образом, для осаждения хлорида потребуется объем раствора  $\text{AgNO}_3$ , равный  $V_x \approx 34$  мл.

**Пример 5.** Рассчитайте молярную массу эквивалента тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в реакции с  $\text{HCl}$  по схеме



**Решение.** Из уравнения реакции следует, что фактор эквивалентности тетрабората натрия равен

$$f = 1/z = \frac{1}{2}.$$

Следовательно, молярная масса эквивалента тетрабората натрия в данном случае равна

$$\begin{aligned} M_{\text{э}}(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) &= M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)/2 = 201,219 / 2 = \\ &= 100,610 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

**Пример 6.** Сколько мл 0,035 н раствора гидроксида натрия необходимо для нейтрализации 40 мл 0,2 н раствора соляной кислоты?

**Решение.** Так как вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, можно применить формулу

$$C_{\text{н,к}} \cdot V_{\text{к}} = C_{\text{н,щ}} \cdot V_{\text{щ}},$$

где  $C_{\text{н,к}}$ ,  $C_{\text{н,щ}}$  – молярные концентрации эквивалента кислоты и щелочи соответственно,  $V_{\text{к}}$ ,  $V_{\text{щ}}$  – их объемы.

Определяем объем  $\text{NaOH}$ :

$$V_{\text{щ}} = \frac{C_{\text{н,к}} \cdot V_{\text{к}}}{C_{\text{н,щ}}} = \frac{0,2 \cdot 40}{0,035} = 228,6 \text{ мл.}$$

Таким образом, для нейтрализации 40 мл 0,2 н раствора соляной кислоты потребуется объем щелочи равный  $V_{\text{щ}} = 228,6$  мл.

**Пример 7.** Определить титр гидроксида натрия по уксусной кислоте, если концентрация рабочего раствора ( $\text{NaOH}$ ) равна 0,01 н.

**Решение.** Находим титр  $\text{NaOH}$  по  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

$$T_{\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} = 0,0006 \text{ г/мл.}$$

Таким образом, титр гидроксида натрия по уксусной кислоте равен  $T_{\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0006$  г/мл.

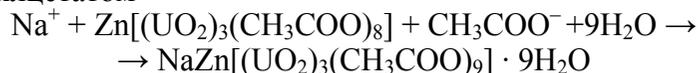
### 14.5. Задачи для самостоятельного решения

**481.** Вычислите предел обнаружения вещества, если предельная концентрация составляет  $10^{-7}$  моль/л, а объем раствора – 20 мл?

*Ответ:* 2 мкг.

**482.** Предел обнаружения катионов натрия в водном растворе микрокристаллоскопической реакцией с комплексным

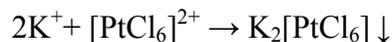
октаацетатотриуранилатом цинка  $Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$  – цинкуранилцетатом



равен  $\gamma = 0,125$  мкг при  $V_{\min} = 0,05$  мл. Определите предельное разбавление  $V_{\lim}$  для данной реакции.

*Ответ:*  $4 \cdot 10^5$  мл/г.

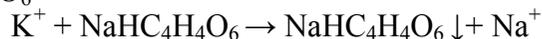
**483.** Предельное разбавление для реакции обнаружения катионов калия  $K^+$  с помощью гексахлороплатинат-ионов  $[PtCl_6]^{2-}$  по образованию желтого осадка гексахлороплатината калия  $K_2[PtCl_6]$



равно  $1 \cdot 10^4$  мл/г. Определите предел обнаружения  $\gamma$  катионов калия, если минимальный объем предельно разбавленного раствора равен  $V_{\min} = 0,05$  мл.

*Ответ:* 5 мкг.

**484.** Предельная концентрация катионов калия  $K^+$  при открытии их реакцией с гидротартратом натрия  $NaHC_4H_4O_6$  по образованию белого кристаллического осадка гидротартрата калия  $KHC_4H_4O_6$



равна  $C_{\min} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  г/мл. Определите наименьшую молярную концентрацию водного раствора хлорида калия, в котором катионы калия могут быть обнаружены данной реакцией.

*Ответ:* 0,031 моль/л.

**485.** Предельная концентрация катионов меди  $Cu^{2+}$  при реакции их обнаружения с органическим реагентом – купроном ( $\alpha$ -бензоинноксимом) составляет  $C_{\min} = 2,0 \cdot 10^{-6}$  г/мл, а минимальный объем предельно разбавленного раствора равен 0,05 мл. Определите предел обнаружения  $\gamma$  катионов меди (II) и их молярную концентрацию в данном растворе.

*Ответ:* 0,1 мкг;  $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**486.** При определении микропримесей ионов алюминия  $Al^{3+}$  в водных растворах высокочувствительным экстракционно-фотометрическим методом с использованием реакции ионов  $Al^{3+}$  с органическим реагентом – купфероном минимальная

концентрация ионов алюминия составляет 0,4 мкг/мл. Рассчитайте  $C_{\min}$  и  $V_{\lim}$  для ионов алюминия.

*Ответ:*  $4 \cdot 10^{-7}$  г/мл;  $2,5 \cdot 10^6$  мл/г.

**487.** При определении микропримесей ионов никеля  $Ni^{2+}$  в водных растворах экстракционно-фотометрическим методом с применением реакции ионов  $Ni^{2+}$  с органическим реагентом – салицилальдоксимом предельное разбавление раствора  $Ni^{2+}$  равно  $V_{\lim} = 6,25 \cdot 10^6$  мл/г. Определите  $C_{\min}$  и молярную концентрацию  $C(Ni^{2+})$  предельно разбавленного раствора.

*Ответ:*  $1,6 \cdot 10^{-7}$  г/мл;  $2,7 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

**488.** Разделите с помощью группового реагента катионы  $Zn^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**489.** С помощью групповых реагентов докажите наличие в растворе ионов  $Ag^+$  и  $Mg^{+2}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**490.** При помощи аналитических реакций определите присутствие в растворе ионов  $Na^+$  и  $Cu^{+2}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**491.** С помощью частных аналитических реакций докажите наличие в растворе катионов  $Fe^{+3}$  и  $Al^{+3}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**492.** С помощью аналитических реакций с групповыми реагентами докажите присутствие в растворе ионов  $Ni^{+2}$  и  $Ag^+$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**493.** Используя аналитические реакции с групповыми реагентами, разделите в растворе катионы  $Pb^{+2}$  и  $Co^{+2}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**494.** Сколько мл 0,01 н раствора гидроксида натрия необходимо для нейтрализации 100 мл 0,05 н раствора соляной кислоты?

*Ответ:* 500 мл.

**495.** Сколько мл 0,05 н раствора соляной кислоты необходимо для нейтрализации 50 мл 0,10 н раствора гидроксида калия?

*Ответ:* 100 мл.

**496.** Сколько мл 0,10 н раствора гидроксида калия необходимо для нейтрализации 10 мл 0,25 н раствора соляной кислоты?

*Ответ:* 25 мл.

**497.** Сколько мл 0,02 н раствора серной кислоты необходимо для нейтрализации 30 мл 0,01 н раствора гидроксида калия?

*Ответ:* 15 мл.

**498.** Сколько мл 0,5 н раствора гидроксида натрия необходимо для нейтрализации 80 мл 0,1 н раствора соляной кислоты?

*Ответ:* 16 мл.

**499.** Определить титр гидроксида натрия по соляной кислоте, если концентрация рабочего раствора (NaOH) равна 0,05 н.

*Ответ:* 0,003 г/мл.

**500.** Определить титр соляной кислоты по гидроксиду натрия, если концентрация рабочего раствора (HCl) равна 0,03 н.

*Ответ:* 0,0012 г/мл.

**501.** Определить титр гидроксида натрия по фосфорной кислоте, если концентрация рабочего раствора (NaOH) равна 0,01 н.

*Ответ:* 0,00033 г/мл.

**502.** Определить титр гидроксида калия по серной кислоте, если концентрация рабочего раствора (KOH) равна 0,20 н.

*Ответ:* 0,0098 г/мл.

**503.** Определить титр гидроксида лития по уксусной кислоте, если концентрация рабочего раствора (LiOH) равна 0,05 н.

*Ответ:* 0,003 г/мл.

**504.** Какую массу пирита, содержащего около 30 % серы, нужно взять для анализа, чтобы получить 0,3 г осадка BaSO<sub>4</sub>?

*Ответ:* 0,14 г.

**505.** Какую массу вещества, содержащего 50 % железа, нужно взять для анализа, чтобы масса прокаленного осадка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была 0,1 г?

*Ответ:* 0,14 г.

**506.** Какую массу Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> следует взять для получения 0,2 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

*Ответ:* 0,19 г.

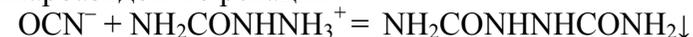
**507.** Рассчитать массу фосфорита, содержащего 20 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, необходимую для получения 0,3 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>?

*Ответ:* 0,96 г.

**508.** Какую массу цемента, содержащего около 30 % MgO, следует взять, чтобы получить 0,3 г осадка оксихинолината магния Mg(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>2</sub>?

*Ответ:* 0,13 г.

**509.** Какую массу гербицида, содержащего около 7 % KOCN, следует взять для анализа, чтобы после осаждения цианата семикарбазидом по реакции



получить 0,25 г осадка (NH<sub>2</sub>CONH)<sub>2</sub>?

*Ответ:* 2,5 г.

**510.** Рассчитайте молярную массу эквивалента серной кислоты при реакции с гидроксидом натрия, гидроксидом бария, гидроксидом алюминия.

*Ответ:* 49,04; 98,08; 147,12 г/моль.

**511.** Рассчитайте молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в реакциях с гидроксидом натрия с образованием NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

*Ответ:* 97,995; 48,998; 32,665 г/моль.

**512.** Рассчитайте молярную массу эквивалента H<sub>2</sub>S в реакциях с NaOH с образованием NaHS и Na<sub>2</sub>S.

*Ответ:* 34,04; 17,04 г/моль.

**513.** Какой объем раствора HCl (в мл) с молярной концентрацией C<sub>1</sub>(HCl) = 10,97 моль/л необходимо взять для получения 100 мл раствора с молярной концентрацией C<sub>2</sub>(HCl) = 0,1 моль/л?

*Ответ:* 0,91 мл.

**514.** Каково происхождение аналитического сигнала в электрохимических методах анализа?

**515.** Что такое кривая титрования? В каких координатах строятся кривые титрования? Какова роль кривых титрования?

**516.** Объясните происхождение спектров испускания (эмиссионных) и спектров поглощения (абсорбционных) атомов и молекул с позиций квантовой теории.

**517.** Что такое люминесценция? Как можно классифицировать виды люминесценции: а) по способу (источнику) возбуждения, б) по механизму возникновения свечения?

**518.** Какие элементы можно определять пламенным эмиссионным методом с высокой чувствительностью? Почему галогены и инертные газы нельзя определять пламенным эмиссионным спектроскопическим методом?

**519.** Что такое мембранный (ионселективный) электрод? Как этот электрод устроен?

**520.** Какие индикаторные электроды используют в прямой потенциометрии?

### Контрольные вопросы

1. Что изучает аналитическая химия?
2. Дайте понятие реагента, аналитического сигнала, аналитической реакции.
3. Какие методы в зависимости от количества анализируемого вещества используют для анализа?
4. Что такое чувствительность аналитической реакции и как ее выражают?
5. Как классифицируют аналитическую реакцию по числу компонентов, взаимодействующих в данных условиях с применяемым реагентом?
6. Какие методы обнаружения ионов вы знаете?
7. Что лежит в основе классификации катионов по кислотно-щелочному методу?
8. Дать классификацию методов количественного анализа.
9. В чём суть гравиметрических методов анализа?
10. В чём суть титриметрических методов анализа?
11. Что такое титрование, скачок титрования, точка эквивалентности, точка конца титрования?
12. Классифицировать методы титрования по природе аналитической реакции, лежащей в её основе.
13. Что называется жесткостью воды? Какие виды жесткости вам известны?
14. Перечислить наиболее распространённые инструментальные методы анализа.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### Основная литература

1. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
2. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие / Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.Н. Камышова и [др.]; под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высш. шк.: 2008. – 256 с.
3. Шиманович, И.Л. Химия: методические указания, программа, решение типовых задач, программированные вопросы для самопроверки и контрольные задания для студентов-заочников инженерно-технических специальностей вузов / И.Л. Шиманович. – 2003. – 128 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – М.: Интеграл-Пресс, 2006. – 240 с.
5. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2002. – 558 с.
6. Пресс, И.А. Химия. Превращение вещества: учеб. пособие / И.А. Пресс. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 219 с.

### Дополнительная литература

1. Пресс, И.А. Химия. Превращение вещества: учеб. пособие / И.А. Пресс. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 219 с.
2. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М.: Стройиздат. – 1977. – 220 с.
3. Физическая химия / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / Н.С. Ахметов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 640 с.

5. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии: учеб. пособие для студентов нехимич. вузов / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – 2-е изд., испр. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1986. – 286 с.

6. Коровин, Н.В. Общая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по технич. направл. и специальностям / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 1998. – 559 с.

7. Коровин, Н.В. Лабораторные работы по химии: учеб. пособие для технич. направл. и спец. вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г.Рыжова ; под. ред. Н.В. Коровина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1998. – 256 с.

Перечень задач для выполнения контрольных работ

№ варианта	Номера задач									
1	321	341	361	381	401	421	441	461	481	501
2	322	342	362	382	402	422	442	462	482	502
3	323	343	363	383	403	423	443	463	483	503
4	324	344	364	384	404	424	444	464	484	504
5	325	345	365	385	405	425	445	465	485	505
6	326	346	366	386	406	426	446	466	486	506
7	327	347	367	387	407	427	447	467	487	507
8	328	348	368	388	408	428	448	468	488	508
9	329	349	369	389	409	429	449	469	489	509
10	330	350	370	390	410	430	450	470	490	510
11	331	351	371	391	411	431	451	471	491	511
12	332	352	372	392	412	432	452	472	492	512
13	333	353	373	393	413	433	453	473	493	513
14	334	354	374	394	414	434	454	474	494	514
15	335	355	375	395	415	435	455	475	495	515
16	336	356	376	396	416	436	456	476	496	516
17	337	357	377	397	417	437	457	477	497	517
18	338	358	378	398	418	438	458	478	498	518
19	339	359	379	399	419	439	459	479	499	519
20	340	360	380	400	420	440	460	480	500	520

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Стандартные электродные потенциалы металлов

Металл	$E^0_{M^{n+}/M}$	Металл	$E^0_{M^{n+}/M}$
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Ga <sup>3+</sup> /Ga	-0,560
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,925	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,441
K <sup>+</sup> /K	-2,924	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,404
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	In <sup>3+</sup> /In	-0,338
Ra <sup>2+</sup> /Ra	-2,916	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,905	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,234
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,888	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,141
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,864	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126
Na <sup>+</sup> /Na	-2,771	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	± 0,000
Ac <sup>3+</sup> /Ac	-2,600	Sb <sup>III</sup> /Sb	+0,240
La <sup>3+</sup> /La	-2,522	Re <sup>III</sup> /Re	+0,300
Y <sup>3+</sup> /Y	-2,372	Bi <sup>III</sup> /Bi	+0,317
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,370	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,338
Sc <sup>3+</sup> /Sc	-2,077	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	+0,796
Be <sup>2+</sup> /Be	-1,847	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,799
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,700	Rh <sup>3+</sup> /Rh	+0,800
Ti <sup>3+</sup> /Ti	-1,208	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+0,915
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,192	Pt <sup>II</sup> /Pt	+0,963
Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,852	Au <sup>+</sup> /Au	+1,691
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763		

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Алкены ациклического ряда C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>

Углеводород	Формула изомера	Название изомера
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	этен (этилен)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	пропен
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	бутен-1
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	цис-бутен-2
	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	транс-бутен-2
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-пропен (изобутен)
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	пентен-1
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	пентен-2

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Алкины ряда ацетилена C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>

Углеводород	Формула изомера	Название изомера
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH≡CH	этин (ацетилен)
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> -CH≡CH	пропин
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH≡CH	бутин-1
	CH <sub>3</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>	бутин-2
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH≡CH	пентин-1
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>	пентин-2
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡CH	гексин-1
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>	гексин-2
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	гексин-3
	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C≡CH	3,3-диметилбутин-1

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

## Наиболее важные промышленные полимеры

Мономер	Полимер	Применение
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Получение технических изделий, изготавливаемых экструзией, выдавливанием и литьем под давлением, используемых в фурнитуре мебели, для покрытий бумаги и др. целей
Пропилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$   $\text{CH}_3$	Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   $\text{CH}_3$	Для электроизоляции, химически стойкого волокна, труб, шлангов, деталей приборов
Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Политетрафторэтилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	Химически стойкие изделия, антипригарные покрытия, изоляция
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$	Линолеум, кожа, плащи, футеровка труб и сосудов, изоляция электропроводов
Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Полиметилметакрилат $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$   $\text{COOCH}_3$	Листы прочного и легкого стекла; фильтры для оптических приборов
Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{CN})$	Полиакрилонитрил $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$	Синтетическое волокно (трикотаж, технические ткани)
Стирол $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	Электроизоляция и теплоизоляция; оптоволокно, промышленные товары (пуговицы, гребни)
Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3)$	Поливинилацетат $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   $\text{OCOCH}_3$	Дисперсии поливинилацетата применяют для изготовления красок и лаков для окраски бетона, кирпича, дерева и других материалов. Клеи для мебельной промышленности

## Наиболее важные промышленные полимеры

Мономер	Полимер	Применение
Фенол (фенол, крезолы, ксиленолы, двухатомные и трехатомные фенолы) с альдегидами (формальдегид, уксусный альдегид, фурфурол)	Фенопласт	В производстве фанеры, бумажных слоистых пластиков, пластмасс, прессмасс; клеи, лаки, эмали, герметики и др.
Соединения, содержащие эпоксидные группы, амины, фенолы, спирты и др. $-(\text{HC}-\text{CH})-$   $\text{O}$	Эпоксидные смолы	Клеи для склеивания стекла, керамики, древесины, металлов, бетона, пластмасс и т. д.; электроизоляция при высоких температурах; в качестве универсальных связующих для различных материалов; лакокрасочные покрытия; пенопласты
1) алкилхлорсиланы $\text{RSiCl}_3, \text{R}_2\text{SiCl}_2, \text{R}_3\text{SiCl}$ 2) эфиры ортокремниевой кислоты $\text{RSi}(\text{OR})_3, \text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2, \text{R}_3\text{Si}(\text{OR})$	Полисилоксан	Электроизоляция при высоких температурах; смазки, гидрофобизирующие жидкости, лаки, клеи, каучуки, терморезистивные смолы, эмали, слоистые пластики и т. д.
Изопрен, бутадиен, стирол, акрилонитрил и др.	Синтетические каучуки	Камеры и шины для автомобилей и самолетов, резиновые изделия медицинского, санитарно-гигиенического назначения, транспортные ленты, ремни, рукава, товары широкого потребления, электроизоляционный материал

*Учебное издание*

*Г.В. Лямина, Е.А. Вайтулевич, Т.М. Южакова,  
И.А. Курзина, А.Н. Павлова*

**ХИМИЯ.  
СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ**

**ЧАСТЬ II**  
Учебное пособие

Редактор Е. Ю. Глотова

Оригинал макет подготовлен Г. В. Ляминой

Подписано в печать . Формат 60×90/16.  
Усл. печ. л. 8,3. Уч.-изд. л. 7,52. Тираж 1000 экз. Зак. № .  
Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.  
Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ.  
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.