

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. А. Перевалова

ХИМИЯ

для направления «Металлургия»

Электронное учебное пособие



Волжский
2022

УДК 54(07)
ББК 24я73
П 27

Рецензенты:

заведующий лабораториями Регионального Научно-Технического центра
Schlumberger Company, к.х.н., доцент
Паршин Г.Ю.,
доцент кафедры «Электроэнергетика и электротехника» филиала ФГБОУ
ВО «НИУ «МЭИ» в г. Волжском, к.т.н.
Байдакова Н.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Перевалова, Е.А.

Химия для направления «Металлургия» [Электронный ресурс] :
учебное пособие / Е.А. Перевалова ; Министерство науки и высшего
образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО
ВолГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,08 МБ). – Волжский,
2022. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4415-1

Содержит теоретический материал по разделам «Основные понятия и
законы химии», «Окислительно-восстановительные реакции»,
«Электрохимические процессы» и «Основные физические и химические
свойства металлов». В пособие включены четыре лабораторные работы. Дан
перечень рекомендуемой литературы.

Предназначено для студентов направления «Металлургия».

Илл. 5, табл. 3, библиограф.: 10 назв.

ISBN 978-5-9948-4415-1

© Волгоградский государственный
технический университет, 2022

© Волжский политехнический
институт, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Развитие и совершенствование металлургических процессов с целью получение качественных металлов и сплавов невозможно без глубокого изучения сущности химических явлений и сложных физико-химических превращений. Знания химических законов позволяет определить направление протекания процессов, а также продукты, образующиеся в результате его протекания; пределы, до которых может протекать процесс. Знание химических закономерностей дает возможность регулирования металлургических процессов.

Умение пользоваться методами химии для анализа превращений, совершающихся в металлургических системах, позволяет выбрать условия, наиболее благоприятные для проведения производственных процессов.

В настоящем учебном пособии систематизированы сведения по некоторым разделам химии. Приобретение полноценных знаний по закономерностям химических реакций невозможно без эксперимента, поэтому пособие также содержит описание четырех лабораторных работ.

Данное пособие является необходимым дополнением к основной литературе по химии, способствующее глубокому изучению дисциплины.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Основные понятия

Химия – наука о строении и свойствах веществ, их превращениях и сопровождающих эти превращения явлениях.

Перед современной химией стоят три основные задачи:

1. Исследование строение вещества, свойств молекул и материалов. Установление связи между строением и свойствами новых веществ. Построение на основе исследований теории реакционной способности, кинетики, механизма реакций и каталитических явлений.
2. Осуществление направленного синтеза новых веществ с заданными свойствами.
3. Анализ. Эта традиционная задача приобретает особое значение в связи с увеличением числа химических объектов и изучаемых свойств. А также с необходимостью определения и уменьшения воздействия человека на окружающую среду.

Основные понятия и законы химии

Атомы – мельчайшие химические частицы, являющиеся пределом химического разложения любого вещества.

Атом состоит из ядра и электронов. Тип атома определяется составом его ядра. Ядро состоит из протонов и нейтронов, вместе называемых нуклонами.

<i>Частица</i>	<i>Масс, кг</i>	<i>Заряд, Кл</i>
Протон	$1,67265 \cdot 10^{-27}$	$+1,60219 \cdot 10^{-19}$
нейтрон	$1,67265 \cdot 10^{-27}$	0
электрон	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$-1,60219 \cdot 10^{-19}$

Элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра (т.е. числом протонов).

Атомы элемента могут содержать различное число нейтронов в составе ядра и соответственно иметь различную массу. Такие атомы называются изотопами.

При химическом взаимодействии из атомов образуются молекулы.

Молекула – наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая его основные химические свойства.

Молекулы бывают одноатомные (He), двухатомные (N₂ и др.), многоатомные (H₂O и др.) и полимерные (содержат тысячи и более атомов). Если молекула состоит из атомов одного вида, то такое вещество называют простым, если из нескольких – вещество называют сложным. Вещество характеризуется определенным составом, строением, физическими и химическими свойствами. Химические свойства веществ характеризуют его способность участвовать в химических реакциях.

Массы атомов и молекул очень малы, поэтому в химии используют необщепринятые единицы веса (кг), а атомные единицы массы (а.е.м.).

За атомную единицу массы принята 1/12 массы атома изотопа углерода ¹²₆C.

Относительная атомная масса (A_r) химического элемента показывает, во сколько раз средняя масса атома больше 1/12 массы атома углерода ¹²₆C:

$$A_r = \frac{m_{\text{атома}}}{1/12m(^{12}_6\text{C})}$$

Большинство веществ представляют собой смесь изотопов. За относительную массу элемента принимают среднее значение относительной атомной массы природной смеси изотопов с учетом содержания их в земных условиях. Эти значения приведены в периодической таблице Менделеева.

Относительная молекулярная масса (M_r) простого или сложного вещества показывает, во сколько раз средняя масса молекулы вещества больше $1/12$ массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$:

$$M_r = \frac{m_{\text{молекулы}}}{1/12m(^{12}_6\text{C})}$$

A_r и M_r – безразмерные величины.

Количество вещества (ν) – это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль – это количество вещества системы, которое содержит столько же структурных единиц, сколько содержится атомов в $0,012$ кг углерода $^{12}_6\text{C}$.

Число структурных единиц в одном моле называется *постоянной Авогадро* (N_A) и составляет $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Молярная (мольная) масса (M) – масса одного моля данного вещества. Единица измерения молярной массы г/моль. Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе.

Химический эквивалент (\mathcal{E}) – это некая реальная или условная частица вещества, которая соответствует одному атому или иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Эквивалентная масса ($M_{\mathcal{E}}$) – масса 1 моль эквивалентов элемента (вещества), т.е. молярная (мольная) масса эквивалента элемента (вещества).

Эквивалент и эквивалентную массу химического элемента или вещества можно рассчитать по формулам:

а) для элемента и простого вещества

$$\mathcal{E}_{\text{элемента}} = \frac{1}{W}; \quad M_{\mathcal{E}_{\text{элемента}}} = \frac{M_{\text{элемента}}}{W},$$

где W – валентность элемента;

б) для сложного вещества

$$\mathcal{E}_{\text{вещества}} = \frac{1}{k \cdot z}; \quad M_{\mathcal{E}_{\text{вещества}}} = \frac{M_{\text{вещества}}}{k \cdot z},$$

где k – число катионов (анионов) в молекуле;

z – заряд катиона (аниона);

в) для окислительно-восстановительных реакций

$$\mathcal{E}_{\text{окислителя}} = \frac{1}{n}; \quad M_{\mathcal{E}_{\text{окислителя}}} = \frac{M_{\text{окислителя}}}{n}$$

$$\mathcal{E}_{\text{восстановителя}} = \frac{1}{n}; \quad M_{\mathcal{E}_{\text{восстановителя}}} = \frac{M_{\text{восстановителя}}}{n}$$

где n – число электронов, отданных или принятых молекулой (атомом, ионом) в окислительно-восстановительных реакциях.

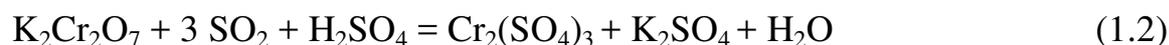
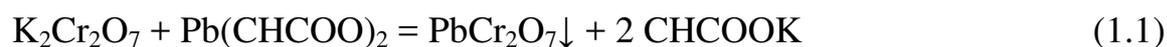
Например, $\mathcal{E}_{\text{Al}} = \frac{1}{3}, M_{\mathcal{E}_{\text{(Al)}}} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль};$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3}, \quad M_{\mathcal{E}_{\text{(H}_3\text{PO}_4)}} = \frac{98}{1 \cdot 3} = 32,67 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{1}{6}, \quad M_{\mathcal{E}_{\text{(Fe}_2\text{O}_3)}} = \frac{160}{2 \cdot 3} = 26,67 \text{ г/моль}.$$

Эквиваленты элементов и их соединений могут быть переменными величинами, поэтому для правильного определения эквивалента вещества надо исходить из конкретной реакции, в которой участвует данное вещество.

Например, рассмотрим две реакции, в которых участвует дихромат калия:



Эквивалентные массы дихромата калия в этих реакциях различны. В обменной реакции (1.1)

$$M_{\text{э}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{294}{2} = 147 \text{ г/моль},$$

а в окислительно-восстановительной реакции (1.2)

$$M_{\text{э}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{294}{6} = 98 \text{ г/моль},$$

т.к. дихромат-ион приобретает 6 электронов.

1.2. Основные законы химии

Закон эквивалентов

Массы (объемы) взаимодействующих друг с другом или образующихся в результате реакции веществ, пропорциональны их эквивалентным массам (эквивалентным объемам):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}1}}{M_{\text{э}2}} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{э}1}}{V_{\text{э}2}}.$$

Определим эквивалентные массы гидросульфата калия в следующих реакциях:



В реакции (2.3) моль KHSO_4 взаимодействует с молем BaCl_2 , а, в соответствии с законом эквивалентов, эквивалент KHSO_4 с эквивалентом BaCl_2 . Эквивалентная масса BaCl_2 равна половине его молярной массы, следовательно, эквивалентная масса KHSO_4 также равна половине его молярной массы:

$$M_{\text{э}(\text{KHSO}_4)} = \frac{M}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ г/моль}.$$

Аналогично получим, что в реакции (1.4)

$$M_{\text{э}(\text{KHSO}_4)} = M = 136 \text{ г/моль}.$$

Закон сохранения массы и энергии (М.В.Ломоносов, Н.П.Лебедев, А.Энштейн, 1760, 1905 гг.)

В изолированной системе сумма масс и энергий постоянна.

Эта формулировка учитывает, что между массой m и энергией E существует взаимосвязь согласно уравнению $E = mc^2$, где c – скорость света.

Закон постоянства состава (Дж. Пруст, 1799 г.)

Каждое химическое соединение, независимо от способа его получения, имеет один и тот же количественный и качественный состав.

Например, вода независимо от характера ее образования и от физических условий всегда содержит два химических элемента – водород и кислород в строго определенном массовом соотношении (на 1 массовую часть водорода приходится 8 массовых частей кислорода): $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803 г.)

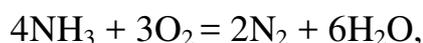
Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Например, на 1 г азота в разных его оксидах приходится 0,57; 1,14; 1,71; 2,28 и 2,85 г кислорода, что соответствует отношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Это отношение обусловлено числом атомов кислорода, которое приходится на каждые два атома азота в молекулах: N_2O , 2NO , N_2O_3 , N_2O_5 , $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.)

Объемы вступающих в реакцию газов относятся между собой и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Например, если реакция протекает в газовой фазе



то $V(\text{NH}_3) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 3 : 2 : 6$.

Закон Авогадро (1811 г): В равных объемах газов, взятых в одинаковых условиях (температура и давление), содержится одинаковое количество молекул.

Следствия из закона Авогадро:

1. 1 моль идеального газа при одинаковых условиях занимает один и тоже объем.

Н.у. : $t = 0^\circ\text{C}$ (273 К) , $P = 101325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.}$

Молярный объем любого идеального газа $22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$

2. Плотности идеальных газов при одинаковых условиях прямо пропорциональны их молярным массам:

$$\rho = m/V = M\nu/V$$

ρ – плотность газа, m – масса газа, V – объем газа, M – молярная масса газа, ν – число молей газа.

3. Отношение масс одинаковых объемов идеальных газов равно отношению их молекулярных масс:

$$m_A/m_B = M_A/M_B$$

m_A, m_B – массы газов А и В, M_A, M_B – молярные массы газов А и В.

Относительная плотность одного газа по-другому:

$$D_A(B) = \rho_A/\rho_B = M_A/M_B$$

Например, относительная плотность кислорода по водороду

$$D = M(\text{O}_2)/M(\text{H}_2) = 32/2 = 16$$

Среднюю молярную массу смеси не реагирующих газов можно вычислить по формуле:

$$M_{\text{cp}} = \varphi_1 M_1 + \varphi_2 M_2 + \dots + \varphi_n M_n$$

$\varphi_{1\dots n}$ – объемная доля 1...n – газа.

$$\varphi_1 = V_1/V, \varphi_1 + \varphi_2 + \dots = 1$$

$M_{1\dots n}$ – молярная масса газа.

Измерение объемов газов обычно проводят при условиях отличных от нормальных. Для приведения газа к нормальным условиям пользуются **объединенным газовым законом** Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = p_0V_0/T_0$$

V – объем газа при давлении p и температуре T , V_0 – объем газа при нормальных условиях $p_0 = 101,325 \text{ кПа}$, $T_0 = 273,15 \text{ К}$.

Молярные массы газов можно вычислить, пользуясь **уравнением состояния идеального газа – уравнением Менделеева-Клапейрона**:

$$pV = mRT/M = \nu RT$$

p – давление газа, Па, V – объем, м^3 , m – масса вещества, г, M – молярная масса, г/моль, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Определенные этим способом молярные массы газов недостаточно точны, т.к. газовые законы строго справедливы лишь при невысоких давлениях. При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых отношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим *парциальным давлением*. Оно представляет собой давление, которое производило бы данное количество газа, если бы он занимал при этой температуре весь объем. Установленный Дальтоном закон **парциальных давлений** гласит: «Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь».

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_j = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_j) \cdot (RT/V)$$

Парциальные давления пропорциональны мольной доле ($\lambda = \nu_1/\nu$) соответствующего газа. Сумма мольных долей равно 1.

$$p = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots + \lambda_j) \nu (RT/V)$$

Все рассмотренные газовые законы – приближенные и строго соблюдаются лишь при невысоких давлениях, когда среднее расстояние

между молекулами значительно больше их собственных размеров и взаимодействие молекул друг с другом практически отсутствует.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

2.1. Основные понятия и классификация

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, в ходе которых изменяются степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

ОВР могут протекать в растворах, в газовой и твердой фазах. В них происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисляемый из допущения, что все связи в этом соединении являются ионными, и определяемый числом электронов, смещенных от одного атома к другому.

То есть условно предполагают, что в соединении связующие (валентные) электроны переходят к более электроотрицательным атомам, поэтому соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов. В действительности в большинстве случаев происходит не полная отдача электронов, а только смещение связующего электронного облака от одного атома к другому. Следует иметь в виду, что такое вычисление носит формальный характер, т.к. вычисленные заряды атомов часто далеки от их истинных значений. Это связано с тем, что образование химической связи между атомами различных химических элементов сопровождается перераспределением электронной плотности. Последняя в той или иной мере смещена к атому более

электроотрицательного элемента в случае ковалентной полярной связи или практически полностью – в случае ионной связи.

Степень окисления атомов в молекуле может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обозначают арабской цифрой со знаком “+” или “-” перед цифрой, расположенной над символом элемента. Например: $\text{N}^{-3}\text{H}^{+1}_3$, $\text{H}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3$, I^0_2 , $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{-2}_3$.

Отрицательную степень окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов или в их сторону смещены связующие электронные облака. Положительную степень окисления имеют атомы, которые отдают свои электроны другим атомам или связующие электронные облака оттянуты от них. Нулевую степень окисления имеют атомы в молекулах простых веществ; в этом случае смещения электронного облака не происходит, и оно в равной мере принадлежит обоим атомам, например, H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 . Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю, например, Na, Zn, Al, Si, C, P.

При определении степени окисления атомов в соединениях необходимо руководствоваться следующими **правилами**:

1) степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна нулю, например: F^0_2 , Ca^0 , H^0_2 , C^0 ;

2) фтор, самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях имеет единственную степень окисления (-1), например: H^+F^{-1} , $\text{Ca}^{+2}\text{F}^{-1}_2$, $\text{S}^{+6}\text{F}^{-1}_6$;

3) водород в большинстве соединений имеет степень окисления (+1); исключение составляют гидриды металлов, где степень окисления водорода равна (-1), например: $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$, $\text{Ca}^{+2}\text{H}^{-1}_2$;

4) кислород в соединениях имеет степень окисления (-2); исключение составляют пероксиды (например, H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2), где степень

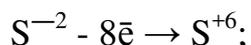
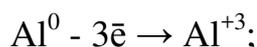
окисления кислорода (-1), а также фториды кислорода OF₂ и O₂F₂, где степень окисления кислорода (+2) и (+1) соответственно;

5) атомы элементов I-III групп периодической системы химических элементов (ПСХЭ), отдающие свои электроны, имеют постоянную положительную степень окисления, равную номеру группы. За исключением атомов: Cu (+1,+2), Au (+1,+2), Hg (+1,+2);

6) атомы элементов главных подгрупп IV-VII групп ПСХЭ могут проявлять несколько степеней окисления: высшую положительную, равную номеру группы; промежуточную – на 2 единицы меньше, чем высшая; низшую отрицательную, равную разности между номером группы и числом 8. Например, сера является элементом VI группы ПС, следовательно, высшая степень окисления равна (+6), промежуточная – (+4), низшая – (-2). Соединения серы с соответствующими степенями окисления: S⁺⁴O₂, S⁺⁶O₃, H₂S⁻². Исключение: N (+1,+2,+3,+4,+5, -3);

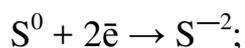
7) алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю (т.к. молекула электроотрицательна), а в сложном ионе – заряду иона.

Окислением называется процесс отдачи электронов, степень окисления атома при этом повышается:



Вещества, атомы которых присоединяют электроны, называются **окислителями**. В процессе реакции окислители восстанавливаются.

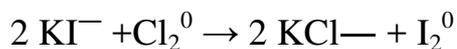
Восстановлением называется процесс присоединения электронов, степень окисления при этом понижается:



Вещества, атомы которых отдают электроны, называются **восстановителями**. В реакции восстановители окисляются.

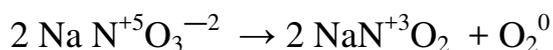
Окислительно-восстановительные реакции подразделяют на три основных типа:

1) Реакции межмолекулярного и межатомного окисления-восстановления (атомы, повышающие и понижающие степень окисления, входят в состав разных молекул):



Кратко – межмолекулярные ОВР.

2) Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления (атомы, изменяющие степени окисления входят в состав одной молекулы):



Кратко – внутримолекулярные ОВР.

3) Реакции диспропорционирования (повышает и понижает степень окисления атом одного и того же элемента):



2.2. Важнейшие окислители и восстановители

В роли окислителей могут выступать простые и сложные вещества, содержащие атомы, которые находятся не в низшей степени окисления и поэтому могут понижать свою степень окисления. Аналогично в роли восстановителей могут выступать простые и сложные вещества, содержащие атомы, которые находятся не в высшей степени окисления и поэтому могут повышать свою степень окисления.

К важнейшим окислителям относятся:

а) простые вещества-неметаллы с наибольшими значениями электроотрицательности – фтор F_2 , кислород O_2 ;

б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления – перманганат калия KMnO_4 , хроматы и дихроматы (например, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), азотная кислота HNO_3 и

ее соли – нитраты, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорная кислота $HClO_4$ и ее соли – перхлорат и др.

Важнейшими восстановителями являются:

а) все простые вещества-металлы. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний Mg , алюминий Al , цинк Zn ;

б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в низшей степени окисления – метан силан SiH_4 , аммиак NH_3 , фосфин PH_3 , нитриды и фосфиды металлов (например, Na_3N , Ca_3P_2), сероводород H_2S и сульфиды металлов, галогеноводороды HI , HBr HCl и галогениды металлов, гидриды металлов (например, NaH , CaH_2) и др.

Среди веществ, содержащих элементы в промежуточных степенях окисления, есть вещества, для которых более характерными являются или окислительные, или восстановительные свойства. Обычно являются окислителями галогены Cl_2 и Br_2 , хлорноватистая кислота $HClO$ и ее соли – гипохлориты, хлораты ($KClO_3$ и др.), оксид марганца (IV) MnO_2 , соли трехвалентного железа ($FeCl_3$ и др.). Как правило, в роли восстановителей выступают водород H_2 , углерод C , оксид углерода (II) CO , сульфиты металлов (Na_2SO_3 и др.), соли двухвалентного железа ($FeSO_4$ и др.).

Поведение окислителей и восстановителей и, как следствие, продукты окислительно-восстановительных реакций зачастую зависят от условий проведения процесса. К основным факторам, влияющим на протекание окислительно-восстановительных реакций, относятся:

- среда раствора реакции – кислая, нейтральная или щелочная. Как правило (но не обязательно), вещество, определяющее среду, указано среди реагентов. При составлении уравнений ОВР следует учитывать, что окислительная активность усиливается в более кислой среде и окислитель восстанавливается глубже (например, перманганат калия, $KMnO_4$, где Mn^{+7} в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} , а в

щелочной – до Mn^{+6}); окислительная активность усиливается в более щелочной среде, и окислитель восстанавливается глубже (например, нитрат калия KNO_3 , где N^{+5} при взаимодействии с восстановителем в щелочной среде восстанавливается до N^{-3}). Среда протекания реакции позволяет определить состав и форму существования остальных продуктов ОВР, при этом продукты образуются такие, которые не взаимодействуют с реагентами: если среда раствора кислая, то среди продуктов реакции не могут присутствовать основания и основные оксиды, т.к. они взаимодействуют с кислотой; в щелочной среде исключено образование кислоты и кислотного оксида.

- природа реагирующих веществ. Например, при взаимодействии азотной кислоты HNO_3 с восстановителями наблюдается закономерность – чем больше активность восстановителя, тем больше восстанавливается азот N^{+5} .
- температура. При увеличении температуры большинство ОВР, как правило, проходят более интенсивно и более глубоко.
- степень измельчения твердого вещества (в гетерогенных реакциях). Например, порошковый цинк с азотной кислотой образует одни продукты, а гранулированный – совершенно другие. Чем больше степень измельчения реагента, тем больше его активность, как правило.

2.3. Составление уравнений ОВР

Существуют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и метод ионно-электронных схем (метод полуреакций). Оба метода базируются на следующем правиле: число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Такой подход о «простом переносе» электронов от восстановителя к окислителю часто не

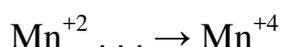
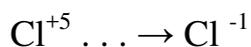
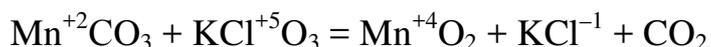
соответствует действительности, однако является удобным при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Метод электронного баланса

Этот метод применяют для любых окислительно-восстановительных реакций между твердыми, жидкими и газообразными веществами, т.е. он универсален, однако формален и малоэффективен в случае реакций в растворах электролитов. На практике метод электронного баланса используется для подбора коэффициентов в уравнениях реакций между веществами, не находящимися в водном растворе, а также между веществами в растворе, если эти вещества и продукты реакции – неэлектролиты (слабые электролиты).

Метод состоит из нескольких этапов.

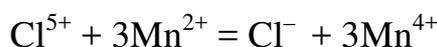
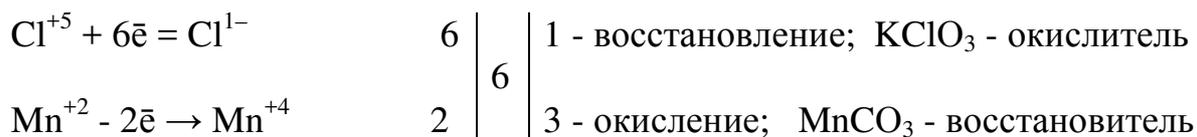
1. Записывают схему реакции; находят элементы, повышающие и понижающие свои степени окисления, и выписывают их отдельно:



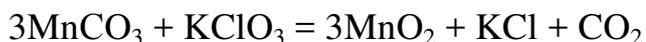
2. Составляют электронные уравнения восстановления и окисления, соблюдая законы сохранения числа атомов и заряда каждого уравнения:



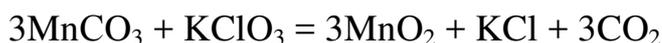
3. Для чисел отданных и принятых электронов находят наименьшее общее кратное и определяют коэффициенты при окислителе и восстановителе, затем оба уравнения складывают:



4. Из полученной схемы переносят коэффициенты в основное уравнение реакции, подставляя их перед формулами окислителя, восстановителя и продуктами их восстановления и окисления:



5. Уравнивают числа атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления:



6. Заканчивают составление уравнения проверкой баланса по элементу, атомов которого больше всего участвует в реакции (очень часто это кислород). В нашем случае число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения равно 12, т.е. совпадает.

Если число элементов, атомы которых изменяют степени окисления, больше двух, то определяют общее число электронов, отдаваемых восстановителем, и общее число электронов, принимаемых окислителем.

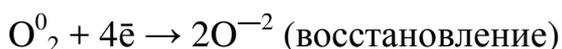
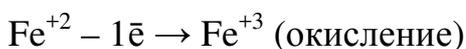
Рассмотрим реакцию:



1. Определяем элементы, атомы которых изменяют степень окисления:



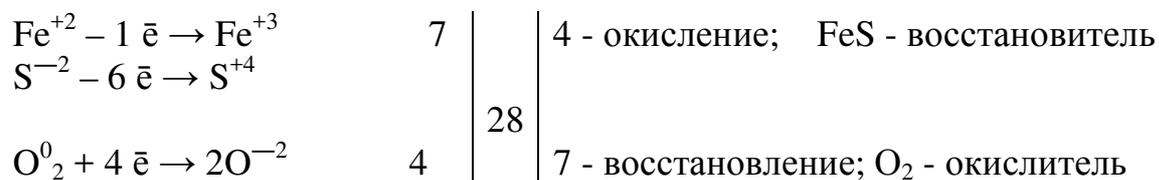
2. Находим окислитель и восстановитель в данной реакции и записываем отдельно электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



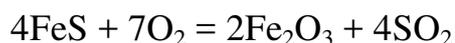
Степень окисления серы повысилась от -2 до +4, а железа от +2 до +3, следовательно, FeS – восстановитель и в процессе реакции окисляется.

Степень окисления кислорода понижается от 0 до -2, следовательно, O₂ – окислитель и в процессе реакции восстанавливается.

3. Для общего числа отданных атомами железа и серы электронов ($7\bar{e}$) и принятых кислородом электронов ($4\bar{e}$) находим наименьшее общее кратное (28) и определяем основные коэффициенты:



4. Окончательное уравнение ОВР будет иметь вид:



3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные реакции, как правило, сопровождаются очень большими изменениями энергии. Чаще всего энергия выделяется в виде теплоты. Однако особенностью большинства окислительно-восстановительных реакций является то, что полуреакции окисления и восстановления могут быть пространственно разделены (например, осуществлены в разных сосудах). При этом обмен электронами можно осуществить через внешнюю цепь посредством электрического проводника, соединяющего две реакционные ячейки. В этой внешней цепи возникает электрический ток, т.е. происходит превращение химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются *электрохимическими*.

3.1. Механизм возникновения двойного электрического слоя. Электродный потенциал

В основе структуры металлов лежит кристаллическая решетка из положительных ионов и атомов, погруженная в плотный газ подвижных электронов. Эти электроны компенсируют силы электростатического

отталкивания между положительными тонами и тем самым связывают их в твердые тела. Внутри металла между атомами, ионами и электронами устанавливается подвижное равновесие:



Если погрузить металлическую пластину в водный раствор соли того же металла, положительные ионы на поверхности металла гидратируются, и некоторое количество ионов переходит в раствор. В результате этого перехода на пластинке образуется избыток электронов, она заряжается отрицательно. В то же время гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластины электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластине положительного заряда.

Таким образом, между металлом и раствором устанавливается состояние равновесия:



В зависимости от того, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, то есть от положения приведенного равновесия, находится знак и величина заряда поверхности.

Электрическое поле, возникающее вокруг металла, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи него. Если металлическая пластина заряжается отрицательно, катионы, притягиваясь к поверхности, концентрируются вблизи нее. Анионы отталкиваются от поверхности, и их концентрация вблизи металла будет понижена. В результате раствор вблизи поверхности приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла – образуется двойной электрический слой.

Двойной электрический слой имеет диффузное строение – это означает, что избыток катионов и недостаток анионов уменьшается по

мере удаления от поверхности постепенно. Этому способствует тепловое движение частиц и взаимное отталкивание одноименных зарядов. Если поверхность металла заряжена положительно, то у его поверхности под действием сил электростатического притяжения концентрируются анионы соли, образуя отрицательно заряженный слой.

Таким образом, при погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала, который принято называть электродным потенциалом. Металл, погруженный в раствор электролита, называется электродом.

Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

1. От природы металла. Чем большей химической активностью обладает данный металл, т. е. чем легче он растворяется, тем в большей степени равновесие смещено вправо – тем отрицательнее потенциал.

2. От концентрации (точнее активности) ионов металла в растворе. Переход ионов металла в раствор происходит тем интенсивнее, чем меньше концентрация катионов в растворе. Наоборот, с увеличением концентрации раствора равновесие смещается влево, и потенциал становится более положительным.

3. От температуры. С повышением температуры потенциал становится более положительным, т.е. равновесие смещается влево. Это объясняется тем, что переход ионов в раствор связан с гидратацией, а гидратация – процесс экзотермический.

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{Me^{n+}, Me} = \varphi^0_{Me^{n+}, Me} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a, \quad (3.1)$$

где φ – электродный потенциал металла, В;

φ^0 – стандартный электродный потенциал металла, В;

R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/(моль.К);

T – температура, К;

F – число Фарадея, F = 96487 Кл/моль;

a – активность металла в растворе, моль/л;

n – число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе (численно равно заряду иона металла).

Если подставить значения R, F, T=298 К и перейти от натурального логарифма к десятичному, уравнение Нернста принимает вид:

$$\varphi_{Me^{n+},Me} = \varphi_{Me^{n+},Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a \quad (3.2)$$

Для разбавленных растворов вместо активностей ионов металла можно пользоваться молярными концентрациями их катионов:

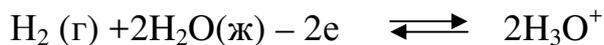
$$\begin{aligned} \varphi_{Me^{n+}/Me} &= \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{n} \cdot \ln [Me^{n+}] = \\ &= \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Me^{n+}] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Способность металла переходить в раствор в виде ионов, а также восстанавливаться из ионов до металла характеризуется его стандартным электродным потенциалом.

Для определения стандартного электродного потенциала металла измеряют ЭДС гальванического элемента, один из электродов которого – исследуемый металл, погруженный в раствор его соли (при концентрации 1 моль/л), а второй электрод – эталонный (его еще называют водородным).

Он изготовлен из очень пористой губчатой платины и опущен в раствор кислоты (концентрация ионов H⁺ равна 1 моль/л); платиновый электрод непрерывно омывает газообразный водород (под давлением 1 атм и температуре 298 К), который частично растворяется в платине. Между

адсорбированным водородом и ионами водорода устанавливается равновесие:



Вследствие установления равновесия на границе платина – раствор возникает электродный потенциал, величина которого может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH} \quad (3.4)$$

Таким образом, все электродные потенциалы – не абсолютные, а относительные, измеренные для гальванической пары металл – водород (потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю).

Стандартный электродный потенциал металла количественно характеризует его электрохимическую активность: чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем металл более активен.

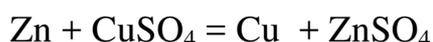
Если расположить металлы в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, то получится последовательность, называемая *рядом стандартных электродных потенциалов металлов* (ряд активности металлов или ряд напряжений):

Li, Rb, Cs, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Th, Be, U, Al, Ti, Zr, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Ge, Cu, Ag, Pd, Hg, Pt, Au.

Важнейшими следствиями из электрохимического ряда напряжений являются:

1. Чем левее в этом ряду стоит металл, тем выше его восстановительная способность, тем легче он окисляется; чем правее стоит металл, тем меньше его восстановительная способность, тем легче восстанавливаются его ионы.

2. Каждый металл этого ряда способен вытеснить (восстанавливать) из растворов и расплавов солей все другие, стоящие правее его. Например:



3. Металлы, стоящие левее водорода (имеющие отрицательное значение стандартного электродного потенциала), способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот (кроме азотной). Например:

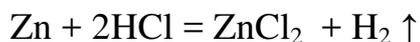
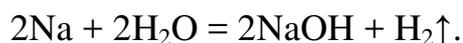


Таблица 3.1

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электродный процесс	φ^0 , В	Электродный процесс	φ^0 , В
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	- 3,04	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	- 2,93	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	- 0,28
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	- 2,92	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	- 2,92	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	- 0,14
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	- 2,90	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	- 0,13
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	- 2,87	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	- 2,71	$\text{Sb}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sb}$	+ 0,20
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	- 2,37	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	+ 0,22
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	- 1,70	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	- 1,18	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	- 0,76	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+ 0,85
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	- 0,74	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+ 1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	- 0,44	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+ 1,50

4. Металлы, стоящие в ряду напряжений до Mg, могут вытеснять водород из воды:



5. Чем дальше друг от друга в ряду напряжений расположены два металла, тем большую электродвижущую силу (ЭДС) может дать составленный из них гальванический элемент.

3.2. Гальванические элементы

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

Гальванический элемент является первичным химическим источником электрической энергии (ХИЭЭ): возможно лишь однократное использование заключённых в них активных веществ, т.е. однократное протекание окислительно-восстановительного процесса.

Гальванический элемент состоит из двух электродов (чаще металлических), погруженных в растворы электролитов. Электроды соединяются металлическим проводником. Примерами гальванических элементов могут служить гальванические элементы Даниэля-Якоби, Вольта, гальванические элементы с концентрационной цепью и др.

Элемент Якоби-Даниэля состоит (рис.1) из цинкового электрода, погруженного в раствор $ZnSO_4$, и медного электрода, погруженного в раствор $CuSO_4$. Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя растворы отделены друг от друга пористой перегородкой или соединены солевыми мостиками. Электрохимическая схема гальванического элемента Даниэля-Якоби записывается в таком виде:

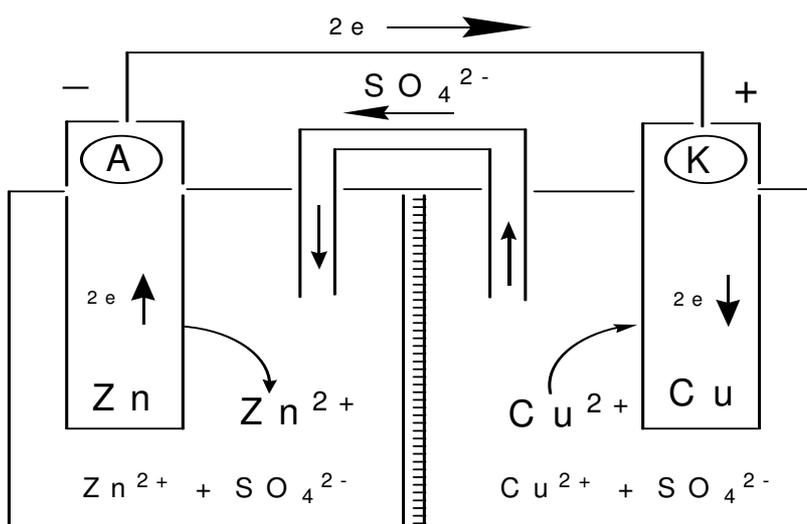
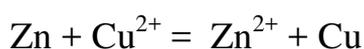


Рис. 1. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

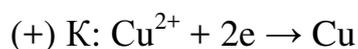
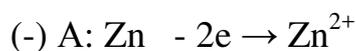
В этой схеме граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой.

При погружении металлов в растворы солей, у каждого из них возникает электродный потенциал. Электродный потенциал цинка меньше, чем электродный потенциал меди. Ионы цинка будут переходить в раствор, а электрод, за счет оставшихся на нем электронов, приобретает отрицательный заряд. Ионы меди из раствора CuSO_4 осаждаются на медном электроде и придают ему положительный заряд. Если электроды соединить металлическим проводником, то электроны с цинкового электрода будут переходить на медный электрод, в результате чего на электродах нарушается установившееся в системе равновесие. Цинк окисляется, и цинковый электрод будет растворяться. Ионы меди восстанавливаются, и на медном электроде выделится дополнительное количество меди.

Во внутреннем участке цепи (в растворе) анионы соли будут перемещаться в направлении, обратном потоку электронов во внешней цепи. Таким образом, в гальваническом элементе Даниэля-Якоби протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



Электрохимические полуреакции записываются следующим образом:



Электрод, на котором происходит процесс окисления (анодный процесс), называется анодом (в данном случае цинк). Электрод, на котором происходит процесс восстановления (катодный процесс), называется катодом (в данном случае медь).

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (э.д.с.) элемента E .

Она равна разности потенциалов катода (более положительного электрода) и анода (менее положительного электрода):

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В} \quad (2.5)$$

3.3. Аккумуляторы

Химические источники электрической энергии, в которых протекают практически обратимые реакции, называют **аккумуляторами**: их можно перезаряжать и использовать многократно. Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. В аккумуляторах используются окислительно-восстановительные реакции, которые при зарядке аккумулятора (получении энергии из внешнего источника) протекают в одном направлении, а при разрядке (отдаче энергии) – в противоположном. На аноде как при разрядке, так и при зарядке протекают реакции окисления, на катоде – реакции восстановления. При зарядке аккумулятор работает как электролизер, при разрядке – как гальванический элемент. Активные вещества аккумулятора сосредоточены в электролите и положительных и отрицательных электродах, а совокупность этих веществ называется электрохимической системой.

Среднее разрядное напряжение аккумуляторов находится в широком диапазоне от 1,25 до 3,5 В. Емкость – самый важный параметр аккумулятора – это количество электрической энергии, которой должен обладать полностью заряженный аккумулятор, измеряется в миллиампер-часах (мА·час). Чем больше емкость аккумулятора, тем дольше будут работать приборы, не требуя подзарядки. Номинальная емкость всегда указывается на этикетке аккумулятора или на самом аккумуляторе. Однако

реальная емкость не всегда совпадает с номинальной. На практике реальная емкость аккумулятора колеблется от 80% до 110% от номинального значения. В процессе эксплуатации емкость аккумулятора изменяется (обычно в сторону уменьшения) и зависит от различных факторов: от технологии ввода в эксплуатацию и обслуживания в процессе эксплуатации, от условий и срока эксплуатации, от используемых зарядных устройств и т.д. Ёмкость аккумуляторов уменьшается с повышением скорости разряда аккумуляторов, а также при понижении температуры.

Кроме напряжения и ёмкости, аккумуляторы характеризуются мощностью, КПД (отношением энергии, полученной при разряде, к энергии, подведенной при заряде), сроком службы (в годах или количествах разрядно – зарядных циклов) и стоимостью.

Свинцовые аккумуляторы также называются свинцово-кислотными аккумуляторами. Первый работоспособный свинцово-кислотный аккумулятор был изобретен в 1859 г. французским ученым Гастоном Планте. Именно свинцово-кислотные батареи первыми в мире из аккумуляторных батарей нашли коммерческое применение. К 1890 году во многих промышленно развитых странах был освоен их серийный выпуск.

В свинцово-кислотных аккумуляторных батареях электролитом является раствор серной кислоты (H_2SO_4), активным веществом катода – оксид свинца (IV) PbO_2 , анода – свинец Pb . Электроды обычно представляют собой свинцовые пластины, одни из которых заполнены оксидом свинца, а другие – металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 32 – 39 % -ные растворы H_2SO_4 ($\rho = 1,24 - 1,30$ г/см³). При этой концентрации удельная электропроводность кислоты максимальна. При концентрации кислоты выше этих значений её проводимость уменьшается и увеличивается растворимость свинца. Электроды и электролит помещены в прочный корпус, который устойчив к

химическому воздействию электролита, механическим нагрузкам и температурным колебаниям.

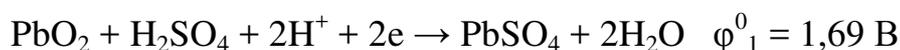
В настоящее время корпус изготавливают из сополимера полипропилена с этиленом, что позволяет уменьшить толщину стенок в два раза и понизить массу аккумуляторов без ухудшения их надежности.

Схема свинцового аккумулятора: $\text{Pb} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbO}_2$.

На аноде (заряжен отрицательно) при разряде происходит процесс, в ходе которого свинец окисляется:



а на катоде (заряжен положительно):



Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, принимаются атомами свинца PbO_2 при восстановлении; электроны передаются от одного электрода к другому по внешней цепи. Во внутренней цепи (в растворе H_2SO_4) при работе аккумулятора происходит перенос ионов. Ионы SO_4^{2-} движутся к аноду, а ионы H^+ – к катоду. Направление этого движения обусловлено электрическим полем, возникающим в результате протекания электродных процессов: у анода расходуются анионы, а у катода – катионы. В итоге раствор остаётся электронейтральным.

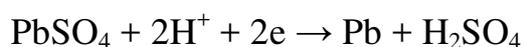
Сложив уравнения, отвечающие катодному и анодному процессам, получаем суммарное уравнение реакции в свинцовом аккумуляторе при его работе (при разряде):



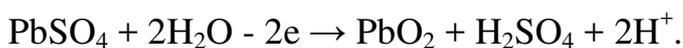
Таким образом, стандартная ЭДС свинцового аккумулятора равна $E^0 = \varphi_1 - \varphi_2 = 1,69 - (-0,36) = 2,05 \text{ В}$. Напряжение разомкнутой цепи заряженного аккумулятора составляет 2,05-2,15 В, в зависимости от концентрации серной кислоты. При разряде аккумулятора на обоих электродах образуется малорастворимый сульфат свинца PbSO_4 и происходит сильное

разбавление серной кислоты, поэтому напряжение разомкнутой цепи аккумулятора понижается и после полного разряда становится равным 1,95-2,03 В.

Для зарядки (или заряда) аккумулятор подключают к внешнему источнику тока (плюсом к плюсу, минусом к минусу). При этом ток протекает через аккумулятор в направлении, обратном тому, в котором он проходил при разряде аккумулятора. В результате этого электрохимические процессы на электродах «обращаются». На катоде происходит восстановление Pb(II) до металла:



а на аноде – окисление Pb (II) до Pb (IV):



Ионы в растворе движутся в направлениях, обратных тем, в которых они перемещались при работе аккумулятора. Складывая два последних уравнения, получается уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора:



Напряжение при заряде аккумулятора выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце заряда напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды; тогда начинается выделение водорода и кислорода:

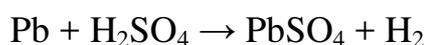


В конце заряда происходит только электролиз воды, поэтому выделение пузырьков газа («кипение») служит признаком окончания заряда свинцового аккумулятора.

При заряде свинцово-кислотного аккумулятора, как и в других аккумуляторах с водным электролитом, имеют место побочные реакции выделения газов. Выделение водорода начинается при полном заряде отрицательного электрода. Кислород начинает выделяться гораздо раньше: в обычных условиях заряда при 50 – 80 % заряженности (в зависимости от

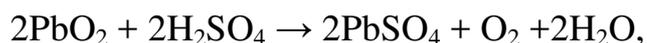
тока заряда), а при температуре 0° С уже после заряда на 30-40%. Вследствие этого отдача положительного электрода по емкости составляет 85-90%. Для получения полной разрядной емкости при заряде аккумулятора должен быть обеспечен перезаряд на 10–20 %. Этот перезаряд сопровождается существенным выделением водорода на отрицательном электроде и кислорода – на положительном.

Выделение водорода имеет место и при хранении заряженного свинцового аккумулятора. Саморазряд его определяется преимущественно скоростью растворения свинца согласно реакции:



Скорость этого процесса зависит от температуры, объема электролита и его концентрации, но более всего от чистоты компонентов. В отсутствие примесей реакция протекает медленно. Но на практике, на поверхности свинцового электрода всегда много примесей, среди которых наибольшее влияние оказывает сурьма, количество которой в сплаве для решеток и токоведущих деталей доходит до 6%.

На положительном электроде может также самопроизвольно проходить реакция восстановления диоксида свинца:



в результате которой выделяется кислород, но скорость ее незначительна.

Потери емкости свежееизготовленного аккумулятора за счет саморазряда, как правило, не превышают 2-3% в месяц. Но при эксплуатации они быстро увеличиваются.

Свинцовые аккумуляторы являются наиболее распространенными среди всех существующих в настоящее время химических источников тока. Их масштабное производство определяется как относительно низкой ценой, обусловленной сравнительной недефицитностью исходных материалов, так и рядом других достоинств. К ним относятся: высокий

КПД (около 80%), высокая ЭДС и относительно малое ее изменение при разряде, а также простота конструкции и обслуживания. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия, саморазряд при хранении, трудность изготовления аккумуляторов малых размеров и небольшой срок службы (2–5 лет).

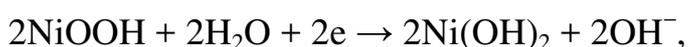
Никель-кадмиевые аккумуляторы были изобретены еще в 1899 г. Вальдмаром Юнгнером. Реагентами в никель-кадмиевых аккумуляторах служат гидратированный оксид никеля (III) $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или NiOOH и кадмий Cd , электролитом – 20 -23%-ный раствор гидроксида калия KOH с небольшими добавками гидроксида лития LiOH , поэтому они называются щелочными аккумуляторами. К активной массе катода кроме NiOOH добавляют графит для увеличения электрической проводимости. Активная масса анода состоит из смеси губчатого кадмия с порошком железа.

Схема никель-кадмиевого аккумулятора: $\text{Cd} \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH}$.

При разряде аккумулятора на аноде происходит окисление металлического кадмия Cd до атома Cd (II) согласно уравнению:

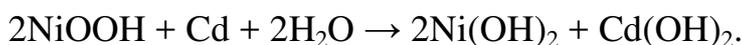


Основной процесс, происходящий на катоде при работе (разряде) никель-кадмиевого аккумулятора, описывается уравнением:



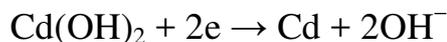
т.е. на катоде происходит восстановление атомов Ni (III) до Ni (II).

По внешней цепи при разряде происходит перенос электронов от кадмиевого электрода к никелевому. Т.о. кадмиевый электрод (анод) заряжен отрицательно, а никелевый (катод) – положительно. Суммарная реакция, протекающая в аккумуляторе при разряде, может быть выражена электрохимическим уравнением:



Стандартная ЭДС заряженного никель-кадмиевого аккумулятора равна $E^0 = 1,45 \text{ В}$. По мере работы (разряда) аккумулятора напряжение на

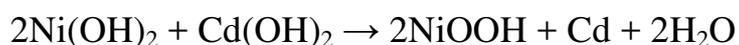
его зажимах падает. Когда оно становится ниже 1 В, аккумулятор заряжают; при этом электрохимические процессы на его электродах «обращаются». На кадмиевом электроде происходит восстановление металла:



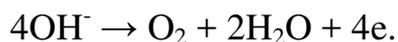
на никелевом – окисление гидроксида никеля (II):



Суммарная реакция при зарядке обратна реакции, протекающей при разряде:



При перезаряде никель-кадмиевых аккумуляторов на положительном электроде идет побочный процесс выделения кислорода:

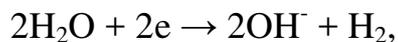


Кислород сквозь пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и восстанавливается на нем:

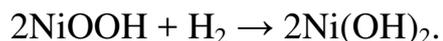


Последняя реакция воплощает в жизнь замкнутый кислородный цикл и обеспечивает стабилизацию давления в герметичном никель-кадмиевом аккумуляторе при его перезаряде.

При перезаряде на отрицательном кадмиевом электроде может иметь место реакция выделения водорода:



который окисляется на никелевом электроде в соответствии с реакцией:



К достоинствам никель-кадмиевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет); высокая механическая прочность; возможность быстрого и простого заряда, даже после длительного хранения аккумулятора; большое количество циклов (более 1000) заряд/разряд при

правильной эксплуатации; возможность эксплуатации при низких температурах; продолжительные сроки хранения при любой степени заряда; наибольшая приспособленность для использования в жестких условиях эксплуатации; низкая стоимость.

Недостатками никель–кадмиевых аккумуляторов являются: токсичность применяемых материалов (особенно кадмия), что отрицательно сказывается на экологии, и некоторые страны ограничивают использование аккумуляторов этого типа; невысокие КПД и напряжение; относительно высокий саморазряд.

Применяются никель-кадмиевые аккумуляторы для питания шахтных электровозов, подъемников, стационарного оборудования, средств связи и электронных приборов, для запуска дизелей и авиационных двигателей и т.п.

3.4. Электролиз

При электролизе реакции осуществляются за счет электрической энергии внешнего источника тока. В этом его отличие от гальванического элемента, в котором энергия самопроизвольно протекающей реакции превращается в электрическую.

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Устройство, в котором проводится электролиз, называется электролизёром. Конструкции электролизёров разнообразны. В простейшем варианте электролизёр представляет собой емкость с электролитом, в которую погружены два электрода, подключенные к источнику постоянного тока (рис. 2).

Движение ионов в растворе, бывшее до наложения внешней ЭДС на электроды беспорядочным, хаотичным, становится направленным:

отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются к положительному электроду (аноду), положительно заряженные ионы (катионы) – к отрицательному электроду (катоду).

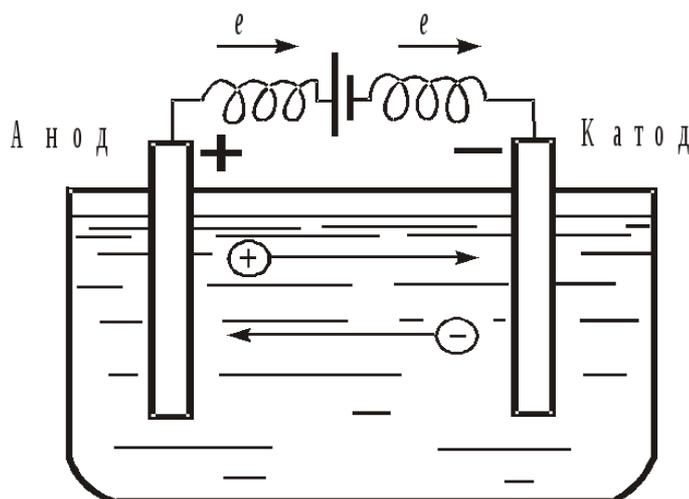


Рис.2. Схема электролизёра

Электроны от анода поступают по внешней цепи за счет работы источника постоянного напряжения к катоду, вследствие чего на аноде создаётся недостаток электронов, а на катоде – их избыток. Катионы получают у катода недостающие электроны и превращаются в нейтральные атомы или уменьшают свой положительный заряд, т.е. восстанавливаются. Анионы, подойдя к аноду, отдают ему (полностью или частично) свои избыточные электроны, т.е. окисляются, превращаясь в нейтральные атомы или уменьшая свой отрицательный заряд. Кроме того, может иметь место и окислительное растворение металла анода.

Таким образом, на катоде протекают процессы восстановления (принятие электронов), на аноде протекают процессы окисления (отдача электронов).

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав

электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.).

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

Электролиз расплавов электролитов

Электролиз расплавов проводят, как правило, с использованием инертных электродов, изготовленных из материала с высокой (более 2000°С) температурой плавления. Чаще всего это уголь, графит.

Пример 3.1. Запишите электродные процессы и продукты электролиза расплава хлорида натрия.

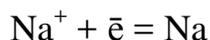
Решение. При высоких температурах (~800°С) расплав соли диссоциирует на ионы:



Прохождение электрического тока через расплав обусловлено тремя одновременно протекающими процессами:

а) направленное движение катионов Na^+ к катоду, а анионов Cl^- – к аноду;

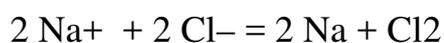
б) восстановление, происходящее на катоде:



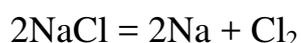
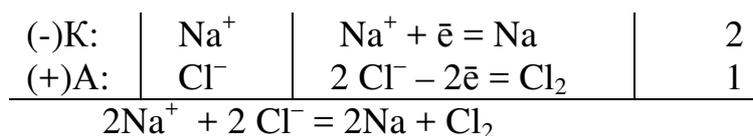
в) окисление, происходящее на аноде:



Суммарное уравнение электролиза после уравнивания числа отданных и присоединённых электронов принимает вид:



Схематически весь процесс можно представить следующим образом:



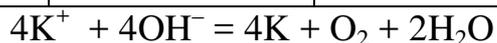
Таким образом, продуктами электролиза являются металлический натрий и молекулярный хлор.

Пример 3.2. Электролиз расплава гидроксида калия.

Решение. Схема процесса:



(-) К:	K^+	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	4
(+)А:	OH^-	$4 \text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1



Электролиз растворов электролитов

На процессы электролиза в водных растворах большое влияние оказывают продукты диссоциации воды – протоны и гидроксил – ионы:



Электролиз воды при этом зависит от рН среды и будет показан ниже.

Рассмотрим вначале отдельно процессы, которые могут протекать на катоде и аноде.

Катодные процессы

На катоде протекают процессы восстановления катионов металлов электролита и (или) молекул воды. Возможны три случая (см. ряд стандартных электродных потенциалов):

а) катионы металлов, имеющих малый стандартный электродный потенциал (от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды;

б) катионы металлов вблизи водорода и после него (от Sn^{2+} по Au^{3+}) полностью восстанавливаются;

в) катионы металлов средней части ряда (от Al^{3+} до Sn^{2+}) восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Восстановление воды на катоде зависит от рН среды и может выражаться двумя уравнениями:

Последовательность разряда ионов у катода и анода

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться катионы в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала φ^0 . Например, из смеси катионов Fe^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы Ag^+ затем Cu^{2+} ($\varphi^0 = +0,34 \text{ В}$), а последними – Fe^{2+} ($\varphi^0 = -0,44 \text{ В}$).

На аноде будут окисляться анионы в порядке возрастания E^0 . Например, если в водном растворе имеются сульфат-ионы SO_4^{2-} , то в первую очередь будут окисляться молекулы воды ($\varphi^0 = +1,23 \text{ В}$), а затем SO_4^{2-} ($\varphi^0 = +2,01 \text{ В}$).

В реальных системах этот порядок выделения может нарушаться из-за перенапряжения на электродах, вызванного их поляризацией и другими побочными процессами.

Пример 3.3. Электролиз водного раствора хлорида натрия на инертных электродах.

Решение. В растворе соли кроме ионов натрия и хлора имеется вода:



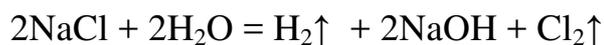
Поскольку натрий в ряду активности стоит до алюминия, то на катоде будет восстанавливаться вода. На аноде будут окисляться хлорид-ионы.

(-) К:	$\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	1
(+) А:	$\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$	$2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$	1
<hr/>			
$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + \text{Cl}_2$			

Для этого процесса возможны варианты:

а) если электролиз проводится в электролизёре с разделёнными электродными пространствами, то продукты катодной и анодной реакции

не перемешиваются, и в результате получатся водород, гидроксид натрия и хлор:



б) если электролиз проводится в электролизёре без разделения электродных пространств, то в результате взаимодействия хлора со щёлочью образуется гипохлорит натрия:



а при разогреве электролита может получаться и хлорат натрия:



На практике используют оба варианта электролиза.

Пример 3.4. Электролиз водного раствора сульфата меди с медным анодом.

Решение.



(-) К:	$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	1
(+) А:	$\text{Cu}, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$	1

В данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде. Этот метод применяется в промышленности для рафинирования (очистки) металлов от примесей, а также для покрытия металлами различных деталей.

Пример 3.5. Электролиз водного раствора сульфата никеля на инертных электродах.

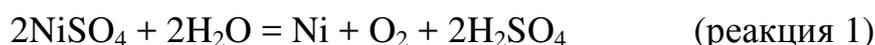
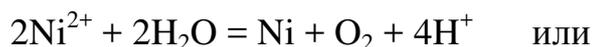
Решение.



Так как никель в ряду активности стоит в промежутке от алюминия до олова, то на катоде будут восстанавливаться ионы никеля совместно с водой, а на аноде будет окисляться вода:

(-) К:	Ni ²⁺ , H ₂ O	Ni ²⁺ + 2ē = Ni	2
		2H ₂ O + 2ē = H ₂ + 2OH ⁻	2
(+) А:	SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	2H ₂ O - 4ē = O ₂ + 4H ⁺	1

В этом случае процесс электролиза можно описать только двумя уравнениями реакций, суммируя анодную реакцию отдельно с каждой катодной реакцией:



Законы электролиза

Количественная характеристика процессов электролиза определяется двумя законами Фарадея (1833 – 1834 гг)

I закон Фарадея

Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = k \cdot Q,$$

где m – масса выделившегося вещества, г

Q – количество прошедшего электричества, Кл или г/А·ч

k – коэффициент пропорциональности

Т.к. $Q = I \cdot \tau$, то $m = k \cdot I \cdot \tau$,

где I – сила тока, А

τ – время электролиза, ч. или с.

II закон Фарадея

При постоянном количестве прошедшего электричества массы образующихся на электродах веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

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

Для выделения одного эквивалента вещества нужно пропустить через электролизёр 1 Фарадей количества электричества.

F – число Фарадея

$$1F = 96485 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$$

$$1 \text{ А}\cdot\text{ч} = 3600 \text{ Кл}$$

В обобщённом виде законы Фарадея можно записать:

$$m = \frac{M_{\text{э}} I \tau}{F}$$

Если $I \cdot \tau = 1 \text{ Кл}$, то $m = \frac{M_{\text{э}}}{F} = K$. Величина K называется электрохимическим эквивалентом – число, показывающее, какая масса вещества выделяется на электродах при прохождении одного кулона электричества.

При электролизе не всё количество пропущенного через электролизер электричества расходуется на основной процесс – получение полезного продукта. Часть электричества идёт на побочные процессы: разложение воды, окисление или восстановление примесей металлов. Возможны небольшие утечки тока, падение напряжения на клеммах токопроводов и т.д. Поэтому практический выход продукта ниже теоретически рассчитанного.

Показателем эффективности электролиза является выход по току ($\eta, \%$) – отношение массы фактически полученного при электролизе полезного продукта ($m_{\text{пр}}$) к его массе, отвечающей законам Фарадея ($m_{\text{теор}}$):

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Применение электролиза

Процессы электролиза расплавов и растворов солей широко используются на практике при получении металлов. Электролизом получают щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, цинк, медь, золото и другие.

Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов применяется для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий. Электрохимические технологии занимают важное место в получении защитных и декоративных металлических покрытий.

Электрохимическим способом получают многие неорганические и органические вещества. Это производство фтора, хлора, гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, йодной кислоты, персульфатов, пероксида водорода, гидроксилamina, бромциана, тетраэтилсвинца, салицилового альдегида, сорбита, эпоксипропана и др. Нужно отметить, что даже при равной стоимости электрохимические технологии имеют определенные преимущества перед химическими, поскольку меньше загрязняют окружающую среду, обладают более высокой селективностью и дают меньше побочных процессов.

4. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Большинство химических элементов являются металлами. Многие из них благодаря высокой химической активности в природе находятся в связанном состоянии. Такие металлы, как золото, серебро и медь, известны человеку с доисторических времен. В древние и средние века считали, что существует только 7 металлов (золото, серебро, медь, олово, свинец, железо и ртуть). М. В. Ломоносов определял металл как «светлое тело, которое ковать можно» и относил к металлам золото, серебро, медь, олово,

железо и свинец. А. Лавуазье в «Начальном курсе химии» (1789) упоминал уже 17 металлов. В начале XIX в. последовало открытие платиновых металлов, а затем щелочных, щелочноземельных и ряда других.

К наиболее распространенным в природе металлам относятся алюминий (8,8% масс.), железо (4,65 % масс.), кальций (3,6% масс.), натрий (2,64% масс.), калий (2,5 % масс.), магний (2,1 % масс.) и титан (0,57% масс.), только небольшая часть металлов находится в земной коре в свободном состоянии (в виде простых веществ): платиновые металлы, золото, серебро, ртуть. Остальные находятся в виде химических соединений с другими элементами (в виде руд).

В технике металлы делят на:

а) черные – Fe, Mn, Cr;

б) цветные:

тяжелые – Cu, Zn, Sn, Pb;

легкие – Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Al;

драгоценные – Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh, Au, Ag;

редкие – тугоплавкие (Ti, Zr, V, Mo...), легкие (Cs, Sr.);
редкоземельные (Sc, La...), рассеянные (Ga, In, Tl, Ge.); радиоактивные (Po, Ra, актиноиды), малые (Hg, Bi.).

Благодаря общности строения атомов и природы кристаллических решеток, металлы обладают схожими физическими и химическими свойствами. В основе структуры металлов лежит кристаллическая решетка из положительных ионов и атомов, погруженная в плотный газ подвижных электронов. Эти электроны компенсируют силы электрического отталкивания между положительными ионами и тем самым, связывают их в твердые тела. Такой тип химической связи называют металлической связью. Она обуславливает важнейшие физические свойства металлов: пластичность, электропроводность, теплопроводность, металлический блеск.

Пластичность – это способность металлов изменять форму при ударе, прокатываться в тонкие листы и вытягиваться в проволоку. При этом происходит смещение атомов и ионов кристаллической решетки, однако связи между ними не разрываются, так как соответственно перемещаются и электроны, образующие связь.

Высокая электропроводность металлов объясняется присутствием свободных электронов, которые под влиянием даже небольшой разности потенциалов перемещаются от отрицательного полюса к положительному. С повышением температуры колебания ионов и атомов металлов усиливаются, что затрудняет движение электронов и тем самым приводит к уменьшению электропроводности. При низких температурах колебательное движение ионов и атомов, наоборот, сильно уменьшается, и электропроводность возрастает. Лучший проводник электричества – серебро, за ним идут медь, золото, алюминий, железо. Также изменяется и теплопроводность металлов, которая вызвана как высокой подвижностью свободных электронов, так и колебательным движением ионов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры в массе металла. Металлический блеск тоже связан с наличием свободных электронов.

Из других физических свойств металлов наибольший практический интерес представляют плотность, температура плавления и твердость. Самый легкий из металлов – литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$), самый тяжелый – осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$). Металлы с плотностью меньше 5 г/см^3 называются легкими, остальные – тяжелыми. Температуры плавления металлов различаются очень сильно: цезий и галлий можно расплавить теплом ладоней, а температура плавления вольфрама $+3410 \text{ }^\circ\text{C}$. При обычных условиях единственный жидкий металл – ртуть. В парообразном состоянии все металлы одноатомны, их кристаллическая решетка разрушается. Пыль и пары металлов токсичны. К наиболее токсичным относятся следующие

металлы (ПДК – мг/м³): Be (10-3), Hg (10-3), Pb (10-2), Cd (10-2), Ag (10-2), Ni, Rh, Tl, In (10-1).

Металлы различаются по твердости. Самый твердый из них – хром – режет стекло, а самые мягкие – калий, рубидий и цезий – легко режутся ножом. Прочность, температура плавления и твердость зависят от прочности металлической связи. Она особенно велика у тяжелых металлов.

Химические свойства металлов определяются слабой связью валентных электронов с ядром атома. Атомы сравнительно легко отдают их, превращаясь при этом в положительно заряженные ионы, поэтому металлы являются хорошими восстановителями. В этом их главное и наиболее общее химическое свойство.

Как восстановители металлы вступают в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества (неметаллы), кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие вещества. Соединения металлов с кислородом называются оксидами, с галогенами – галогенидами, с серой – сульфидами, с азотом – нитридами, с фосфором – фосфидами, с углеродом – боридами, с водородом – гидридами и т.д. Многие из этих соединений нашли важное применение в технике.

Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов (ряду напряжений) левее водорода, обычно вытесняют (восстанавливают) водород из разбавленных кислот типа HCl или H₂SO₄, а металлы, стоящие правее водорода, его не вытесняют. Руководствуясь рядом стандартных электродных потенциалов, можно сказать, что металл вытесняет (восстанавливает) из растворов их солей многие следующие за ним металлы.

Активные металлы (щелочные и щелочноземельные) взаимодействуют и с водой, которая в этом случае выступает в роли окислителя. Металлы, гидроксиды, которые амфотерны, как правило, взаимодействуют с растворами и кислот, и щелочей.

Металлы могут образовывать химические соединения между собой. Такие соединения обычно образуют типичные металлы с металлами, обладающими слабыми металлическими свойствами, например соединения натрия со свинцом: Na_5Pb_2 , NaPb , Na_2Pb , Na_4Pb . Соединения одних металлов с другими носят общее название интерметаллидов, интерметаллических соединений или металлоидов.

Металлы и их катионы имеют вакантные молекулярные орбитали, и поэтому большинство из них являются комплексообразователями и входят в состав комплексных соединений.

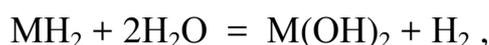
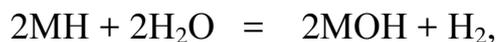
Все металлы, исходя из конфигурации внешнего энергетического уровня электронной оболочки, можно разделить на s-, p-, d- и f- металлы.

Общие свойства s-металлов

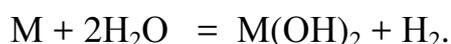
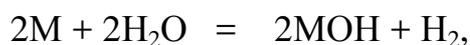
Атомы s-металлов имеют на внешнем электронном уровне соответственно 1 или 2 электрона: ns^1 или ns^2 . К ним относятся металлы главных подгрупп I (Li, K, Na, Rb, Cs, Fr) и II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

В большинстве случаев степень окисления катионов s-металлов равна +1 и +2. По мере увеличения порядкового номера атомов растут их радиусы и уменьшаются энергии ионизации; все s-металлы – сильные восстановители, их восстановительная способность возрастает в группах от Li к Cs и от Be к Ba.

При взаимодействии с водородом s-металлы образуют ионные гидриды MH и MH_2 , которые в присутствии воды подвергаются гидролизу:



Все s-металлы (кроме Be и Mg) бурно реагируют с водой:



Все s-металлы образуют оксиды, при растворении которых в воде образуются гидроксиды. Оксид магния слабо растворим в воде, его гидроксид $Mg(OH)_2$ имеет основной характер. Оксид бериллия амфотерен.

При взаимодействии с галогенами образуются хорошо растворимые в воде галогениды. В атмосфере фтора и хлора все s-металлы воспламеняются, а при соприкосновении с жидким бромом K, Rb и Cs дают взрыв. При умеренном нагревании они взаимодействуют с серой, углеродом и другими неметаллами. Во всех случаях атомы этих металлов превращаются в катионы ($M-ne = Mn^+$); химическая связь в образующихся веществах имеет ионный характер.

Гидроксиды и соли s-металлов широко распространены и применяются в технике, например, в машиностроении – для обезжиривания деталей, нейтрализации стоков ($NaOH$, Na_2CO_3), в энергетике – для водоподготовки ($NaOH$, $NaCl$), для защиты от коррозии (смесь $LiCl - LiOH$), в металлургии, в химической промышленности, в быту ($NaCl$, Na_2CO_3), в сельском хозяйстве (KCl , KNO_3 , K_2SO_4), медицине и т.д. Из соединений магния наибольшее применение нашел MgO (наполнитель резины, в производстве огнеупоров и строительных материалов) и $MgCl_2$ (в производстве магнезиального цемента). Бериллий находит применение в атомной технике – в ядерных реакторах в качестве замедлителя нейтронов, а в смеси с полонием – для получения нейтронов. Пластинки бериллия прозрачны для рентгеновского излучения, поэтому они используются в рентгеновских трубках в качестве лучепропускающих окон.

В основном Mg и Be в промышленности применяются в виде сплавов с другими металлами. Введение Be повышает прочность металлических сплавов, их твердость, упругость и коррозионную стойкость. Бериллиевая бронза (сплав Cu – Be, содержащий 2,5 % масс). Be применяется для производства пружин и других упругих элементов приборов и устройств.

Сплавы магния – электрон (с алюминием и цинком), магнилий (с алюминием), МА-8 (с марганцем и церием) используются в авиационной технике и других отраслях.

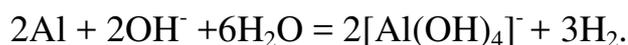
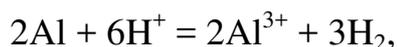
Общие свойства p-металлов

Атомы p-металлов на внешнем электронном уровне имеют от одного до трех p-электронов. Увеличение количества электронов на внешнем энергетическом уровне приводит к снижению восстановительной способности элементов и частичной утрате некоторыми из них типично металлических черт: мягкости, легкоплавкости. К p-металлам относятся: Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Po, иногда к ним также относят полуметаллы, такие как сурьма и астат. Наиболее технически важными из них являются алюминий, олово и свинец.

По распространенности в земной коре алюминий уступает место только кислороду и кремнию. Это серебристо-белый металл, легкий ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), легкоплавкий ($t_{\text{пл}} = 660,4 \text{ }^\circ\text{C}$), пластичный, легко вытягивается в проволоку и фольгу. Электропроводность алюминия довольно высока и уступает только серебру и меди.

Алюминий отличается своей химической активностью. Он сильный восстановитель. Уже при комнатной температуре взаимодействует с кислородом, хлором и бромом, при нагревании до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ – с азотом. В большинстве соединений имеет степень окисления +3. Координационное число алюминия в соединениях обычно равно 4 или 6.

Алюминий – амфотерный металл, способный растворяться в кислотах и щелочах:



Порошкообразный алюминий энергично сгорает на воздухе. Благодаря этой своей способности столь интенсивно окисляться, он

постоянно покрыт плотной окисной пленкой Al_2O_3 , которая препятствует его дальнейшему окислению.

Инертность оксида алюминия настолько велика, что покрытый им алюминий практически не реагирует с концентрированной и разбавленной азотной кислотой, с трудом взаимодействует с концентрированной и разбавленной серной кислотой, не растворяется в ортофосфорной кислоте. Хотя, даже при обычной температуре, реагирует с хлором и бромом, а при нагревании – с фтором, йодом, серой, углеродом, азотом, растворяется в растворах щелочей. Оксид алюминия используют для получения некоторых марок цемента, для обработки поверхностей, так как он обладает высокой твердостью (разновидность оксида – корунд). Оксид алюминия (глинозем) существует в нескольких кристаллических модификациях, из которых устойчивы α -форма и γ -форма. Но даже только одна форма α - Al_2O_3 в природе очень многолика – это и красный рубин (примесь хрома), и синий сапфир (примеси титана и железа), лейкосапфир и другие – все это разновидности минерала корунд.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ используется для крашения тканей, изготовления керамики и как нейтрализующий агент.

Алюминий в технике также используют для насыщения поверхности стальных и чугунных изделий с целью защиты этих изделий от коррозии – этот процесс называется алитированием.

Тонкая алюминиевая фольга используется как упаковочный материал для продуктов питания (например шоколада), более толстая – для изготовления банок для напитков.

Алюминиевые сплавы обладают малой плотностью – 2,5-3,0 г/см³ – в сочетании с достаточно хорошими механическими свойствами и удовлетворительной устойчивостью к окислению. По своим прочностным характеристикам и по износостойкости они уступают сталям, некоторые из

них также не обладают хорошей свариваемостью, но многие из них обладают характеристиками, превосходящими чистый алюминий.

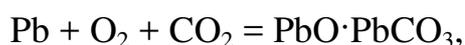
Особо выделяются алюминиевые сплавы с повышенной пластичностью, содержащие до 2,8% Mg и до 2,5% Mn; они обладают большей, чем чистый алюминий прочностью, легко поддаются вытяжке, близки по коррозионной стойкости к алюминию.

Дюралюмины (от французского слова *dur* – твердый, трудный) – твердый алюминий, это сплавы на основе алюминия, содержащие: 1,4-13% Cu; 0,4-2,8% Mg; 0,2-1,0% Mn; 5-7% Zn; 0,8-1,8% Fe ; 0,02-0,35% Ti и другие. Дюралюмины – наиболее прочные и наименее коррозионностойкие из алюминиевых сплавов. Склонны к межкристаллической коррозии. Для защиты листового дюралюминия от коррозии его поверхность плакируют чистым алюминием. Они не обладают хорошей свариваемостью, но благодаря своим остальным характеристикам применяются везде, где необходима прочность и легкость. Наибольшее применение нашли в авиастроении для изготовления некоторых деталей турбореактивных двигателей.

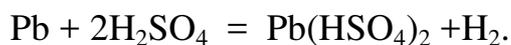
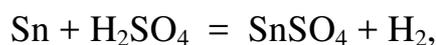
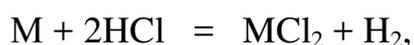
Магналии – названы так из-за большого содержания в них магния, сплавы на основе алюминия, содержащие: 5-13% Mg; 0,2-1,6% Mn; 1,75-2,25% Ni; до 0,15% Be; до 0,2% Ti; до 0,2% Zr и другие. Магналии отличаются высокой прочностью и устойчивостью к коррозии в пресной и даже морской воде. Магналии также хорошо устойчивы к воздействию азотной кислоты, разбавленной серной кислоты, ортофосфорной кислоты, а также в средах, содержащих SO₂.

Силумины – сплавы на основе алюминия с большим содержанием кремния. При своих относительно невысоких прочностных характеристиках силумины обладают наилучшими из всех алюминиевых сплавов литейными свойствами. Они наиболее часто используются там, где необходимо изготовить тонкостенные или сложные по форме детали.

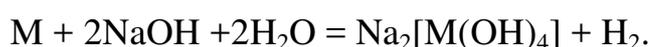
Олово и свинец относительно распространены в земной коре (масс. доля $8 \cdot 10^{-2} \%$ и $1,6 \cdot 10^{-3} \%$). Это легкоплавкие [$t_{\text{пл}}(\text{Sn}) = 232 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Pb}) = 327 \text{ }^{\circ}\text{C}$], мягкие металлы серебристо-белого (олово) и голубоватого (свинец) цвета. Олово существует в виде двух модификаций – α (серое) и β (белое), существенно отличающихся по плотности ($5,75 \text{ г/см}^3$ и $7,3 \text{ г/см}^3$). Для олова характерны степени окисления +2, +4, для свинца +2. Олово в обычных условиях устойчиво к действию воздуха и воды, а свинец окисляется, покрываясь синевато-серой пленкой:



Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют олово и практически не действуют на свинец. В концентрированной соляной и серной кислотах, особенно при нагревании, оба металла растворяются:



Азотная кислота растворяет оба металла. Олово и свинец – амфотерные металлы, поэтому растворяются не только в кислотах, но и щелочах:



В современной технике олово в основном используется для лужения, т.е. для покрытия им других металлов. Листовое железо, покрытое оловом, называют белой жстью. Олово по сравнению с железом более коррозионно-стойко, и при повреждении оловянного покрытия на жести оно может стать катодом, поэтому белая жсть химически устойчива к воздействию воздуха и воды только при неповрежденном покрытии. Олово входит в состав сплавов с медью (бронзы), с медью и цинком (латунь), сурьмой (баббит) и др. Будучи легко плавким и химически стойким, оно

используется для паяния металлических изделий, легко прокатывается в тонкие листы (фольгу).

Оксид олова SnO используется для изготовления эмалей, а SnO_2 – силикатных материалов: эмалей, глазурей, керамики, молочного стекла, абразивов для полировки мягких поверхностей. SnCl_2 и SnCl_4 применяют в текстильной промышленности при нанесении рисунка на ткани. Сульфид олова SnS_2 используется в качестве золотистого пигмента (сусальное золото). Органические соединения олова типа SnR_4 (где R – алкильный радикал) применяют как стабилизаторы и антиокислители синтетических каучуков, при пропитке текстильных материалов и древесины для придания им антисептических свойств.

Свинец, будучи очень мягким, легко подвергается механической обработке, из него изготавливают листы, трубки, дробь и т.д. Хорошо поглощает рентгеновское и γ -излучения, поэтому его используют для защиты от вредных излучений при работе с радиоактивными веществами. Из различных сплавов свинца изготавливают подшипники, типографские шрифты, пули. Сплавы свинца с оловом применяют в качестве мягких припоев. Из него изготавливают пластины аккумуляторов.

Свинец и его растворимые соединения очень ядовиты. Наибольшее практическое значение имеют его оксиды PbO и PbO_2 . PbO входит в состав оптических стекол и хрусталя, применяется в резиновой промышленности как наполнитель. PbO_2 находит применение в качестве окислителя, например в производстве спичек. Оба оксида применяют для изготовления аккумуляторов. В лакокрасочной промышленности используется смешанный оксид Pb_3O_4 (ярко-красный сурик), PbCrO_4 (оранжево-красный) и $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (белила). Ацетат свинца (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ применяют при крашении тканей, его водный раствор известен в медицине под названием свинцовая примочка.

Общие свойства d-металлов

Атомы большинства d-металлов имеют на внешнем слое по два s-электрона и на предвнешнем слое – от одного до десяти электронов $[(n-1)d^{1-10}ns^2]$, они образуют побочную подгруппу периодической системы. Это семейство очень многочисленно, мы рассмотрим только основные свойства d-металлов IV периода – наиболее распространенных и широко применяемых в промышленности.

В IV период входят десять элементов: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. В виде простых веществ эти элементы образуют блестящие металлические кристаллы. От Sc к Cu увеличивается электрическая проводимость; аномально низкой проводимостью обладает Mn. По плотности Sc ($\rho = 3,0 \text{ г/см}^3$) и Ti ($\rho = 4,54 \text{ г/см}^3$) относятся к легким металлам, остальные можно считать тяжелым, из которых наибольшей плотностью обладают Ni ($\rho = 8,90 \text{ г/см}^3$) и Cu ($\rho = 8,93 \text{ г/см}^3$). По механическим свойствам Sc, V и Cu относятся к пластичным металлам; остальные по возрастанию твердости можно расположить в следующий ряд: Zn, Co, Fe, Ni, Ti, Cr, Mn. При этом ничтожные примеси, способствуя образованию атомных связей в кристалле, резко увеличивают твердость металлов. Все d-металлы IV периода, кроме Zn, плавятся при температурах выше 1000 0C и считаются тугоплавкими.

Все рассматриваемые металлы, кроме Fe (и отчасти меди), устойчивы к коррозии за счет образующейся на их поверхности плотной пленки оксида. Рыхлые продукты окисления железа кислородом и водой не предохраняют металл от дальнейшей коррозии. Медь покрывается зеленоватым налетом продуктов окисления, в образовании которых участвует и углекислый газ:



При сильном нагревании кислород действует на металлы, переводя их в оксиды. Характер оксидов зависит от степени окисления образующего

их металла. Оксиды Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , ZnO и их гидраты амфотерны. Оксиды Fe_2O_3 и CuO и их гидраты проявляют признаки амфотерности, взаимодействуя при нагревании с расплавленными или концентрированными щелочами:



или



Атомы и катионы d-металлов являются сильными комплексообразователями.

Рассматриваемые металлы имеют низкие значения (кроме меди) стандартных электродных потенциалов, они окисляются ионами H^+ ; а в некоторых случаях даже водой. Разбавленный раствор HCl окисляет эти металлы в хлориды. Концентрированные растворы серной кислоты окисляют металлы в сульфаты; Cr , Fe , Co , Ni при этом пассивируются, H_2SO_4 восстанавливается в SO_2 .

В разбавленных растворах азотной кислоты Ti , V , Mn (на холоду) не растворяются; Sc , Cr , Fe окисляются в нитраты, в которых металлы проявляют степень окисления +3, а Co , Ni , Cu , Zn в нитраты со степенью окисления металлов +2. Концентрированные растворы азотной кислоты превращают титан в нерастворимый гидроксид H_2TiO_3 (титановую кислоту), ванадий в HVO_3 (ванадиевую кислоту), Mn в $\text{Mn(NO}_3)_2$, пассивируют хром и железо, при концентрации выше 70%. Титан окисляется в концентрированных растворах щелочей при нагревании с образованием титаната щелочного металла $\text{M}_2[\text{Ti(OH)}_6]$, железо при этих условиях образует $\text{M[Fe(OH)}_4]$. Цинк окисляется в разбавленных растворах щелочей в цинкаты $\text{M}_2[\text{Zn(OH)}_4]$.

Титан и его сплавы, устойчивые к коррозии, являются важными конструкционными материалами. По удельной прочности титан превосходит все другие металлы. Различают α -сплавы титана (с

алюминием и хромом), предназначенные для эксплуатации при температурах ниже $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, и β -сплавы (с молибденом и ванадием) – для работы в высокотемпературных условиях. Сплав титана с железом (ферротитан) используется как добавка к сталям, повышающая их прочность. Титаном покрывают внутри емкости для особо агрессивных сред в пищевой промышленности. Тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1870\text{ }^{\circ}\text{C}$) и химически стойкий TiO_2 служит белым наполнителем в производстве пластмасс, резины, бумаги, волокон, в лакокрасочной промышленности (титановые белила). Его производные применяют для дубления и наполнения кож.

Ванадий в виде феррованадия вводится в состав сталей. Эти стали отличаются большой пластичностью и высоким пределом усталости, добавки ванадия повышают упругость и стойкость к истиранию. Оксид V_2O_3 и ванадат аммония NH_4VO_3 применяют как протраву при крашении тканей, а V_2O_5 – как катализатор в производстве серной кислоты и многих реакциях органического синтеза, в стекольном производстве. NH_4VO_3 входит в состав чернил и типографских красок, с его помощью готовят анилин.

Хром входит в состав многих железных сплавов, придавая им прочность и твердость, но снижая пластичность. Сплавы хрома с никелем (с добавками Mo , Ti , V , Si) называются нихромами и используются как конструкционные материалы, сохраняющие прочность до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из сплавов хрома с медью (хромистых бронз) делают трущиеся электроконтакты. Широко используется хромирование – нанесение на поверхность металла коррозионно-стойкого, упрочняющего или декоративного покрытия из хрома. Тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2265\text{ }^{\circ}\text{C}$), твердый химически инертный Cr_2O_3 , темно-зеленого цвета, используют для шлифовальных паст (полирит), красок, хромовых катализаторов. Оксид CrO_3 используют при хромировании и выплавке лигированных сталей.

Чистый марганец лишен пластичности, поэтому он не может быть основой для конструкционных сплавов, его используют в качестве добавок к сталям. Сталь с добавкой Mn (0,3 –14 %) имеет повышенную стойкость к ударам и истиранию. Из сплавов Al с Mn изготавливают очень сильные постоянные магниты. Манганин (12% Mn, 3% Ni, 85% Cu) обладает малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими ценными электротехническими свойствами. Диоксид марганца MnO_2 широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перманганатометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в частности, содержатся в ускорителях «высыхания» масляной краски (точнее масло, входящее в состав краски, не высыхает, а окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Железо в основном перерабатывается в чугуны и стали, содержание в которых углерода и добавок различных металлов изменяется в широких пределах. Оксид железа FeO используют в качестве пигментов для производства красок (от красно-бурых до черных). Железный купорос ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) применяют для крашения тканей и кож, при консервировании дерева, для очистки сточных промышленных вод от хромовых солей и цианидов, для приготовления минеральных красок.

Кобальт и никель применяют для получения жаропрочных сплавов. В больших количествах никель расходуется на никелирование, он также является катализатором процесса гидрогенизации жиров. Сульфат кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и оксид никеля NiO используют для получения окрашенных стекол и эмалей, пигментов, а сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – в парфюмерной промышленности, в производстве щелочных аккумуляторов. В организмах человека и животных кобальт входит в состав витамина B12, недостаток которого вызывает малокровие.

Медь применяют в радио- и электротехнике, благодаря пластичности, из нее делают тонкую проволоку, необходимую для электронных приборов. Высокая электропроводность меди дает использовать ее в теплообменниках. На основе меди производится много сплавов. Оксид CuO применяют в производстве стекла и эмалей, хлорид и нитрат меди (II) – для изготовления минеральных красок и в пиротехнике. Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) расходуется для консервирования дерева и как инсектицид. Окрашенные соли меди применяют как пигменты. Растворимые соединения меди ядовиты.

Цинк из-за своей хрупкости в определенном интервале температур не находит самостоятельного применения как конструкционный материал. Его используют для изготовления сплавов, для нанесения на черные металлы в виде защитных покрытий, для сухих гальванических элементов. Порошок цинка применяют в химических процессах в качестве восстановителя. Оксид ZnO применяют в качестве белого пигмента (цинковые белила), как наполнитель в производстве резины, при получении стекла, керамики, спичек, пластмасс, зубного цемента, косметических средств. Сульфат и хлорид цинка используют в производстве химических волокон. ZnCl_2 служит флюсом при горячем цинковании, лужении и паянии, им протравливают металлы.

Основные способы получения металлов

Основной промышленный источник получения металлов – их руды. Рудами называют полезные ископаемые (горные породы), если содержание в них нужных металлов делает рентабельной их добычу.

Руда является смесью различных минералов. Тот их них, из которого извлекают металл, называют рудным, а остальное – пустой породой.

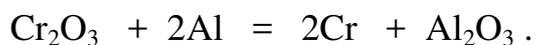
В природных соединениях металлы находятся в окисленном состоянии, поэтому основной процесс металлургии – процесс восстановления металлов.



Для восстановления металлов в промышленности используют различные процессы: пирометаллургические, гидрометаллургические, электрометаллургические.

Пирометаллургическими (от греч. *piros* – огонь) называют процессы восстановления металлов из безводных соединений при высоких температурах. В качестве восстановителей используют более активные металлы, чем получаемый металл (металлотермия) или углерод, реже водород (карботермия).

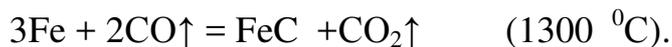
В металлотермии роль восстановителя играет активный металл, образование оксида или галогенида которого сопровождается большим тепловым эффектом. В этом качестве чаще всего используется алюминий, в этом случае процесс называется алюмотермией. Этим методом получают магний (из MgO), кальций (из CaO), стронций (из SrO), ванадий (из V_2O_5), хром (из Cr_2O_3), марганец (из Mn_3O_4), кобальт (из Co_3O_4). Например:



Примером карботермии могут служить способы получения кобальта, никеля, цинка, магния, олова. Но особое значение этот метод приобрел для восстановления такого распространенного металла, как железо, в этом случае углерод применяется обычно в виде кокса. Доменный способ получения основного продукта тяжелой промышленности – чугуна – является карботермией. Химизм превращения железной руды (например, красного железняка Fe_2O_3) в чугун заключается в последовательном восстановлении оксидов железа до железа оксидом углерода (II), который передвигается в противотоке:

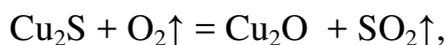


В нижних слоях домы частично образуется цементит, который остается в чугуне, доводя в нем содержание углерода до 5%:

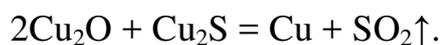


В пирометаллургии используется также способность сульфидов металлов восстанавливать их оксиды, что приводит к самовосстановлению металлов из смеси их соединений. Таким образом получают медь и свинец из их сульфидных руд.

При обжиге рудного концентрата часть сульфида окисляется в оксид:

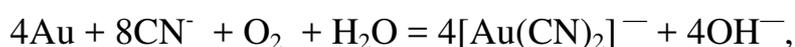


который в процессе «выдержки» восстанавливается оставшейся частью сульфидов:

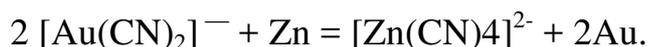


В результате этих процессов получают черновые металлы, содержащие до 1-2 % примесей и требующие дополнительной очистки.

Гидрометаллургическими являются процессы восстановления металлов из водных растворов их солей. Наиболее известным является способ извлечения золота из руд, разработанный в 1843 г. русским инженером П.Р. Багратионом и применяемый до настоящего времени в металлургии золота. Золотоносный песок обрабатывается жидкостями, растворяющими золото, чаще всего раствором цианида натрия NaCN, в котором золото растворяется в присутствии кислорода с образованием комплексных анионов:



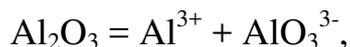
Из полученного раствора золото выделяют цинком:



Осажденное золото обрабатывают для отделения от него цинка разбавленной серной кислотой, промывают и высушивают. Дальнейшая очистка золота от примесей (главным образом серебра) производится горячей концентрированной серной кислотой или путем электролиза.

К электрометаллургическим относятся процессы восстановления металлов электронами катода при электролизе. Если электролизу подвергается водный раствор, то способ называется гидроэлектрометаллургией; если используется электролиз расплава – пироэлектрометаллургией.

Методами пироэлектрометаллургии получают очень активные металлы, которые легко окисляются кислородом воздуха и водой. Из-за этого соединения металлов переводят в расплав, который и подвергают электролизу, оберегая металл, выделяющийся на катоде, от действия воздуха. Этот метод используют для получения алюминия из его оксида. Al_2O_3 из-за тугоплавкости ($t_{\text{пл}} = 2050 \text{ }^\circ\text{C}$) расплавляют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 при $900\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего проводят электролиз расплава. Оксид алюминия диссоциирует в криолите:



На катоде восстанавливаются ионы алюминия, ионы AlO_3^{3-} окисляются на аноде:



Методы гидроэлектрометаллургии применяются в производстве чистых металлов. Для этого металл (или его оксид), загрязненный примесями, растворяют в кислоте, щелочи или каком-либо ином растворителе, и раствор подвергают электролизу. Так получают чистый свинец электролизом раствора $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$, олово из $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, никель из NiSO_4 , медь из CuSO_4 , цинк из ZnSO_4 .

Коррозия металлов

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой. Коррозия приводит к большим материальным потерям, происходящим в результате разрушения трубопроводов, металлических частей химического оборудования, машин, цистерн и пр. Значительными являются также

косвенные потери от коррозии. К ним относятся утечка нефти и газов из прокорродировавшего трубопровода, загрязнение окружающей среды, вредное влияние на здоровье человека. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов имеет большое значение.

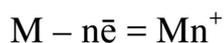
В зависимости от механизма протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не являющихся электролитами. При химической коррозии происходит непосредственное гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. Она подразделяется на газовую коррозию – разрушение металла под действием агрессивных газов (кислорода, оксидов серы, углерода, азота) и коррозию в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях (смазочные масла, нефть и нефтепродукты).

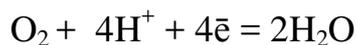
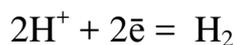
К **электрохимической коррозии** относятся все случаи коррозии в присутствии электролита.

На скорость коррозии оказывает влияние температура и природа электролита. Чем более кислая среда электролита, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем интенсивнее протекает коррозия. В случае контакта двух металлов скорость коррозии тем выше, чем больше разность электродных потенциалов металлов.

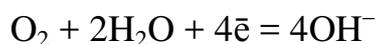
При электрохимической коррозии происходит окисление металлов по уравнению, которое может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (например, ржавчины), так и к переходу металла в раствор в виде ионов:



Одновременно происходит восстановление окислителей окружающей среды, важнейшими из которых являются растворенный кислород и ионы водорода. При этом восстановление в кислой среде может протекать по уравнениям:



а в нейтральной – по уравнению:



Электрохимическую коррозию можно разделить на несколько видов.

1. Атмосферная коррозия (коррозия во влажном воздухе). Пары воды и растворенные в ней газы (кислород и газы, образующие с водой кислоты: углекислый газ, оксиды серы и азота) конденсируются на поверхности металла, образуя тонкую пленку электролита, при этом резко увеличивается скорость передачи электронов от металла к молекулам воды, что приводит к разрушению подземных сооружений, так как металл соприкасается с влагой грунта, содержащей растворенный воздух. Скорость коррозии при этом зависит от состава грунтовых вод, а также от структуры и минералогического состава грунта.

2. Коррозия при неравномерной аэрации наблюдается, когда доступ растворенного кислорода к различным участкам детали или конструкции неодинаков. При этом те участки металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее. Это объясняется тем, что на участках, где доступ кислорода больше, вследствие восстановления кислорода происходит подщелачивание, и металлы (в частности железо) пассивируются. На неаэрируемых участках происходит окисление металла.

3. Гальванокоррозия возникает в случае наличия двух металлов: в сплавах или при непосредственном контакте. Ее механизм практически не отличается от механизма действия гальванических элементов. Участки металла с меньшим электродным потенциалом являются анодными, а с большим – катодными. На анодных участках происходит окисление металла, электроны переходят на катодный участок, где восстанавливаются окислители. В сплавах катодный и анодный процессы могут протекать отдельно на разных участках поверхности. Возникновение

гальванических пар в большинстве случаев объясняется структурной неоднородностью сплавов. Так в углеродистых сталях роль катодных участков выполняет карбид железа, а роль анодных участков – остальная поверхность стали.

4. Особым видом электрохимической коррозии считают коррозию под действием блуждающих токов. Электрические токи, протекающие по рельсам трамваев, метро, электрифицированных железных дорог, работающих на постоянном токе, при нарушении контакта стремятся обойти сопротивление, и часть тока уходит в землю. Такие токи называют блуждающими. Если на их пути встречаются металлические сооружения (кабели, трубопроводы и пр.), токи проходят по ним и возвращаются к источнику. Та часть металлического подземного сооружения, из которого постоянный ток выходит в землю, является анодом. При прохождении тока во влажной земле происходит электролиз, и на аноде выделяется кислород, который окисляет и разъедает металл. Участки подземного металлического сооружения, куда приходят блуждающие токи, являются катодной зоной, эти участки не подвергаются коррозии.

Для защиты металлов от коррозии применяют разнообразные методы, которые условно можно разделить на следующие группы: а) применение химически стойких сплавов; б) использование защитных покрытий (металлических и неметаллических); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды.

Из химически стойких сплавов наибольшее применение имеют нержавеющие и легированные стали.

Металлические покрытия в зависимости от соотношения электродных потенциалов покрытия и основного металла делятся на анодные (если потенциал покрытия меньше, чем основного металла) и катодные (если потенциал покрытия больше).

При нарушении целостности анодного покрытия образуется гальваническая пара, в которой покрытие является анодом и окисляется (корродирует), а изделие является катодом, и на его поверхности в зависимости от среды восстанавливаются ионы водорода и (или) кислород.

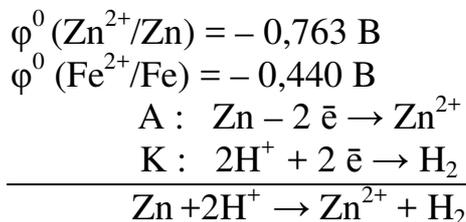
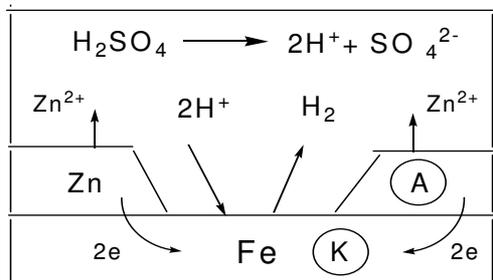


Рис. 3. Схема коррозии железа в кислой среде при нарушении анодного покрытия

При нарушении целостности катодного покрытия анодом становится сам материал основного изделия, который корродирует, а на поверхности покрытия восстанавливается окислитель. Поэтому, например, ржавление оцинкованного железа, с одной стороны, и луженого – с другой, при нарушении целостности защитного слоя протекает различно. В первом случае (рис.3) местное повреждение ведет к дальнейшему разрушению защитного слоя цинка, а ржавление железа задерживается.

Во втором случае (рис.4), начиная от поврежденного места, происходит ржавление железа под остающимся неизменным слоем олова. Таким образом, катодные покрытия защищают металл от коррозии только при отсутствии повреждений покрытия.

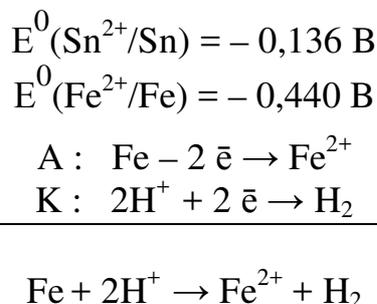
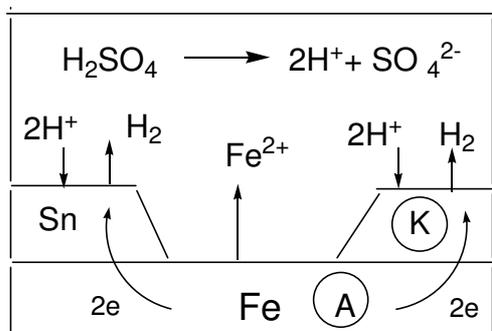


Рис. 4. Схема коррозии железа в кислой среде при нарушении катодного покрытия

К неметаллическим относятся покрытия лаками, красками, эмалями, неокисляющимися маслами, смолами и др. Очень часто металлы защищают химической или электрохимической обработкой поверхности металла, в результате чего на ней образуются плотные защитные оксидные или солевые пленки.

Электрохимические методы защиты основаны на торможении анодных и катодных реакций коррозионного процесса. К ним относятся метод протекторов и катодная защита. Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой конструкции, работающей в воде или влажной почве, присоединяют металл с более отрицательным потенциалом (протектор), в результате чего в паре изделие–протектор изделие становится катодом и не корродирует. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. При катодной защите защищаемая деталь присоединяется к катоду внешнего источника тока, а к аноду – дополнительный электрод (обычно куски железа). При этом защищаемая деталь является катодом и не корродирует.

Изменение свойств коррозионной среды достигают уменьшением концентрации окислителей (например, деаэрацией воды в паровых котлах), созданием специальных защитных атмосфер (когда изделие эксплуатируется в ограниченном объеме), а также с помощью ингибиторов. Ингибиторами называются вещества, при добавлении которых в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии. В зависимости от природы металла и раствора применяются различные ингибиторы: нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфаты натрия, некоторые высокомолекулярные органические соединения и др. Защитное действие этих веществ обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние.

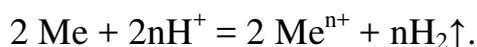
5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5.1. Лабораторная работа №1

Определение эквивалентной и молярной массы металла

Цель работы. Приобретение навыков экспериментального определения эквивалентной и молярной массы двухвалентного металла по объему вытесненного водорода.

В основе работы лежит способность активных металлов (Mg, Al, Zn, Fe и др.) вытеснять водород из разбавленных растворов кислот (HCl, H₂SO₄) по реакции



Зная массу металла и измерив объем выделившегося в реакции водорода, по закону эквивалентов можно определить эквивалентную массу металла, а затем и его молярную массу.

На рисунке 5 изображена установка для выполнения эксперимента.

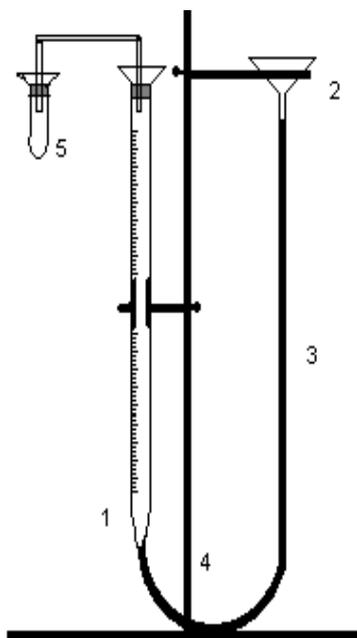


Рис. 5. Установка для определения эквивалентной массы металла

1 - бюретка, 2 - воронка, 3 -
резиновая трубка, 4 - штатив,
5 - пробирка

Установка состоит из бюретки 1 и воронки 2, соединенных резиновой трубкой 3, заполненных водой. Бюретка и воронка крепятся к штативу 4 и представляют собой сообщающиеся сосуды. К бюретке присоединена пробирка 5, в которой осуществляется реакция взаимодействия металла с кислотой.

Получите навеску металла у лаборанта. Перед началом работы убедитесь в герметичности установки. Для этого, проверив, плотно ли вставлены пробки в бюретку и пробирку, поднимите воронку на 10-15 см и зафиксируйте ее в этом положении. Если в течение 1-2 минут уровень воды в бюретке не изменяется, значит установка герметична, и можно приступать к работе.

Установив одинаковый уровень воды в бюретке и воронке, по нижнему краю мениска замерьте уровень воды (V_1) в бюретке.

В пробирку налейте 4-5 мл 10 %-ной соляной кислоты. Фильтровальной бумагой высушите верхнюю часть пробирки. Держа пробирку в наклонном положении, осторожно поместите на край пробирки навеску металла так, чтобы после присоединении пробирки к установке металл находился ниже пробки, но не касался кислоты. Плотно закройте отверстие пробирки пробкой и приведите пробирку в вертикальное положение, чтобы весь металл опустился в кислоту; при этом начнется реакция.

После того как реакция закончится, дайте пробирке охладиться (3-4 мин). Затем, опуская кольцо с воронкой, снова установите одинаковый уровень воды в бюретке и воронке, и вторично замерьте уровень воды в бюретке (V_2).

Определите температуру опыта по термометру, а давление – по барометру.

Необходимо учесть, что водород, собранный над водой в бюретке, насыщен водяным паром. Поэтому общее давление в бюретке, равно

атмосферному ($P_{\text{атм}}$), складывается из парциальных давлений водорода (P_{H_2}) и насыщенного водяного пара ($P_{\text{H}_2\text{O}}$): $P_{\text{атм}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$. Тогда $P_{\text{H}_2} = P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$. Давление водяного пара при температуре опыта определите, пользуясь таблицей 5.1.

Экспериментальные и расчетные данные внесите в таблицу 5.2.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

По разности между двумя объемами воды рассчитайте объем выделившегося водорода $V(\text{H}_2) = V_2 - V_1$.

Расчет эквивалентной массы металла следует проводить двумя способами.

1. По массе выделившегося водорода ($m(\text{H}_2)$).

Находят массу выделившегося водорода, используя уравнению Менделеева-Клайперона:

$$(P_{\text{атм.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \cdot RT,$$

а затем, по выражению закона эквивалентов, определяют экспериментальное значение эквивалентной массы $M'_{\text{э}}(\text{Me})$:

$$\frac{m_{(\text{Me})}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{M'_{\text{э}}(\text{Me})}{M_{\text{э}}(\text{H}_2)}$$

2. По объему выделившегося водорода.

Пользуясь уравнением объединенного газового закона, приводят объем полученного в результате реакции водорода (V_{H_2}) к нормальным условиям ($V_{0\text{H}_2}$):

$$\frac{P_0 \cdot V_{0(\text{H}_2)}}{T_0} = \frac{(P_{\text{атм.}} - P_{\text{H}_2}) \cdot V_{(\text{H}_2)}}{T}$$

и также, по выражению закона эквивалентов, определяют экспериментальное значение эквивалентной массы $M''_{\text{э}}(\text{Me})$:

$$\frac{m_{(\text{Me})}}{V_{0(\text{H}_2)}} = \frac{M''_{\text{э}(\text{Me})}}{V_{\text{э}(\text{H}_2)}}$$

где $V_{\text{э}(\text{H}_2)} = 11,2$ л/моль;

Таблица 5.1

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °С	Давление, Па	Температура, °С	Давление, Па	Температура, °С	Давление, Па
15	1693	20	2319	25	3132
16	1799	21	2452	26	3332
17	1919	22	2612	27	3532
18	2039	23	2786	28	3745
19	2173	24	2959		

Таблица 5.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ

Масса навески металла, г	Условия опыта					Объем водорода в условиях опыта, м ³	Объем водорода, при н.у., м ³	Молярная масса металла, г/моль		Эквивалентная масса металла, г/моль		Ошибка опыта	
	Темпе- ратур а, К	Давление, Па		Уровень воды, м ³				опыт ная	теорет ическа я	опытн ая	теорети ческая	абсол ютная , г/мол ь	относ итель ная, %
		атмо сфер ное	насыщенн ого водяного пара	до опыт а	после опыта								
m (Me)	T	P _{атм}	P(H ₂ O)	V ₁	V ₂	V _{H₂}	V _{0H₂}	M оп.	M теор.	M _э оп.	M _э теор.	Δ абс.	Δ отн.

$V_0(\text{H}_2)$ – объем водорода, приведенный к нормальным условиям;

P_0 и T_0 – значения давления и температуры при н.у.

Исходя из значения молярной массы металла $M_{\text{оп.Ме}}$ и учитывая его валентность, по периодической системе элементов Д.И. Менделеева определяют металл и теоретическое значение его молярной массы $M_{\text{теор.}(Me)}$. Затем рассчитывают теоретическое значение эквивалентной массы $M_{\text{этеор.}(Me)}$:

$$M_{\text{Этеор.}(Me)} = \frac{M_{\text{теор.Ме}}}{W}$$

Абсолютную и относительную погрешности (ошибки) опыта определяют по формулам:

$$\Delta_{\text{абс.}} = |M_{\text{теор.Ме}} - M_{\text{оп.Ме}}|; \quad \Delta_{\text{отн.}} = \frac{\Delta_{\text{абс}}}{M_{\text{теор.Ме}}} \cdot 100\%$$

5.2. Лабораторная работа №2

Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы. Ознакомление с окислительно-восстановительными реакциями, окислителями, восстановителями, влиянием среды на продукты реакции.

1. Взаимодействие хлорида железа (III) с йодидом калия

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте несколько капель раствора йодида калия и крахмального клейстера. Появление синей окраски указывает на образование в растворе молекул йода:



Составьте электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

2. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах

1) В пробирку с 1-2 мл раствора KMnO_4 , подкисленного несколькими каплями разбавленной серной кислоты, добавьте 4-5 мл раствора сульфита натрия (Na_2SO_3). Наблюдайте исчезновение фиолетовой окраски, характерной для иона MnO_4^- .

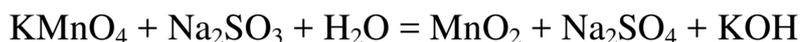
Реакция протекает по схеме:



Составьте ионно-электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

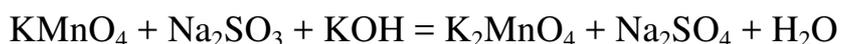
2) В пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 и добавьте 4-5 мл раствора Na_2SO_3 . Наблюдайте выпадение бурого осадка диоксида марганца.

Реакция протекает по схеме:



Составьте ионно-электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

3) В пробирку налейте по 1-2 мл раствора KMnO_4 и концентрированного раствора KOH , затем добавьте 4-5 мл раствора Na_2SO_3 . Наблюдайте изменение фиолетовой окраски раствора на зелёную, характерную для иона MnO_4^{2-} .



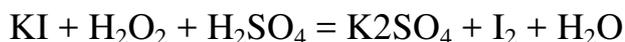
Составьте ионно-электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

Сделайте вывод об изменении степени окисления марганца в реакциях перманганата калия с одним и тем же восстановителем в зависимости от реакции среды (кислая, нейтральная, щелочная).

3. Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода

1) Взаимодействие с йодидом калия.

К 1-2 мл раствора KI, подкисленного серной кислотой, добавьте такое же количество раствора H₂O₂. Наблюдайте выделение свободного йода:



2) Взаимодействие с перманганатом калия.

К подкисленному разбавленной серной кислотой раствору KMnO₄ прибавьте по каплям раствор пероксида водорода, наблюдая выделение кислорода:



Составьте ионно-электронные уравнения для реакций 1 и 2 и укажите, какую роль при этом выполняет пероксид водорода.

5.3. Лабораторная работа №3

Электрохимические процессы

1. Электролиз водных растворов иодида калия и сульфата меди

В U-образную трубку налить раствор иодида калия так, чтобы электроды были погружены в раствор. Подключить электроды к источнику постоянного тока, через 5-10 мин. отметить наблюдения. Какой газ выделяется на катоде? Чем вызвано изменение окраски раствора у анода? Повторить опыт, залив в U-образную трубку раствор сульфата меди. Какой газ выделяется на аноде? Чем вызвано изменение окраски катода? Составьте схемы электролиза.

2. Ряд напряжений

2.1. Вытеснение одних металлов другими

а) в пробирку с раствором ацетата свинца внесите кусочек цинка;
б) в пробирку с раствором сульфата меди погрузите железный гвоздь;
в) в пробирку с раствором нитрата ртути (II) опустите медную проволоку.
Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций с точки зрения окислительно-восстановительного процесса. Расположите

изученные металлы в порядке убывания их активности, включив сюда и водород.

2.2. Взаимодействие металлов с кислотами

а) в пробирку с раствором соляной кислоты опустите медную проволоку;

б) в пробирку с раствором соляной кислоты внесите кусочек цинка;

в) в пробирку с раствором разбавленной азотной кислоты опустите медную проволоку, нагрейте раствор (под тягой);

г) в пробирку с раствором концентрированной азотной кислоты опустите медную проволоку (под тягой). Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций с точки зрения окислительно-восстановительного процесса.

3. Коррозия металлов

3.1. Коррозия цинка

а) в пробирку с разбавленной серной кислотой внесите кусочек цинка. Что происходит? Напишите уравнение реакции;

б) в эту же пробирку опустите медную проволоку так, чтобы она не соприкасалась с цинком. Отметьте отсутствие взаимодействия между медью и кислотой.

Затем коснитесь медной проволокой поверхности цинка, при этом на поверхности проволоки появляются пузырьки водорода. Наблюдаемые явления объясняются образованием гальванической пары. Составьте схему гальванического элемента. Напишите уравнения проходящих электрохимических реакций.

3.2. Роль оксидной пленки, образуемой металлам в борьбе с коррозией

а) в пробирку с раствором разбавленной серной кислоты опустите алюминиевую проволоку. Напишите уравнение реакции. Почему реакция протекает медленно?

б) снимите оксидную пленку наждачной бумагой и быстро опустите проволоку в раствор нитрата ртути (II). Напишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с нитратом ртути. Выделившаяся в ходе реакции ртуть образует с алюминием амальгаму, при этом алюминий уже не образует оксидной пленки. Промойте проволоку водой и оставьте на воздухе в течение 5-10 мин. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции коррозии алюминия во влажном воздухе.

5.4. Лабораторная работа №4

Изучение некоторых основных свойств s-, p-, d - металлов и их соединений

Опыт 1. Взаимодействие натрия и калия с водой

В кристаллизатор с водой осторожно пинцетом внесите кусочек металла. Какой газ выделяется и какое вещество образуется? Убедитесь в правильности ответа, проверьте среду индикатором (фенолфталеином или универсальной индикаторной бумагой). Сопоставьте химическую активность щелочных металлов по отношению к воде. Запишите уравнения реакций.

Опыт 2. Свойства оксидов кальция и магния

В две пробирки на кончике ложечки всыпьте твердые оксиды кальция и магния, добавьте воды и несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Сравните растворимость оксидов кальция и магния. Запишите уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксидов кальция и магния

В две пробирки налейте по 1 мл соли Mg^{2+} и столько же 5 % раствора NaOH. В две другие – по 1 мл соли Ca^{2+} и 5 % раствора NaOH. В одну из пробирок каждой серии добавьте несколько капель HCl, в другую – избыток 30 % раствора щелочи. Что наблюдается? Каков химический характер гидроксидов кальция и магния? Запишите уравнения реакций.

Опыт 4. Изучение свойств алюминия

В пробирку с соляной кислотой поместите алюминиевую проволоку. Объясните наблюдаемые явления. С помощью шкурки зачистите алюминиевую проволоку и опять поместите в пробирку с соляной кислотой. Запишите уравнения протекающих реакций.

Опыт 5. Изучение свойств гидроксида алюминия

В пробирку налейте раствор соли Al^{3+} и водный раствор гидроксида натрия. Происходит осаждение гидроксида алюминия. Образовавшийся осадок разделите на две пробирки. В одну из пробирок добавьте 1М раствор соляной кислоты, в другую – избыток раствора гидроксида натрия. Объясните наблюдаемые явления. Запишите уравнения реакций.

Опыт 6. Изучение свойств соединений олова и свинца

К раствору соли $SnCl_4$ добавьте по каплям раствор щелочи до осаждения гидроксида олова. Содержимое пробирки разделите на две части, к одной из них добавьте избыток раствора $NaOH$, к другой – разбавленную HCl . Объясните происходящие явления. Запишите уравнения реакций.

К раствору ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ добавьте по каплям раствор щелочи до осаждения гидроксида свинца. Содержимое пробирки разделите на две части, к одной из них добавьте избыток раствора $NaOH$, к другой – разбавленную HCl . Объясните происходящие явления. Запишите уравнения реакций.

Опыт 7. Изучение свойств соединений марганца

В пробирку, содержащую раствор соли Mn^{2+} , добавьте раствор щелочи и взболтайте. Наблюдайте выпадение осадка и изменение его окраски вследствие окисления кислородом воздуха. Осадок разделите на три части. Испытайте отношение осадка гидроксида к кислотам и растворам щелочей. К оставшейся части осадка добавьте бромную воду и объясните изменение окраски. Запишите уравнения реакций.

Опыт 8. Изучение условий существования хроматов и дихроматов в растворах

В пробирку налейте 1-2 мл K_2CrO_4 и подкислите серной кислотой. Наблюдайте изменение окраски. Затем в пробирку добавьте раствор щелочи. Объясните наблюдаемое изменение окраски. Сделайте вывод о влиянии среды на равновесие в системе хромат – дихромат. Запишите уравнения реакций.

Опыт 9. Получение комплексных соединений никеля и кобальта

К растворам солей Ni^{2+} и Co^{2+} добавьте избыток водного раствора аммиака. Объясните наблюдаемое изменение цвета. К полученным комплексным соединениям прибавьте раствор сульфида натрия Na_2S . Наблюдайте осаждение сульфидов. Составьте уравнения реакций.

Опыт 10. Изучение комплексных соединений меди

Налейте в пробирку 1 мл $CuSO_4$ и добавьте несколько капель водного раствора аммиака. Наблюдайте выпадение осадка основной соли $(CuOH)_2SO_4$. Продолжайте прибавление раствора аммиака до растворения осадка. В избытке раствора аммиака образуются одновременно комплексное основание и комплексная соль меди (II), координационное число меди равно 4. Составьте уравнения реакций.

Опыт 11. Качественная реакция на Cu^{2+}

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора сульфата меди $CuSO_4$ и добавьте небольшое количество раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте выпадения осадка гексацианоферрата (II) меди (II). Составьте уравнения реакций.

Список рекомендуемой литературы

1. Общая и неорганическая химия: Учебник / Ахметов Н.С.– Санкт-Петербург: Лань, 2021. - 744 с.
2. Общая химия. Учебник / Под ред. Дунаева С.Ф.. - М.: Academia, 2017. - 160 с.
3. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Под ред. Денисова В.В., Таланова В.М.. - Рн/Д: Феникс, 2018. - 144 с.
4. Аликина, И.Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : Учебное пособие для вузов / И.Б. Аликина, С.С. Бабкина, Л.Н. Белова и др. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 477 с.
5. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебник для академического бакалавриата / Н.Л. Глинка. - Люберцы: Юрайт, 2020. - 729 с.
6. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: /Учебно-практическое пособие/ Под ред. В.А.Попкова, А.В. Бабкова - М: Юрайт, 2021. - 236 с.
7. Грибанова, О.В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О.В. Грибанова. - Рн/Д: Феникс, 2019. - 416 с.
8. Дунаев, С.Ф. Общая химия: Учебник / С.Ф. Дунаев. - М.: Академия, 2018. - 160 с.
9. Френкель, Е.Н. Общая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию / Е.Н. Френкель. - М.: АСТ, 2017. - 672 с.
10. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Ленанд, 2018. - 600 с.

Содержание

	Стр.
Введение	3
1. Основные понятия и законы химии	4
1.1. Основные понятия	4
1.2. Основные законы химии	8
2. Окислительно-восстановительные реакции	12
2.1. Основные понятия и классификация	12
2.2. Важнейшие окислители и восстановители	15
2.3. Составление уравнений ОВР	17
3. Электрохимические процессы	20
3.1. Механизм возникновения двойного электрического слоя.	
Электродный потенциал	20
3.2. Гальванические элементы	25
3.3. Аккумуляторы	28
3.4. Электролиз	35
4. Основные физические и химические свойства металлов	44
5. Экспериментальная часть.	68
5.1. Лабораторная работа № 1. Определение эквивалентной и молярной массы металла	68
5.2. Лабораторная работа № 2. Окислительно-восстановительные реакции	73
5.3. Лабораторная работа № 3. Электрохимические процессы	75
5.4. Лабораторная работа № 4. Изучение некоторых основных свойств s-, p-, d - металлов и их соединений	77
Список рекомендуемой литературы	80

Электронное учебное издание

Елена Анатольевна **Перевалова**

ХИМИЯ

ДЛЯ НАПРАВЛЕНИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2022 г. Поз. № 40.

Подписано к использованию 13.07.2022. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 5,1.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.