

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ

М. Г. Голубева, А. Н. Чепурин, В.М. Засимов

Х И М И Я

Часть II

ПРИКЛАДНЫЕ РАЗДЕЛЫ КУРСА

МОСКВА-2007

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ВОЗДУШНОГО ТРАНСПОРТА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ»

М. Г. Голубева, А. Н. Чепурин, В.М. Засимов

Х И М И Я

Часть II

ПРИКЛАДНЫЕ РАЗДЕЛЫ КУРСА

*ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 КУРСА
ВСЕХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ
ДНЕВНОГО И ЗАОЧНОГО ОБУЧЕНИЯ*

МОСКВА-2007

Рецензент докт. техн. наук, проф. Коняев Е.А.
Голубева М.Г., Чепурин А.Н., Засимов В.М.

Г 62 Химия: Учебное пособие по изучению дисциплины
Прикладные разделы курса. М.: МГТУ ГА, 2007. - 93с.

Учебное пособие является частью комплекса учебно-методической литературы по дисциплине «Химия» и содержит прикладные разделы курса, такие как электролиты, гальваника, химические источники электрического тока, коррозия металлов и сплавов и другие, широко применяющиеся при эксплуатации и ремонте авиационной техники.

Оно представляет собой краткое адаптированное к специфике гражданской авиации изложение разделов курса «Химия», не вошедших в «Пособие по изучению дисциплины «Химия» ч. 1, М. МГТУ ГА, 2004 г.» Построенное логически последовательно и убедительно, данное учебное пособие будет способствовать успешному решению задач контрольных работ студентами 1 курса всех специальностей как дневного, так и заочного отделения, а также лучшему усвоению ими дисциплин, изучаемых на технических кафедрах МГТУ ГА.

Данное учебное пособие издается в соответствии с учебным планом для студентов 1 курса всех специальностей дневного и заочного обучения.

Рассмотрено и одобрено на заседании кафедры АТО и РЛА
28 февраля 2007 г. (Протокол № 6) и методическом Совете механического факультета

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	
Программа курса, изложенная в данном пособии.....	
Учебно-методический материал по программе курса.....	
Тема 7. Химическая кинетика и равновесие.....	
Тема 8. Растворы и их свойства.....	
Тема 9. Электролитическая диссоциация. Растворы электролитов.....	
Тема 10. Реакции в растворах электролитов.....	
Тема 11. Реакции в растворах электролитов, имеющие место при эксплуатации и ремонте авиационной техники.....	
Приложения	

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Химия» как общеобразовательная естественная наука, изучает закономерности окружающего нас материального мира, формирует у будущих инженеров по эксплуатации авиационной техники техническую грамотность и кругозор, закладывает фундамент для изучения других инженерных дисциплин.

В данном учебном пособии изложены разделы курса «Химия», не вошедшие в предыдущее пособие (Химия: Пособие по изучению дисциплины. Часть 1. Общетеоретические разделы курса. - М. МГТУ ГА, 2004г.). Кроме общетеоретических положений, таких как химическая кинетика и равновесие, теория электролитической диссоциации, оно содержит разделы прикладного характера, такие как свойства растворов и растворов электролитов как проводников электрического тока второго рода, законы электролиза-гальваники, химические источники электрического тока, коррозия металлов и сплавов.

Глубокое изучение материалов данного учебного пособия позволит студентам всех специальностей дневного и заочного обучения справиться с решением задач контрольных работ, успешно сдать зачеты и экзамены по дисциплине «Химия», более углубленно и осознанно изучать другие технические дисциплины, а также грамотно ориентироваться в сложных производственных ситуациях.

ПРОГРАММА КУРСА, изложенная в данном пособии

Тема 7. Химическая кинетика и равновесие.

Понятие о химической кинетике и скоростях протекания химических реакций. Гомо- и гетерогенные химические реакции. Факторы, определяющие скорость химических реакций:

- Химическая природа взаимодействующих веществ
- Концентрация исходных веществ. Закон действующих масс
- Температура, законы Вант-Гоффа и Аррениуса. Понятие об энергии активации химических реакций.
- Катализаторы. Катализаторы ускорители (активаторы) и замедлители (ингибиторы).

Понятие о молекулярности и порядке химических реакций. Цепные реакции. Понятие о свободных радикалах. Понятие о химическом равновесии. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Тема 8. Растворы и их свойства.

Понятие о растворах и их концентрации. Способы выражения концентрации растворов. Виды растворов (нормальные, насыщенные и пересыщенные). Свойства растворов. Законы Рауля и Вант-Гоффа.

Тема 9. Электролитическая диссоциация.

Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов. Степень диссоциации. Слабые и сильные электролиты. Закон разведения Оствальда для слабых электролитов. Понятие о константе диссоциации слабого электролита. Экспериментальное определение степени диссоциации слабых электролитов по изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа и электропроводности электролита. Термодинамика электролитической диссоциации.

Тема 10. Реакции в растворах электролитов.

Основные виды реакций в растворах электролитов. Реакции ионного обмена. Молекулярная и ионная форма записи реакций. Реакции гидролиза. Степень и константа гидролиза. Экспериментальное определение. Основные виды реакций гидролиза. Смещение равновесия в реакциях гидролиза по принципу Ле-Шателье. Реакции окисления-восстановления. Типичные окислители и восстановители. Порядок определения окислительных чисел атомов и ионов, участвующих в реакции. Порядок составления электронного и молекулярного балансов. Основные виды реакций окисления-восстановления. Влияние реакционной среды на процессы окисления-восстановления.

Тема 11. Реакции в растворах электролитов, имеющие место при эксплуатации и ремонте авиационной техники.

Реакции ионного обмена и реакции гидролиза при подготовке деталей авиационной техники к дефектации и ремонту. Реакции окисления-восстановления. Гальваника. Законы электролиза (Фарадея), химические источники электрического тока (гальванические элементы, аккумуляторы). Понятие об электродных потенциалах металлов и их экспериментальное определение. Стандартные электроды (полуэлементы), уравнение Нернста. Концентрационные гальванические элементы. Кислотные и щелочные аккумуляторы. Процессы окисления-восстановления на электродах (активных массах).

Коррозия металлов и сплавов. Классификация по внешнему проявлению и механизму разрушающего действия. Химическая и электрохимическая коррозия. Способы защиты авиационной техники от коррозии.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ПРОГРАММЕ КУРСА

Тема 7. Химическая кинетика и равновесие

Химическая кинетика - это наука о скоростях химических реакций и факторах, от которых они зависят.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентраций веществ, участвующих в реакции, в единицу времени. Скорость реакции можно определить как по изменению концентрации исходных веществ (их концентрация убывает во времени проведения реакции), так и по изменению концентрации продуктов реакции (их концентрация возрастает во времени). рис. 7.1.

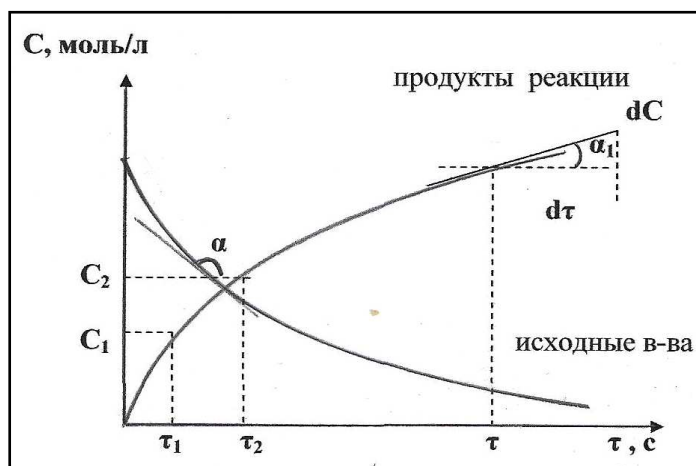


Рис. 7.1 Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции во времени

Таким образом, среднюю скорость реакции можно выразить как:

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

так как скорость является величиной положительной.

Истинная скорость реакции представляет собой изменение концентрации веществ за бесконечно малый промежуток времени, когда $\Delta t \rightarrow 0$ и, следовательно, представляет производную концентрации по времени, т.е.

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau} = \pm \operatorname{tg} \alpha (\alpha_1)$$

Все химические реакции подразделяются на гомогенные (проходящие в одной фазе) и гетерогенные (проходящие на границе раздела фаз).

Пример:

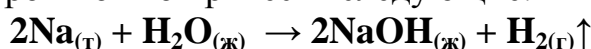
$\text{NaOH}_{(ж)} + \text{HCl}_{(ж)} \rightarrow \text{NaCl}_{(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ - гомогенная или однофазная реакция;

$\text{Zn}_{(т)} + 2\text{HCl}_{(ж)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(ж)} + \text{H}_{2(г)}$ - гетерогенная реакция окисления-восстановления на границе двух фаз $\text{Zn}_{(твердая)}$ и $\text{HCl}_{(жидкая)}$.

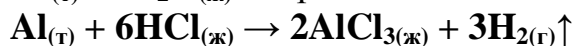
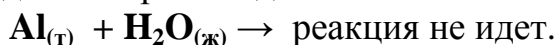
Факторы, определяющие скорость химических реакций

7.1 Химическая природа взаимодействующих веществ.

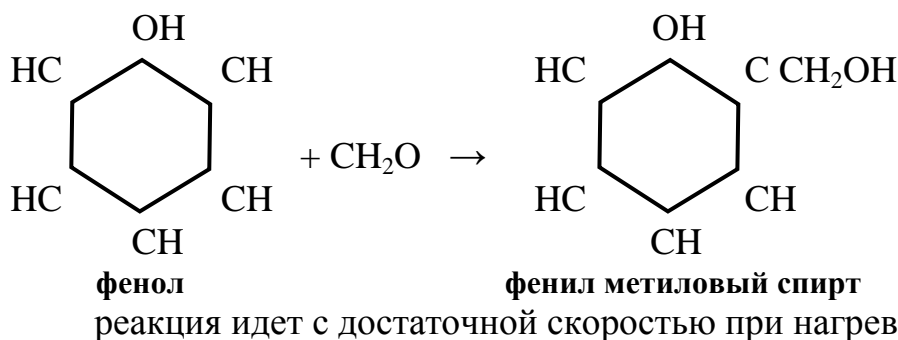
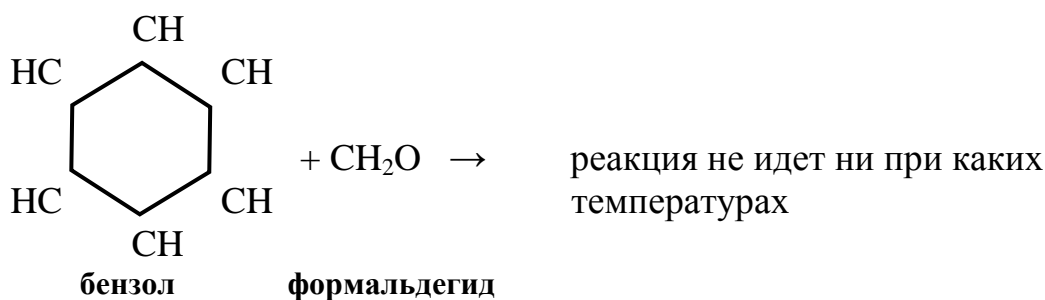
В качестве примеров можно привести следующие:



реакция идет быстро с выделением тепла.



реакция идет с достаточной скоростью.



Введение в молекулу бензола полярного заместителя (-ОН) вызвало поляризацию химических связей атомов водорода с углеродом в орто-положении (от полярного заместителя), что привело к увеличению их подвижности и миграции к сильно электроотрицательному атому кислорода в молекуле формальдегида. Реакция фенола с формальдегидом позволяет получать высокомолекулярные соединения – фенолформальдегидные смолы.

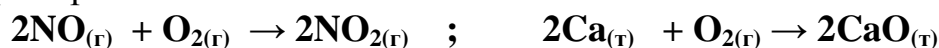
7.2 Концентрация взаимодействующих веществ.

Эмпирическим (опытным) путем было установлено, что с увеличением концентрации исходных веществ скорость химической реакции возрастает пропорционально произведению концентраций этих веществ в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении химической реакции. Таким образом, если имеется химическая реакция: $mA + nB = gAB$, то скорость этой реакции определяется уравнением (7.2.1):

$$v = K [A]^m \cdot [B]^n \quad (7.2.1), \text{ закон действующих масс.}$$

В законе действующих масс (*З.Д.М.*) не принимают участие твердые вещества, т.к. для них не существует понятия «концентрация», а в химическую реакцию они вступают своей поверхностью. Чем больше поверхность этих веществ, т.е. чем выше степень их измельченности или дисперсности, тем больше скорость реакции с их участием.

Примеры:



$$v = K [NO]^2 \cdot [O_2]$$

$$v = K [Ca_{(т)}]^2 \cdot [O_{2(г)}]$$

твердое вещество

Коэффициент пропорциональности K в *З.Д.М.* представляет собой константу скорости реакции и является важнейшей постоянной для данной химической реакции только при данной температуре. Константа скорости K представляет собой скорость химической реакции при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л, т.е. $K = v$ при $[A] = [B] = 1$ моль/л. Поэтому при оценке влияния какого-то внешнего фактора определяют не скорость, а константу скорости реакции.

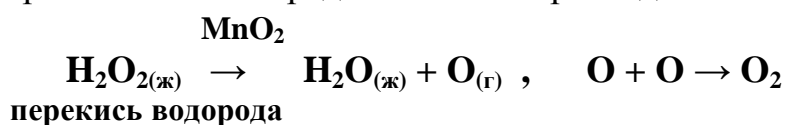
Все химические реакции различаются по молекулярности и порядку.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия.

В зависимости от молекулярности химические реакции подразделяются на:

- ***мономолекулярные*** – реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует одна молекула, например, реакция разложения или радиоактивного распада.

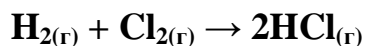
Пример:



$$v_1 = K_1 [H_2O_2]$$

- ***бимолекулярные*** – реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия встречаются две молекулы разных веществ.

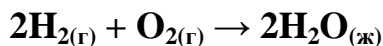
Пример:



$$v_2 = K_2 [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$$

- тримолекулярные – реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы.

Пример:



$$v_3 = K_3 [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Одновременная встреча в элементарном акте взаимодействия даже трех молекул случается довольно редко. Реакции более высокой молекулярности неизвестны.

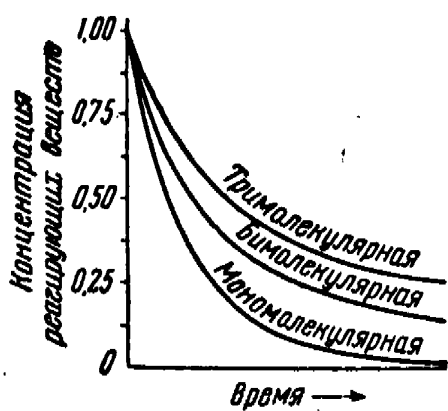


Рис. 7.2.1 Зависимость скорости химической реакции от ее молекулярности

Если из химического уравнения следует, что в реакции участвует большее число молекул, то это значит, что процесс происходит более сложным путем – через две и большее число промежуточных стадий моно- и бимолекулярных реакций.

Порядок реакции определяется суммой показателей степени веществ, участвующих в реакции, определяемой по закону действующих масс. Таким образом, мономолекулярные реакции – это реакции первого порядка, а бимолекулярные и тримолекулярные соответственно второго и третьего порядка.

Для реакции первого порядка константу скорости довольно легко определить экспериментально, изучая изменение концентрации исходного вещества или продуктов реакции во времени.

Так
$$v = - \frac{dC_{(A)}}{d\tau} = K \cdot C_{(A)},$$
 где $C_{(A)}$ – концентрация исходного вещества к моменту времени τ .

Если к моменту времени τ прореагировало C_τ вещества, то к этому моменту времени $C_{(A)} = C_{\text{исх}} - C_\tau$.

Разделим переменные и возьмем определенный интеграл по переменным. Тогда получим:

$$- \int_{C_{\text{исх}}}^{C_{\text{исх}} - C_\tau} \frac{dC}{C} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} K d\tau$$

$$-[\ln(C_{\text{исх}} - C_\tau) - \ln C_{\text{исх}}] = K \cdot \tau \quad \text{или} \quad \underbrace{\ln(C_{\text{исх}} - C_\tau) / C_{\text{исх}}}_y = -K \cdot \tau, \quad = -K \cdot x$$

тогда

$$(C_{\text{исх}} - C_{\tau}) = C_{\text{исх}} \cdot e^{-K\tau} \quad (7.2.2)$$

$$K = 1/\tau \cdot \ln[C_{\text{исх}}/(C_{\text{исх}} - C_{\tau})] \quad \text{или} \quad K = 2,3/\tau \cdot \lg [C_{\text{исх}} / (C_{\text{исх}} - C_{\tau})] \quad (7.2.3)$$

Полученное уравнение можно использовать при решении задач. Например, при определении периода полураспада ($\tau_{1/2}$), т.е. времени, за которое исходная концентрация вещества уменьшится в 2 раза.

$$\tau_{1/2} = \frac{2,3 \cdot \lg [C_{\text{исх}} / (C_{\text{исх}} - C_{\text{исх}}/2)]}{K} = \frac{2,3 \lg(1 / (1 - 1/2))}{K} = \frac{2,3 \lg 2}{K}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2,3 \lg 2}{K} \quad (\lg 2 = 0,3010) \quad (7.2.4)$$

Среднее время жизни ($\tau = 1/K$) – это время, за которое концентрация исходного вещества уменьшится e раз.

Для реакций второго порядка расчетные формулы более сложные и они рассматриваться не будут.

7.3 Температура

С повышением температуры скорости большинства химических реакций возрастают.

7.3.1 Правило (температурный закон) Вант-Гоффа.

В интервале температур до 100⁰С с увеличением температуры на каждые 10⁰ С скорость реакции возрастает в 2-4 раза

Математическое выражение закона Вант-Гоффа

$$\frac{K_{t_1+10}}{K_{t_1}} = 2 - 4 \quad \text{или} \quad \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma^{10} \quad (7.3.1)$$

где K_{t_2} и K_{t_1} константы скорости реакции соответственно при t_2 и t_1 , причем $t_2 > t_1$; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

7.3.2 Закон Аррениуса (для интервала температур выше 100⁰С).

В 1889 г. С. Аррениус опубликовал теорию активации (активных соударений), согласно которой реакционноспособны только те молекулы, которые обладают запасом энергии, необходимым для осуществления той или иной реакции, т.е. избыточной энергией по сравнению со средней величиной – активные молекулы. Он показал, что количество активных молекул может быть вычислено по закону Максвелла – Больцмана.

$$N_{\text{акт}} = N_{\text{общ}} \cdot e^{-E_A/RT} \quad (7.3.2),$$

закон Максвелла – Больцмана

где $N_{\text{акт}}$ и $N_{\text{общ}}$ – количество соответственно активных молекул и общее количество молекул; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура в градусах Кельвина ($T = t^{\circ}\text{C} + 273 \text{ K}$).

Энергия активации ($E_{\text{акт}}$) представляет собой энергетический барьер, который необходимо преодолеть одному молу молекул исходной системы, чтобы стать активными и ступить в химическое взаимодействие. Наглядно это представлено на рис. 7.3.1.

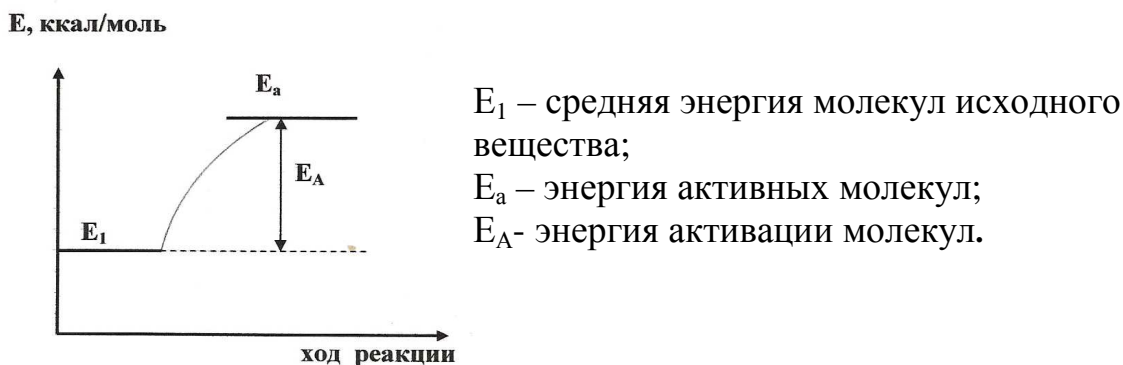


Рис. 7.3.1. Энергия активации химической реакции

Как следует из закона Максвелла-Больцмана, с увеличением температуры возрастает доля активных молекул, т.е. обладающих энергией E_a (рис. 7.3.2)

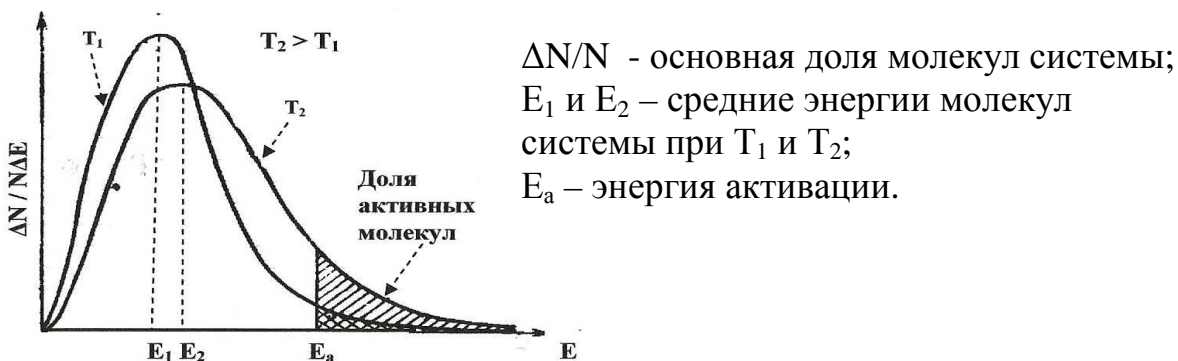
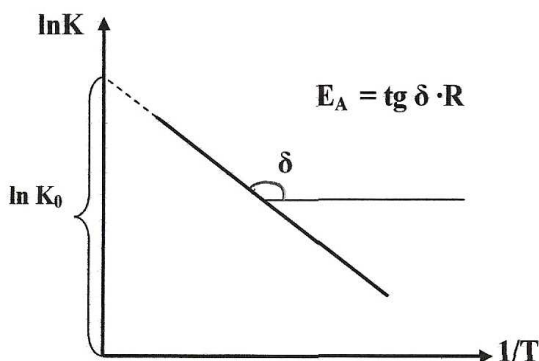


Рис. 7.3.2 Распределение молекул по энергиям при различных температурах.

Закон Аррениуса был установлен эмпирическим путем при построении графика зависимости $\ln K = f(1/T)$, где K – константа скорости химической реакции (рис. 7.3.3).



Из приведенного графика следует:

$$\ln K = \ln K_0 + (-a/T) \quad \text{или}$$

$$K = K_0 \cdot e^{-a/T}, \quad \text{откуда } a = E_A/R = \text{tg } \delta;$$

$E_A = \text{tg } \delta \cdot R$ (если сравнить полученное уравнение с уравнением Максвелла-Больцмана – 7.3.1.)

Рис. 7.3.3. Графическое определение энергии активации

Таким образом, уравнение Аррениуса может быть записано следующим образом:

$$\mathbf{K = K_0 \cdot e^{-E_A / RT}} \quad (7.3.2)$$

Однако в такой форме записи этим уравнением не всегда удобно пользоваться при решении задач.

Несложные математические преобразования позволяют получить уравнение Аррениуса в другом виде:

$$\ln \mathbf{K} = \ln \mathbf{K_0} + (-E_A / RT); \quad \frac{d \ln \mathbf{K}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2};$$

Разделив переменные и взяв определенный интеграл левой и правой частей уравнения получим:

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln \mathbf{K} = \int_{T_1}^{T_2} (E_A / RT^2) dT$$

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = - \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right], \text{ или}$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right].$$

Перейдя от натурального логарифма к десятичному, и, учитывая, что R=1,958 ккал/моль, получим уравнение Аррениуса в логарифмическом виде (десятичные логарифмы):

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_A}{2,3 \cdot 1,958} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \text{ или}$$

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_A \text{ ккал/моль}}{4,575} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (7.3.3)$$

Рекомендуется при решении задач пользоваться уравнением Аррениуса (7.3.3).

7.4 Катализаторы

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорости химической реакции, но не входящие в состав продуктов реакции.

Например: $C + B \rightarrow CB$ – скорость низкая;

$C + K \rightarrow CK$ – промежуточный продукт образуется с большей скоростью;

$CK + B \rightarrow CB + K$ – скорость достаточная для данного процесса

K – катализатор.

Катализаторы (K) изменяют скорость химических реакций за счет того, что образуют с одним из исходных веществ промежуточный продукт, обладающий либо большим запасом энергии, чем исходная система (E_{CK1}), что приводит к уменьшению энергетического барьера, т.е. ($E_{A(K1)}$), либо, наоборот, меньшим запасам энергии (E_{CK2}), что увеличивает $E_{A(K2)}$ (рис. 7.4.1).



Рис. 7.4.1 Влияние катализатора на величину энергии активации химической реакции

Катализаторы, понижающие энергетический барьер химической реакции, называются ускорителями или активаторами (K_1), а понижающие (K_2) – замедлителями или ингибиторами.

Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются **каталитическими**.

Если реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему (газовую или жидкую), то такой катализ называется **гомогенным**.

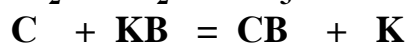
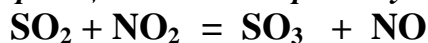
Гомогенный катализ объясняется теорией промежуточных соединений.

Например, окисление SO_2 в SO_3 с участием NO .



медленная реакция

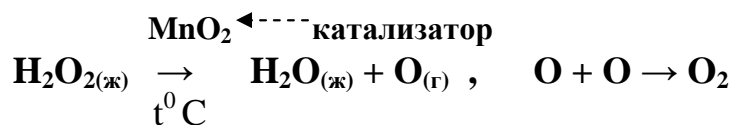
промежуточное соединение



быстро протекающая реакция

Если реагирующие вещества и катализатор образуют систему из различных фаз, то катализ называется *гетерогенным*.

Пример:



Гетерогенный катализ. Чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии. Реакция происходит на поверхности катализатора – на контактном веществе.

Все гетерогенные каталитические реакции протекают в несколько стадий:

- 1) сближение молекул реагирующих веществ;
- 2) ориентация молекул на активных центрах катализатора;
- 3) адсорбция молекул реагирующих веществ, сопровождающаяся деформацией связей в молекулах;
- 4) химическое превращение адсорбированных (и активированных) молекул;
- 5) десорбция продуктов реакции;
- б) удаление продуктов реакции с поверхности катализатора.

Адсорбция – процесс самопроизвольного изменения концентрации одного вещества у поверхности раздела двух фаз, из которых одна обычно является твердым телом.

Абсорбция – сорбция (самопроизвольная концентрация) газа путем проникновения (диффузии) в массу сорбента.

Хемосорбция – наиболее глубокое взаимодействие поглощаемого вещества и поглотителя с образованием нового химического вещества.

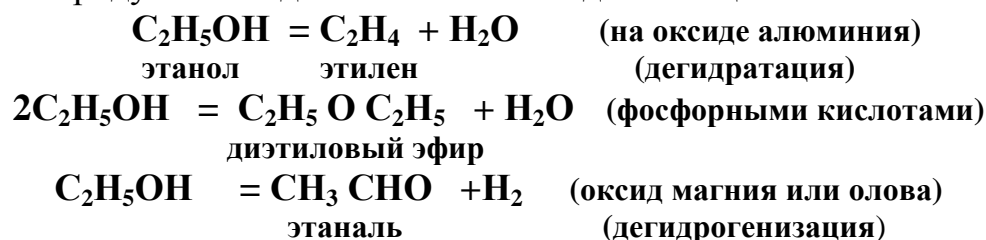
Пример: каталитическое окисление оксида серы(IV) в оксид серы (VI);



Если катализатор образуется в ходе химической реакции, то такие реакции называются, *автокаталитическим и*.

Вещества, катализаторами не являющиеся, но усиливающие действие катализаторов, называются *проторами* (активаторами).

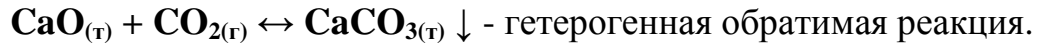
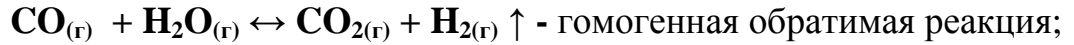
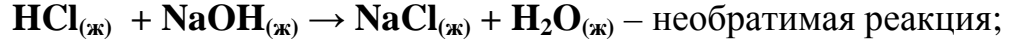
Характерной особенностью катализаторов является их избирательность «специфичность», т.е. способность действовать ускоряюще только на определенную реакцию или группу реакций. Это позволяет получать различные продукты из одних и тех же исходных веществ.



7.5 Химическое равновесие

Химические реакции подразделяются: на необратимые, т.е. протекающие только в одном направлении образования продуктов реакции, и обратимые, т.е. протекающие как в прямом, так и обратном направлениях.

Пример:



Химическое равновесие – это такое состояние обратимой химической системы, при котором скорость прямой реакции становится равной скорости обратной, а концентрации всех веществ, участвующих в реакции не изменяется во времени.

Для реакции в общем виде: $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow g\text{C} + p\text{D}$ напомним закон действующих масс для прямой и обратной реакций:

$$v_1 = K_1 [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n; \quad v_2 = K_2 [\text{C}]^g \cdot [\text{D}]^p; \quad v_1 = v_2;$$

тогда: $K_1 [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n = K_2 [\text{C}]^g \cdot [\text{D}]^p$, откуда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{C}]^g \cdot [\text{D}]^p}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n} = K_p$$

константа равновесия

закон действующих масс для химического равновесия (7.5.1)

Константа равновесия обратимой химической системы есть величина постоянная для данной системы только при данной температуре (она зависит от температуры по температурным законам, рассмотренным в разделе 7.3).

При химическом равновесии свободная энергия Гиббса $\Delta G = 0$.

Химическое равновесие иллюстрирует рис. 7.5.1 на примере реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$

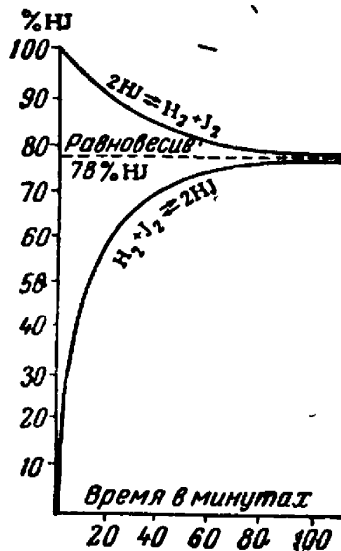


Рис. 7.5.1 Динамика прямой и обратной реакций синтеза йодистового водорода

Смещение химического равновесия в сторону образования необходимых веществ подчиняется принципу Ле-Шателье, который состоит в следующем:

если в обратимой химической системе установилось равновесие при определенных значениях концентраций веществ, температуре, а для газовых реакций – давлении, то изменение какого-либо из указанных факторов всегда приводит к смещению равновесия в сторону той реакции, которая стремится ослабить произведенное изменение.

Таким образом, увеличение (уменьшение) концентрации исходных веществ всегда приводит к смещению равновесия в сторону продуктов реакции (исходных веществ).



Увеличение концентрации водорода приведет к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции, т.е. NH_3 и, наоборот, при накоплении NH_3 в реакционном сосуде равновесие будет смещаться в сторону образования исходных веществ.

Для газовых реакций: увеличение давления в газовой системе в n -раз равнозначно увеличению концентрации всех веществ в n -раз; увеличение объема в m -раз равнозначно увеличению концентрации всех веществ в m -раз.

На примере реакции синтеза аммиака посмотрим, к чему приведет увеличение давления газовой смеси в 3 раза.

$$\begin{aligned} v_1 &= K_1 [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]; & v_2 &= K_2 [\text{NH}_3]^2 \\ v_1' &= K_1 [3\text{H}_2]^3 \cdot [3\text{N}_2]; & v_2' &= K_2 [3\text{NH}_3]^2 \\ v_1' &= 81 v_1; & v_2' &= 9 v_2 \end{aligned}$$

Из приведенных уравнений следует, что скорость прямой реакции возросла в $3^3 \cdot 3 = 81$ раз, а обратной только $3^2 = 9$ раз.

Таким образом, для газовых реакций увеличение давления газовой системы всегда приводит к смещению равновесия в сторону образования газообразных веществ, занимающих меньший объем и, наоборот.



Увеличиваем объем системы в два раза.

Тогда:

$$\begin{aligned} v_1 &= K_1 [\text{HI}]^2; & v_2 &= [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]; \\ v_1' &= K_1 [1/2 \text{HI}]^2; & v_2' &= [1/2 \text{H}_2] \cdot [1/2 \text{I}_2]; \\ v_1' &= 1/4 v_1; & v_2' &= 1/4 v_2 \end{aligned}$$

В данном случае, когда объем исходных веществ и продуктов реакции равны, сместить равновесие за счет увеличения давления или объема невозможно.



Увеличим объем системы в два раза.

Тогда:

$$\begin{aligned} v_1 &= K_1 [\text{H}_2\text{O}]^2; & v_2 &= [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]; \\ v_1' &= K_1 [1/2 \text{H}_2\text{O}]^2; & v_2' &= [1/2 \text{H}_2]^2 \cdot [1/2 \text{O}_2]; \\ v_1' &= 1/4 v_1; & v_2' &= 1/8 v_2. \end{aligned}$$

Таким образом, скорость прямой реакции уменьшается в 4 раза, тогда как скорость обратной в 8 раз т.е. равновесие смещается в сторону прямой реакции образования газообразных веществ, занимающих больший объем.

Увеличение (уменьшение) температуры всегда приводит к смещению равновесия в сторону эндотермических (экзотермических) реакций.

Пример:

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 92,4 \text{ кДж}$ - реакция экзотермическая, повышение температуры смещает равновесие влево – в сторону разложения аммиака.

$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - 180,5 \text{ кДж}$ - реакция эндотермическая, повышение температуры смещает равновесие вправо – в сторону образования окиси азота (II).

В таблице 7.5.1. наглядно демонстрируются наиболее благоприятные условия для образования аммиака – понижение температуры и увеличение давления.

Таблица 7.5.1
Условия производства аммиака

Температура t^0, C	Содержание аммиака в смеси, %, при давлении, атм			
	1	100	300	1000
300	-	52,0	71,0	<u>92,0</u>
400	0,44	25,1	47,0	<u>79,8</u>
500	0,13	10,6	26,4	<u>57,5</u>
600	0,05	4,5	13,8	<u>31,4</u>

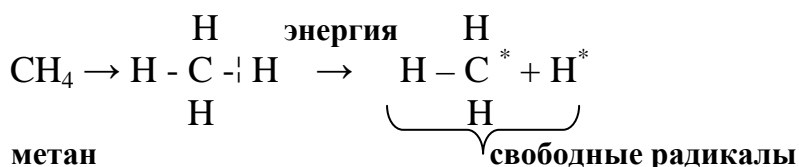
7.6 Цепные реакции.

Цепные химические реакции – это особый вид реакций, протекающих с большими скоростями и сопровождающиеся огромными тепловыми эффектами. Это реакции горения топлив, реакции взрывов. Поэтому очень важно знать по каким механизмам они протекают и как можно ими управлять.

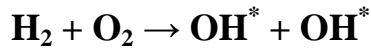
Теория цепных реакций разработана академиком Н.Н.Семеновым.

Цепными называются химические реакции, проходящие с образованием так называемых свободных радикалов под воздействием поглощенной энергии, приводящей к разрыву ковалентных химических связей в молекулах. Свободные радикалы – это электронейтральные химические соединения, в которых присутствуют неспаренные электроны, прежде участвовавшие в образовании ковалентных химических связей в молекулах.

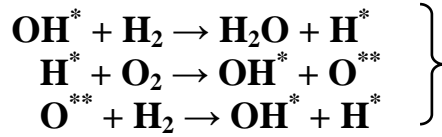
Пример:



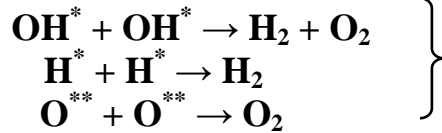
Согласно теории Н.Н.Семенова все цепные реакции протекают в три стадии: зарождение, развитие и обрыв цепи. В качестве примера рассмотрим цепную реакцию окисления водорода в водород-кислородном топливе в жидкостно – реактивных двигателях.



1 стадия
Зарождение цепи (реакция идет с трудом)



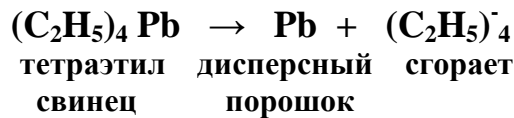
2 стадия
Развитие цепи (реакция идет с большой скоростью)



3 стадия
Обрыв цепи (идет на твердых поверхностях, скорость реакции уменьшается)

Обычно для осуществления обрыва цепей по достижении определенной температуры и давления в топливо вводят присадки, которые в результате термического разложения образуют множество твердых частиц, на поверхностях которых происходит обрыв цепей.

Пример:



Схематично цепные реакции можно представить следующим образом (рис. 7.6.1.)

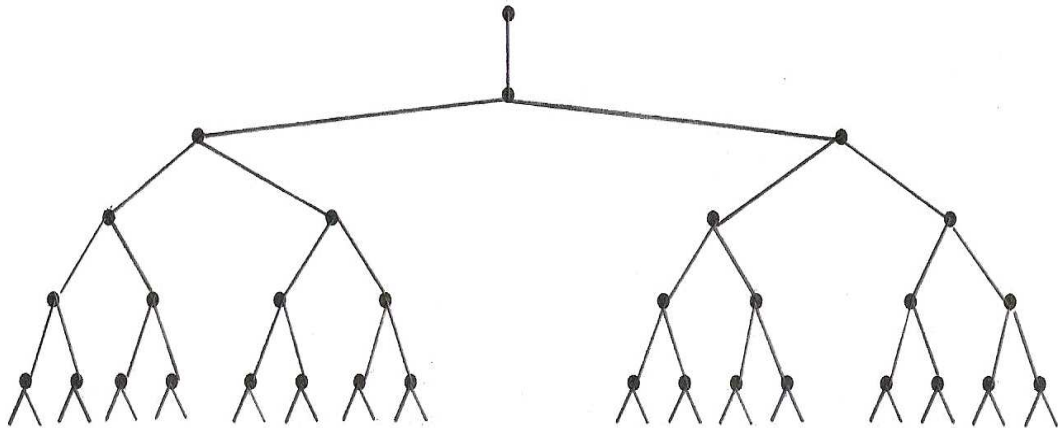


Рис. 7.6.1 Схема цепной химической реакции

Тема 8. Растворы и их свойства

Если в каком либо веществе распределено в виде очень мелких частиц другое вещество, то такая система называется дисперсной.

Г + Г	Г + Ж	Г + Т
	пена	твердая пена
Ж + Г	Ж + Ж	Ж + Т
туман	эмульсия	дисперсия
Т + Г	Т + Ж	Т + Т
дым	суспензия	сплавы

Существует 9 типов дисперсных систем:
Взвеси – системы с размером частиц больше 100 нм
Коллоидные растворы – системы с размером частиц до 2 нм

Молекулярные, ионные растворы – системы с размером частиц меньше 1 нм.

Раствором называется система переменного состава, состоящая из двух или большего количества компонентов.

Компоненты раствора- растворитель и растворенные вещества.

За растворитель принимают тот из компонентов, которого в растворе больше и который в растворе не изменяет своего агрегатного состояния. Например, раствор поваренной соли (NaCl) в воде.

Если оба компонента в растворе не изменяют своего агрегатного состояния, например, две жидкости, то за растворитель принимают ту из них, которой в растворе больше. Так правильнее говорить не 98%-ный водный раствор этилового спирта, а 2%-ный раствор воды в этиловом спирте.

По агрегатному состоянию различают растворы жидкие и твердые (сплавы). В зависимости от вида компонентов жидкие растворы подразделяются на растворы: ***твердых веществ в жидкостях, жидкостей в жидкостях, газов в жидкостях.***

Одной из важнейших характеристик растворов является их концентрация.

По концентрации раствора понимают определенное весовое или объемное количество растворенного вещества, содержащегося в определенном весовом или объемном количестве раствора или чистого растворителя.

8.1 Способы выражения концентрации растворов.

8.1.1 Процентная концентрация (%).

Концентрация выражается количеством грамм растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора. Так, например, 15% раствор KCl означает, что 15 г KCl содержится в 100 г раствора или 85 г воды.

8.1.2 Молярная концентрация (M).

Концентрация выражается количеством молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Так, 0,02M раствор H₂SO₄ означает, что 0.02 моля H₂SO₄ содержится в 1 л раствора ($m_{H_2SO_4} = 0,02 \cdot M_{H_2SO_4}$).

8.1.3 Моляльная концентрация (M).

Концентрация определяется количеством молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г чистого растворителя. Так, 0,02M раствор H₂SO₄ означает, что 0,02 моля H₂SO₄ содержится в 1000 г воды.

8.1.4 Нормальная концентрация (N).

Концентрация определяется количеством грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Так, 0,02N раствор H₂SO₄ означает, что 0,02 г-эквивалента H₂SO₄ содержится в 1 л раствора ($m_{H_2SO_4} = 0,02 \cdot \mathcal{E}_{H_2SO_4}$); $\mathcal{E}_{H_2SO_4} = M_{H_2SO_4} / 2$.

8.1.5 Титр раствора (Т).

Концентрация определяется количеством грамм растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора. Так $T_{H_2SO_4} = 0,0049$, означает, что 0,0049 г H_2SO_4 содержится в 1 мл раствора.

8.1.6 Мольная доля растворенного вещества (N_2).

Концентрация определяется отношением количества молей растворенного вещества к общему количеству молей в растворе.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad \text{где } n_1 \text{ и } n_2 - \text{ количество молей соответственно растворителя и растворенного вещества}$$

В разбавленных растворах количеством молей растворенного вещества в знаменателе можно пренебречь. Тогда $N_2 = n_2/n_1$.

Так как $n_2 = m_2 / M_2$ (m_2 – масса растворенного вещества, M_2 – молекулярная масса растворенного вещества), а $n_1 = m_1 / M_1$ (m_1 – масса растворителя, M_1 – молекулярная масса растворителя), то

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1}$$

8.2 Растворы твердых тел в жидкостях

С выделением учения о растворах в самостоятельный раздел химии, определились две точки зрения на природу растворов, две теории растворов – физическая и химическая.

Физическая теория. Основываясь на результатах исследований свойств сильно разбавленных растворов неэлектролитов (идеальные растворы) и установлении закономерностей, связывающих концентрацию растворов с осмотическим давлением, давлением насыщенного пара, температурой кипения и замерзания, Рауль, Вант-Гофф, Аррениус рассматривали растворение как чисто физический процесс равномерного распределения невзаимодействующих частиц (молекул) растворяемого вещества по всему объему растворителя, который представляет собой индифферентную среду. Растворы представляются как однородные смеси молекул, в которых состояние растворенного вещества подобно смеси газов.

Химическая теория. На основании результатов исследований свойств водных растворов Д.И.Менделеев пришел к выводу, что между молекулярными компонентами раствора существует взаимодействие, приводящее к образованию нестойких соединений частиц растворенного вещества с молекулами растворителя – сольватация (гидратация). Растворение есть физико-химический процесс, а растворы – физико-химические системы.

Кристалл + Растворитель \leftrightarrow Насыщенный раствор $\pm Q$

Механизм растворения твердых тел в жидкости состоит из трех стадий рис.8.2.1:

1) образование ион - дипольных связей в ходе гидратации ионов кристаллической решетки, сопровождающееся полным разрывом ионной связи между структурными элементами, расположенными на поверхности кристалла;

2) полная гидратация ионов, перешедших в раствор;

3) самопроизвольный процесс диффузии гидратированных ионов по всему объему растворителя.

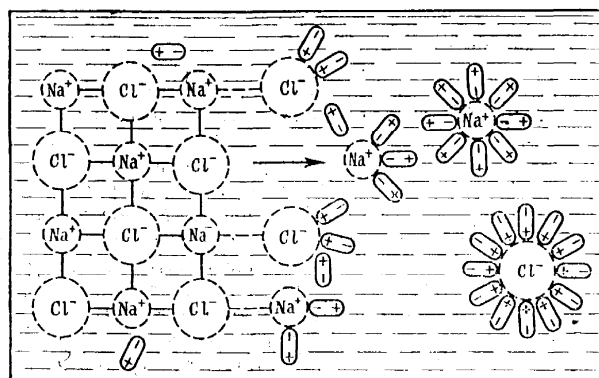


Рис. 8.2.1 Механизм растворения

Разрушение решетки кристалла идет с затратами энергии, а гидратация с выделением энергии. Суммарный тепловой эффект растворения складывается из алгебраической суммы энергии разрушения кристаллической решетки твердого вещества и энергии гидратации. Чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем выше его способность сольватировать частицы растворяемого вещества и тем лучше идет растворение. Чем выше способность частицы растворяемого вещества к сольватации, тем лучше оно растворяется в жидкости.

Правило подобия : подобное растворяется в подобном.

Если молекулы растворителя неполярны или малополярны, то в нем растворяются вещества с неполярными или малополярными молекулами. Полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные

В зависимости от концентрации растворы твердых тел в жидкостях подразделяются на: *разбавленные, насыщенные и пересыщенные.*

8.2.1. Разбавленные растворы

Разбавленные растворы представляют собой гомогенные, термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух или большего количества компонентов.

Свойства разбавленных растворов

Свойства разбавленных растворов подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа.

8.2.1.1 Первый закон Рауля.

В результате образования раствора изменяются свойства не только растворяемого вещества, но и самого растворителя. Главная причина

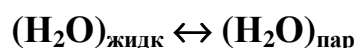
изменений в уменьшении концентрации свободных молекул растворителя при распределении в нем другого нелетучего и летучего вещества в результате сольватации (гидратации)).

Так как испарение есть процесс равновесный, то в соответствии с принципом Ле - Шателье давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре.

Высказанное наглядно иллюстрирует рис.8.2.1.1.1.



Рис. 8.2.1.1.1 Схема процесса образования насыщенного пара над чистым растворителем и раствором.



Рассмотрим зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором от количества растворенного вещества (рис. 8.2.1.1.2).



Рис. 8.2.1.1.2 Зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором от концентрации растворенного вещества

P_1^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя;

P_1 – давление насыщенного пара над раствором;

N_1 – мольная доля растворителя;

N_2 – мольная доля растворенного вещества.

$$N_1 + N_2 = 1; \quad N_1 = 1 - N_2; \quad P_1 = P_1^0 (1 - N_2)$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1}$$

Математическое выражение первого закона Рауля

Первый закон Рауля

Относительное понижение давления насыщенного пара чистого растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя для данного раствора не зависит от природы растворенного вещества и

растворителя, а также от температуры. Оно зависит только от концентрации раствора.

8.2.1.2 Второй закон Рауля

Второй закон Рауля определяет зависимость температуры кипения и температуры кристаллизации раствора от его концентрации (рис. 8.2.1.2.1).

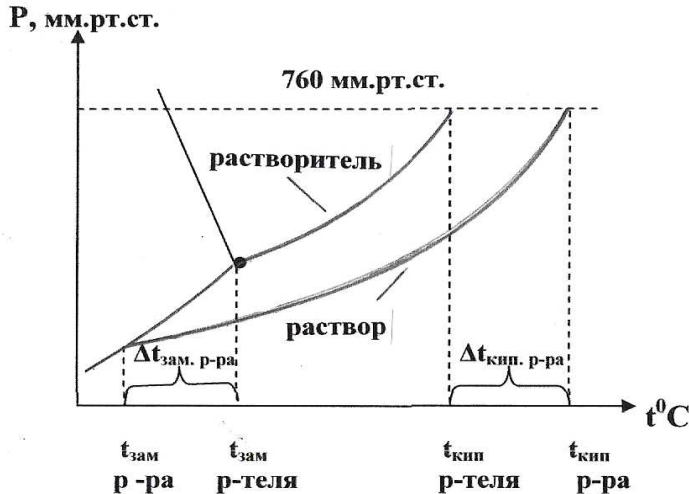


Рис. 8.2.1.2.1 Диаграммы состояния растворителя (воды) и водного раствора нелетучего вещества

Второй закон Рауля является следствием первого закона. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором приводит к понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения раствора.

$$\Delta t_{\text{зам.р-ра}} = K_k \cdot M ; \quad \Delta t_{\text{кип.р-ра}} = K_3 \cdot M,$$

где K_k – криоскопическая, а K_3 – эбуллиоскопическая константы для данного растворителя (справочные данные); M – моляльная концентрация раствора.

$$M = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad \text{где } m_1, m_2 \text{ – масса соответственно растворителя и растворенного вещества; } M_2 \text{ – молекулярная масса растворенного вещества.}$$

$$K_k = \Delta t_{\text{зам.}} , \quad K_3 = \Delta t_{\text{зам.}} \text{ при } M = 1 \text{ моль/1000г растворителя.}$$

$$\text{Для воды } K_k = 1,86^\circ\text{C}; \quad K_3 = 0,52^\circ\text{C.}$$

Тогда математическое выражение второго закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} ; \quad \Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_3 \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}$$

Второй закон Рауля

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора пропорционально его молярной концентрации.

В таблице 8.2.1.2.1 приведены значения K_k и K_3 для некоторых растворителей.

Таблица 8.2.1.2.1

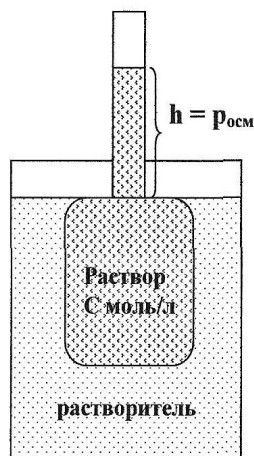
Значения криоскопической и эбуллиоскопических констант некоторых растворителей.

Растворители		$K_k, ^\circ C$	$K_3, ^\circ C$
название	формула		
Вода	H_2O	1,86	0,516
	C_6H_6	5,12	2,57
Бензол	$C_6H_5NO_2$	6,9	5,27
Нитробензол	CH_3COOH	3,9	3,1
Уксусная к-та	$C_6H_5NH_2$	5,87	3,69
Анилин	C_6H_5OH	7,27	3,6

По экспериментально полученным $\Delta t_{зам.}$ и $\Delta t_{кип}$ разбавленных растворов можно определить молекулярную массу растворенного вещества.

8.2.1.3 Осмотический закон Вант-Гоффа

Если в сосуд с растворителем (рис. 8.2.1.2.2) погрузить сосуд с раствором, причем стенки этого сосуда проницаемы для молекул



растворителя и непроницаемы для молекул растворенного вещества, то произойдет самопроизвольная диффузия молекул растворителя в сосуд с раствором. Указанное явление называется **осмосом**. При этом объем раствора будет увеличиваться до тех пор, пока не наступит равновесие растворитель ↔ раствор, при котором явление осмоса прекратится.

Рис. 8.2.1.2.2 Схема прибора для измерения осмотического давления

Гидростатическое давление раствора в сосуде с полупроницаемыми стенками, при котором явление осмоса прекращается, называется **осмотическим давлением**.

В 1887 г. Вант-Гофф, применив для обобщения результатов измерений осмотического давления законы термодинамики и молекулярно-кинетическую теорию газов, показал, что осмотическое давление сильно разбавленных растворов подчиняется законам идеальных газов.

Осмотический закон Вант-Гоффа

Осмотическое давление пропорционально молярной концентрации раствора и температуре окружающей среды.

$$P_{осм} = C \cdot R \cdot T$$

Математическое выражение закона Вант-Гоффа

где C – молярная концентрация; R – коэффициент пропорциональности, равный универсальной газовой постоянной.

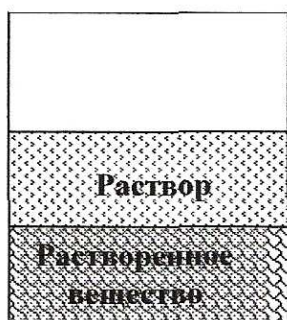
Поскольку $C = n / v$ где n – количество молей растворенного вещества, v – объем раствора, то математическое выражение закона Вант-Гоффа примет вид:

$$P_{\text{осм}} = \frac{n}{v} RT \quad \text{или} \quad \boxed{P_{\text{осм}} \cdot v = n \cdot R \cdot T = (m/M) \cdot R \cdot T}$$

Таким образом, осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор. Для осмотического давления в истинных растворах низкомолекулярных веществ имеет значение только число растворенных частиц, но не их вес, размер или форма.

8.2.2 Насыщенные растворы.

Насыщенным называется раствор, находящийся при данной температуре в термодинамическом равновесии с избытком растворенного вещества (рис. 8.2.2.1).



$$V_{\text{растворения}} = V_{\text{кристаллизации из раствора}}$$

Рис. 8.2.2.1 Схема образования насыщенного раствора

Насыщенный раствор является, таким образом, гетерогенной, термодинамически неустойчивой системой и при нагревании может перейти в гомогенную систему

Для каждой пары растворитель-растворенное вещество концентрация насыщенного раствора является величиной постоянной при данной температуре и при $t = 25^{\circ}\text{C}$ (298K) представляет справочное данное.

8.2.3 Пересыщенные растворы.

Как уже указывалось выше, насыщенный раствор при нагревании может перейти в гомогенную систему, которая при последующем быстром охлаждении представляет собой пересыщенный раствор.

Таким образом, пересыщенный раствор представляет собой гомогенную, но термодинамически неустойчивую систему, которая при повышении температуры легко переходит в насыщенный раствор (рис.8.2.3.1).

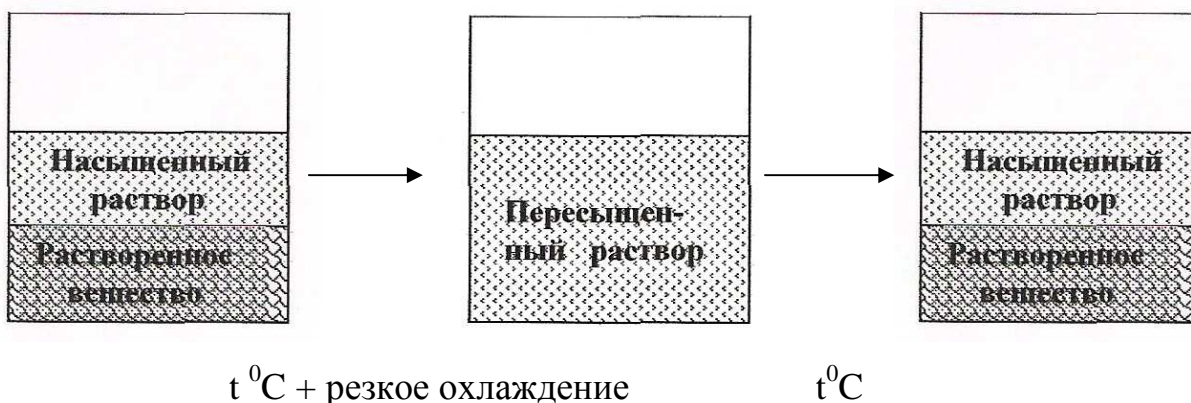


Рис. 8.2.3.1 Схема перехода насыщенного раствора в пересыщенный и обратно.

8.3. Растворы жидкостей в жидкостях

Д.П. Коновалов показал, что давление пара над однородной жидкой смесью в зависимости от ее состава может быть представлено тремя основными типами кривых.

Идеальные растворы – растворы подчиняющиеся закону Рауля.

В таких растворах силы взаимодействия между частицами веществ (А – В) равны силам, действующим между частицами одного и того же вещества (А – А и В – В), причем смешение компонентов не сопровождается тепловыми эффектами $\Delta H = 0$.

Бензол-толуол, гексан -пентан

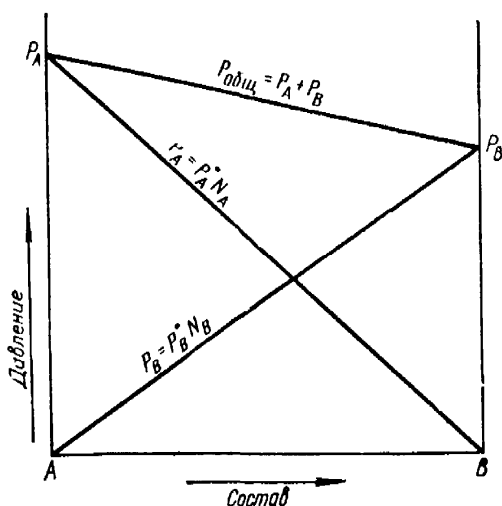


Рис. 8.3.1 Диаграмма состояния идеальных растворов

Положительные отклонения от закона Рауля – в сторону повышения давления пара.

Объясняется меньшими силами взаимодействия между молекулами типа (А-В), чем между молекулами одного и того же вещества (А – А и В – В). Происходит распад (диссоциация) ассоциированных молекул одного или обоих чистых компонентов при их смешении. Сопровождается увеличением объема и поглощением тепла $\Delta H > 0$, что уменьшает теплоту парообразования и облегчает испарение (рис.8.3.2).

Ацетон - сероуглерод,
этиловый спирт – этиловый эфир

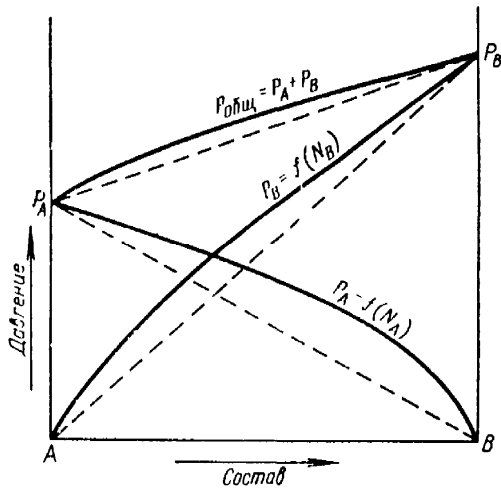


Рис. 8.3.2 Диаграмма состояния растворов с положительным отклонением от закона Рауля.

Отрицательные отклонения от закона Рауля – в сторону уменьшения давления пара.

Обуславливается большими силами притяжения между молекулами разных типов (взаимодействие А-В больше, чем А-А и В-В). Наблюдается в растворах, склонных к сольватации, гидратации. Сопровождается уменьшением объема и выделением тепла $\Delta H < 0$. Теплота парообразования растворенного компонента оказывается больше, чем чистого компонента, что затрудняет парообразование и понижает давление пара (рис.8.3.3).

Вода – HNO_3 , вода - HCl

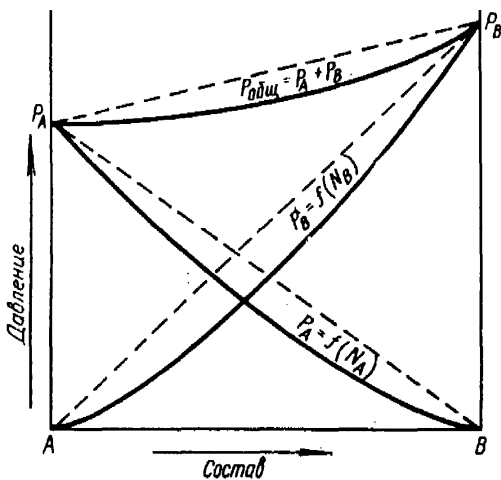


Рис. 8.3.3 Диаграмма состояния растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля.

Если отклонения от закона Рауля очень велики, кривая общего давления пара может иметь максимум или минимум, в зависимости от того, какие отклонения наблюдаются – положительные или отрицательные.

Экспериментально установлено, что состав пара смеси в общем случае не совпадает с составом жидкости, находящейся в равновесии с этим паром.

Диаграммы состояния бинарных растворов, т.е. растворов двух жидкостей (летучих компонентов) имеет вид (рис. 8.3.4). Чем выше давление насыщенного пара (упругость пара) жидкости, тем ниже ее температура кипения.

Разделение раствора двух жидкостей на составляющие его компоненты путем перегонки называется дистилляцией. Процессом дистилляции управляют законы Коновалова Д.П.

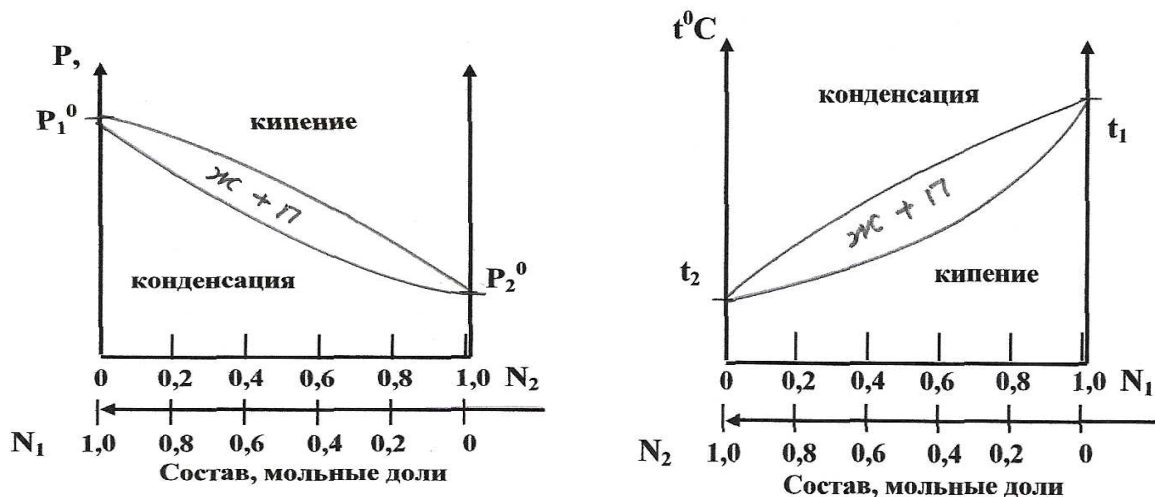
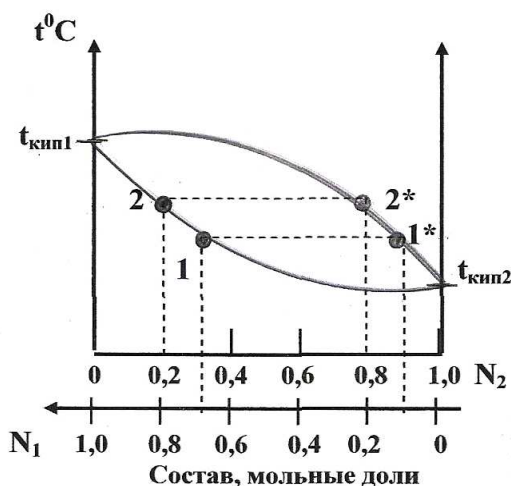


Рис. 8.3.4 Диаграммы состояния бинарных растворов двух летучих жидкостей

Первый закон Коновалова

- а) повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда увеличивает относительное содержание его и в парах;
- б) в двойной системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление пара (более летучим компонентом), т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Первый закон Коновалова наглядно иллюстрирует рис. 8.3.5.



Состав 1 (исходный раствор)	Состав 1* (конденсат)
1 - 0,7	1 - 0,1
2 - 0,3	2 - 0,9
Состав 2 (исходный раствор)	Состав 2* (конденсат)
1 - 0,8	1 - 0,2
2 - 0,2	2 - 0,8

Рис. 8.3.5 Иллюстрация первого закона Коновалова

Путем многократных перегонок конденсата можно раствор двух жидкостей разделить на чистые жидкости 1 и 2. Примером таких растворов может служить нефть, перегонкой которой в ректификационных колоннах получают авиационные топлива (бензины и керосины).

Существуют такие смеси двух жидкостей, которые кипят как единое целое при одной температуре, т.е. образуют так называемые азеотропы. Для таких смесей точка, в которой состав пара и состав жидкости одинаков называется азеотропной точкой (рис. 8.3.6. 8.3.7). Свойства азеотропных смесей описываются вторым законом Коновалова.

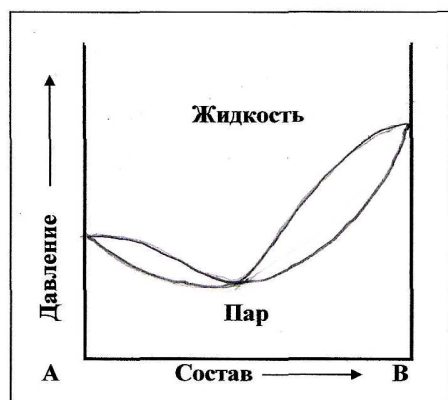


Рис. 8.3.6 Диаграмма состояния давление-состав азеотропной смеси двух жидкостей

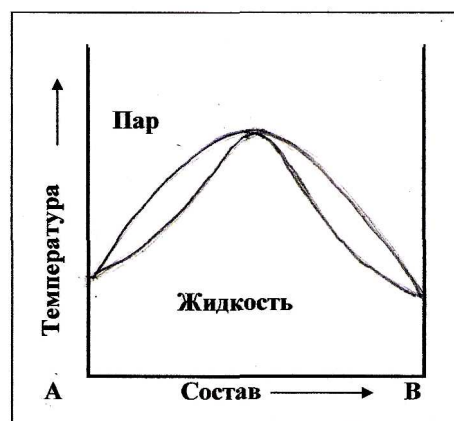


Рис.8.3.7 Диаграмма состояния температура – состав азеотропной смеси двух жидкостей

Второй закон Коновалова

В точках экстремума давление пара (или температура кипения) составы жидкости и пара совпадают. Максимум на кривой давления пара отвечает минимуму на кривой температуры кипения, а минимуму на кривой давления пара отвечает максимум на кривой температуры кипения.

Закон Вревского

Если компоненты образуют азеотропную смесь, то при наличии максимума на кривой давления пара с повышением температуры азеотропной смеси в ней возрастает концентраций компонента, обладающего большей теплотой испарения; при наличии минимума на кривой давления пара возрастает концентрация того компонента, у которого теплота испарения меньше.

Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут смешиваться друг с другом в различных соотношениях:

- смешиваются друг с другом в любых соотношениях с образованием однородного раствора (вода и этиловый спирт);
- обладают ограниченной растворимостью друг в друге (вода и анилин);
- практически не растворимы друг в друге (вода и бензол).

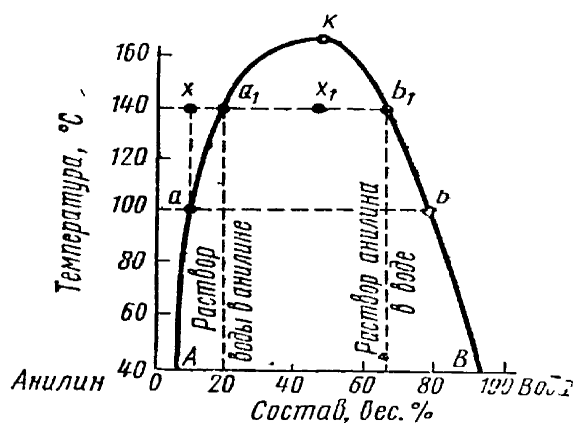


Рис.8.3.8. Диаграмма ограниченной растворимости анилина и воды

С повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается. Температура, при которой ограниченная взаимная растворимость жидкостей переходит в неограниченную, называется **критической температурой растворения**.

Взаимная растворимость жидкостей не сопровождается значительным изменением объема, поэтому мало зависит от давления.

Таблица 8.3.1

Значения взаимной растворимости анилина и воды при различных температурах

$t^{\circ} C$	Содержание		$t^{\circ} C$	Содержание	
	Воды в 100 г анилинового слоя	Анилина в 100 г водного слоя		Воды в 100 г анилинового слоя	Анилина в 100 г водного слоя
20	5,0	3,3	120	14,9	9,1
40	6,0	3,8	140	20,3	14,9
60	7,8	4,8	160	28,8	24,9
80	8,6	5,7	168	51,4	48,6
100	11,0	7,2			

Закон распределения

Вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной температуре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества.

Способ извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя не смешивающегося с первым, называется экстракцией.

Введением третьего компонента в систему может оказывать существенное влияние на взаимную растворимость жидкостей и критическую температуру растворения:

- анилин может неограниченно смешиваться с водой при всех температурах, если в растворе присутствует достаточное

количество LiI, который в одинаковой мере хорошо растворим и в анилине и воде;

- критическая температура растворения системы фенол-вода может увеличиться на 30° при добавлении к ней 3% KCl;
- расслоения водного раствора этилового спирта можно добиться прибавлением в раствор K_2CO_3 (образуется безводный спирт и водный раствор K_2CO_3).

8.4 Растворы газов в жидкостях

Газы при соприкосновении с жидкостью способны растворяться в ней. Растворимость газов зависит от их природы, характера жидкости, температуры и давления.

Газ + Жидкость \leftrightarrow Насыщенный раствор газа в жидкости.

Закон распределения

Отношение концентраций веществ в сосуществующих равновесных фазах при постоянной температуре есть величина постоянная:

$$L = C_1 / C_2 = \text{const}$$

Отношение концентрации газа, растворенного в жидкости, к концентрации его над раствором при постоянной температуре есть величина постоянная:

$$C_{\text{ж}} / C_{\text{г}} = K^* = \text{const.};$$

из уравнения Менделеева - Клапейрона

$$C_{\text{г}} = p / RT, \quad C_{\text{ж}} = p / K^*RT, \quad C_{\text{ж}} = K * p$$

Закон Генри – Дальтона

Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью

Если над данной жидкостью находится смесь газов, то каждый из них растворяется в жидкости пропорционально своему парциальному давлению

Таблица 8.4.1

Растворимость некоторых газов в воде

Газ	Растворимость объемов газа в 1 объеме воды	Газ	Растворимость объемов газа в 1 объеме воды
Азот	0,0169	Хлор	2,4
Водород	0,0186	SO ₂	42,36
Кислород	0,0322	HCl	427,9
CO ₂	0,928	Аммиак	748,8

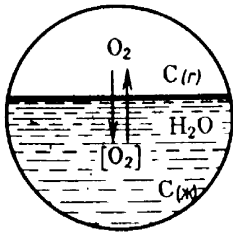


Рис. 8.4.1 Схема растворения кислорода воздуха в воде

Система состоит из двух компонентов (вода, газ) и двух фаз. Число степеней свободы согласно правилу фаз равно $C = 2 + 2 - 2 = 2$. Параметрами равновесия являются давление, температура и концентрация, следовательно, $C_{ж} = f(T, p)$, т.е. закон Генри – Дальтона есть следствие правила фаз.

Таблица 8.4.2

Растворимость газообразного аммиака в некоторых жидкостях.

Растворитель	Растворимость NH_3 в 100 г растворителя, г
Вода	87,6
Этиловый спирт	25,0
Диэтиловый эфир	2,0
Толуол	0,048

Растворимость газов в жидкостях уменьшается с увеличением температуры, т.к. в подавляющем большинстве растворение есть экзотермический процесс сольватации газа молекулами растворителя. Согласно

принципу Ле - Шателье растворимость газов будет уменьшаться с нагреванием и увеличиваться при охлаждении. Растворение газов в органических жидкостях нередко сопровождается поглощением тепла и с ростом температуры растворимость газа увеличивается.

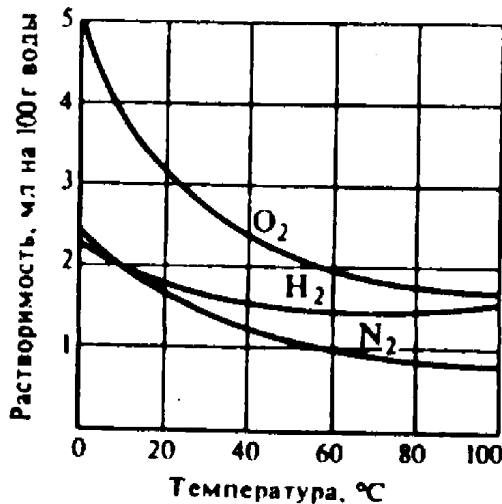


Рис.8.4.2. Зависимости растворимости некоторых газов в воде от температуры

Закон Клапейрона – Клаузиуса

$$N_1 / N_2 = \lambda / R (1/T_1 - 1/T_2)$$

где – N_1, N_2 – растворимость при разных температурах, λ - теплота, выделяемая при растворении одного моля газа в его насыщенном растворе.

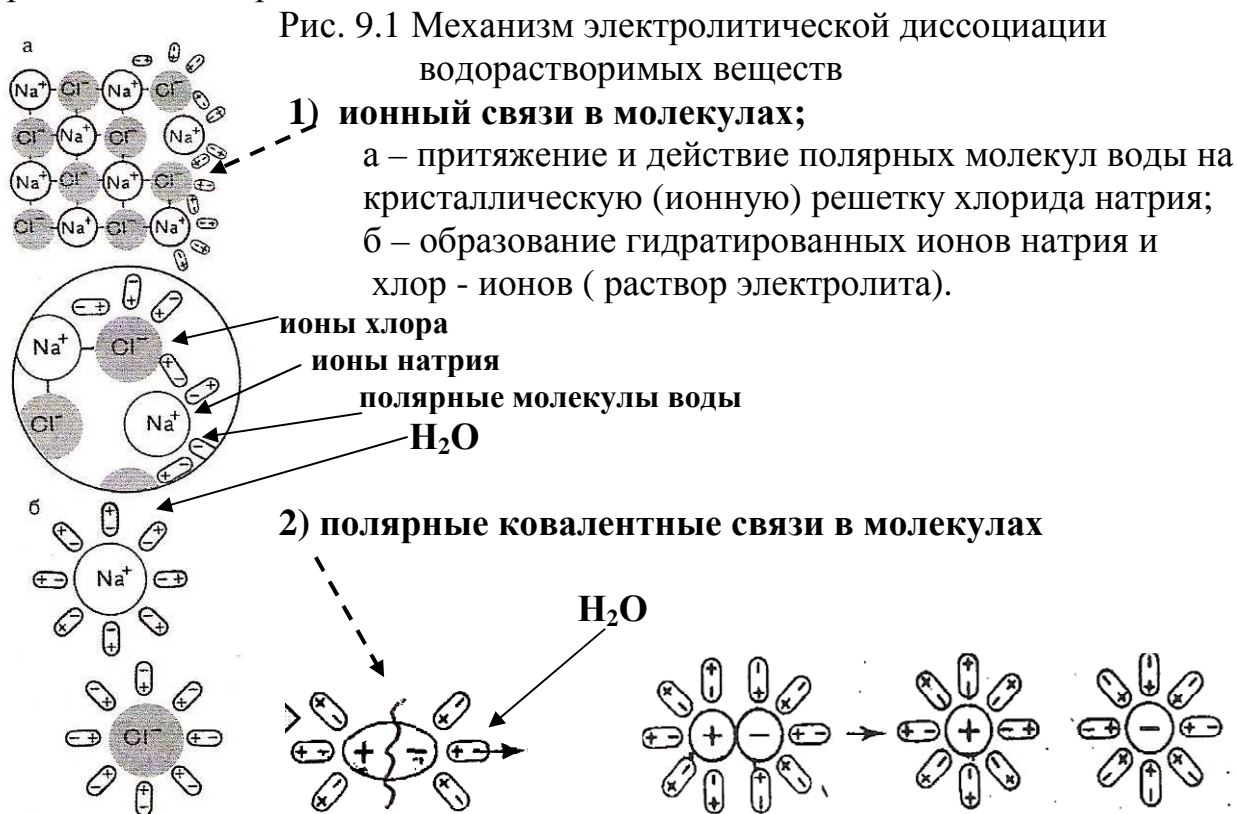
Тема 9. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация

Большинство химических реакций протекают в растворах электролитов. Поэтому необходимо иметь представление о процессах электролитической диссоциации и определяющих их факторах.

Процесс распада веществ на ионы при их растворении в воде называется электролитической диссоциацией, а водные растворы этих веществ называются электролитами.

Основоположником теории электролитической диссоциации является С. Аррениус. Согласно этой теории электролиты могут образовывать только такие водорастворимые вещества, в молекулах которых имеют место либо ионные, либо полярные ковалентные связи.

Схематично электролитическая диссоциация таких веществ представлена на рис. 9.1



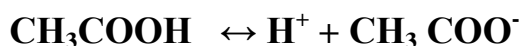
Вещества с неполярными химическими связями в молекулах, а также имеющие молекулярные кристаллические решетки при растворении в воде не распадаются на ионы, поскольку в них нет положительно и отрицательно заряженных центров, вокруг которых могут группироваться молекулы воды своими отрицательными и положительными концами диполей. Растворы таких веществ, например, водные растворы глюкозы или сахара, называются растворами **неэлектролитов**.

Под действием разности электрических потенциалов ионы растворов электролитов приобретают направленное движение (электрический ток): положительно заряженные ионы движутся к катоду (**катионы**), а отрицательно заряженные – к аноду (**анионы**).

Поэтому электролиты называют проводниками 2-го рода в отличие от металлов, в которых электрические заряды переносятся потоком (направленным движением) электронов (проводники 1-го рода).

Не все электролиты в равной степени распадаются на ионы. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации и температуры.

Электролитическая диссоциация – процесс обратимый: одновременно с распадом молекул на ионы (прямой процесс), идет процесс воссоединения ионов. Например:



Диссоциация солей, кислот и оснований в водных растворах

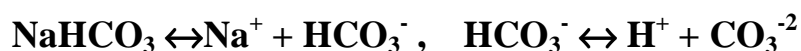
Соли - электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металла (а также катион аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков.

Соли бывают:

Нормальные NaI , K_2SO_4 , AlCl_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



Кислые NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, Na_2HPO_4 ;



Кислоты - электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода:

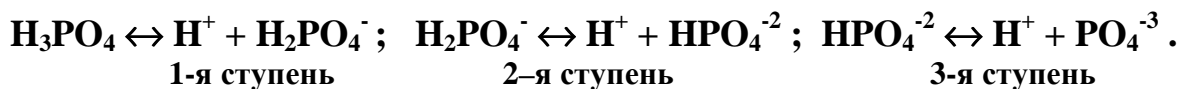


Следует отметить, что в растворах нет иона H^+ , а есть ион гидроксония H_3O^+

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + \text{H}^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right]^+, \quad \Delta H = -711 \text{ кДж}$$

Молекула воды – донор, а протон – акцептор.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, например:



Например, если дан 0,01 М раствор уксусной кислоты (CH₃COOH), то общее количество частиц в этом растворе при степени диссоциации $\alpha = 0,04$ будет равно :

$0,01 - (0,01 \cdot 0,04) + (0,01 \cdot 0,04 \cdot 2) = 0,0104$ т.к. каждая из распавшихся молекул дает два иона (CH₃COOH \leftrightarrow H⁺ + CH₃COO⁻).

В зависимости от величины степени диссоциации все электролиты подразделяются на сильные ($\alpha \geq 30\%$) и слабые ($\alpha < 10\%$). К сильным электролитам относятся все водорастворимые соли, щелочи, кислоты: H₂SO₄, HNO₃, HJ, HBr, HCl.

К слабым электролитам относятся соли и основания, труднорастворимые в воде, вода, водорастворимое основание NH₄OH, кислоты: H₂S, H₂CO₃, HCN, HCNS, H₃PO₄, H₂SO₃, а также все водорастворимые органические кислоты и спирты.

Сильные электролиты при малых концентрациях (в разбавленных растворах) практически целиком распадаются на ионы и для них $\alpha = 100\%$ ($\alpha = 1$). Но в концентрированных растворах разноименные заряженные ионы оказывают влияние друг на друга своими электрическими полями, что существенно понижает их подвижность. Поэтому для количественного описания свойств сильных электролитов вводится понятие «**активность**» (**a**), формально заменяющее «концентрацию».

$$a = \gamma \cdot C$$

где **a** – активность ионов в растворе сильного электролита при концентрации **C**;
 γ – коэффициент активности (для каждого электролита при данной его концентрации и при $t=25^{\circ}\text{C}$ – табличное данное).

В разбавленных растворах сильных электролитов $\gamma = 1$ и тогда $a = C$ моль/л.

В растворах **слабых электролитов** устанавливается химическое равновесие:



Для химического равновесия константа равновесия определяется по закону действующих масс:

$$K_p = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

← ионы
 ← непродиссоциировавшие молекулы к моменту равновесия

Константа химического равновесия в растворе электролита называется **константой диссоциации**. Если концентрация раствора электролита **C** моль/л, то количество ионов $[K^+] = [A^-] = \alpha \cdot C$, а количество непродиссоциировавших к моменту равновесия молекул будет $C - \alpha \cdot C$.

Тогда

$$K_p = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}; \quad \text{т.е. } K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}$$

Это математическое выражение закона разбавления, или разведения Оствальда.

Поскольку α существенно меньше единицы, то в знаменателе этой величиной можно пренебречь. И тогда

$$K_d = \alpha^2 \cdot C, \quad \alpha = \sqrt{K_d / C}$$

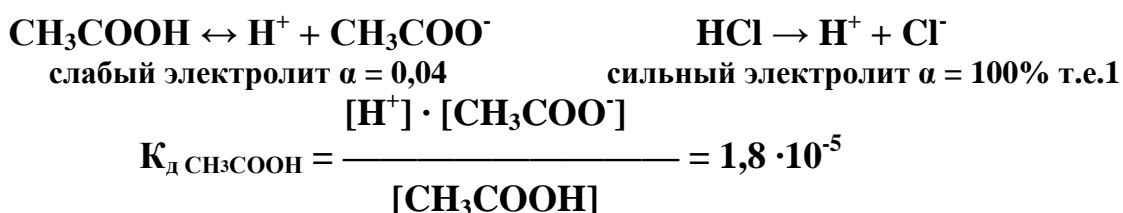
Из полученного уравнения следует, что степень диссоциации (α) тем больше, чем меньше концентрация электролита, т.е. чем выше степень его разбавления.

Константа диссоциации для каждого электролита есть величина постоянная при данной температуре и при $t = 25^0\text{C}$ представляет собой справочное данное.

Смещение химического равновесия в растворах слабых электролитов подчиняется принципу Ле Шателье. То есть равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие остается неизменным пока определяющие его условия не изменяются. Изменение условий влечет за собой нарушение равновесия. Так введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов одноименных с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации этого электролита. Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул.

Наглядно это можно продемонстрировать на таком примере:

как изменится концентрация ионов в 0,01 н растворе CH_3COOH , если к нему добавить 0,1 н раствор соляной кислоты (HCl) ?



В исходном растворе

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \sqrt{K_d \cdot C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} =$$

$$\sqrt{18 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} \text{ моль/л}$$

После добавление к уксусной кислоте 0,1 н раствора соляной кислоты, которая полностью диссоциирует на ионы $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л, тогда

$$1,8 \cdot 10^{-5} = (0,1 \cdot x) / 0,01, \text{ тогда } x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, введение в раствор CH_3COOH одного из ионов, а именно ионов $[\text{H}^+]$, привело к уменьшению концентрации ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

более чем на два десятичных порядка, т.е. равновесие диссоциации сместилось в сторону непродиссоциировавших молекул.

На рис. 9.2 представлена зависимость степени диссоциации α от разбавления раствора электролита.

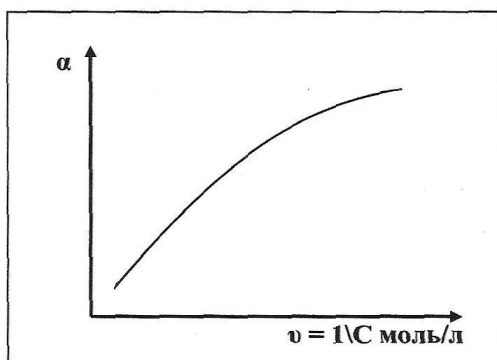


Рис. 9.2. Зависимость степени диссоциации слабого электролита от степени разведения

Экспериментально степень диссоциации определяют по изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа и по электропроводности электролита.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа (i) показывает во сколько раз количество частиц (молекул и ионов) в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита при их одинаковых концентрациях, т.е.

$$i = \frac{\text{количество частиц (молекул, ионов) в растворе электролита}}{\text{количество частиц (молекул) в растворе неэлектролита}} =$$

$$= \frac{C - \alpha C + \alpha C n}{C} = \frac{C \cdot (1 - \alpha + \alpha n)}{C} = 1 - \alpha + \alpha n; \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Так как большинство электролитов распадаются на два иона, т.е. $n = 2$ то:

$$\alpha = i - 1$$

Экспериментально коэффициент Вант-Гоффа (i) можно определить по закону Рауля и Вант-Гоффа из соотношений:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кипения эл-та}}}{\Delta t_{\text{кипения неэл-та}}} = \frac{\Delta t_{\text{замерзания эл-та}}}{\Delta t_{\text{замерзания неэл-та}}} = \frac{\Delta p/p_{\text{эл-та}}}{\Delta p/p_{\text{неэл-та}}} = \frac{\pi_{\text{осм. эл-та}}}{\pi_{\text{осм. неэл-та}}}$$

при одинаковой концентрации растворов электролита и неэлектролита.

Определение степени диссоциации α по электропроводности электролита основано на измерении электросопротивления электролита (R), заключенного между электродами площадью $S \text{ см}^2$, на расстоянии между электродами $L \text{ см}$.

По электросопротивлению некоторого объема электролита определяют его удельную электропроводность (χ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$) по уравнению:

$$\chi = 1 / R \cdot L / S, \text{ ом}^{-1} \text{см}^{-1}$$

Удельная электропроводность χ будет уменьшаться при разбавлении электролита (рис. 9.3):

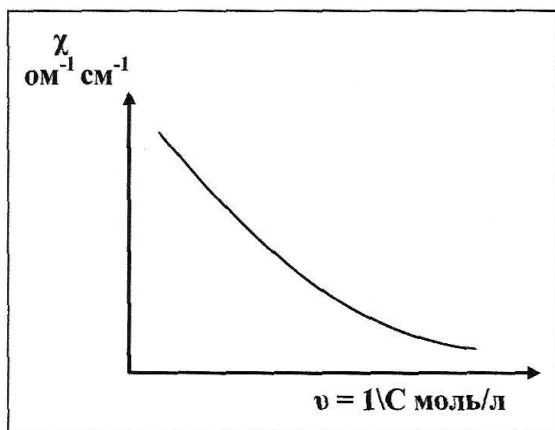


Рис. 9.3 Зависимость удельной электропроводности электролита от степени его разведения.

В то же время, как следует из рис. 9.2, степень диссоциации α наоборот возрастает с увеличением степени разбавления.

Поэтому ввели такую расчетную величину, как эквивалентная электропроводность электролита (λ), которая связана с удельной электропроводностью соотношением:

$$\lambda = \chi \cdot \nu = \chi \cdot 1 / C \text{ моль/дм}^3 \cdot 1000, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность любого объема электролита, заключенного между электродами, расстояние между которыми составляет 1 см и который содержит 1 г-эквивалент электролита.

Из приведенного соотношения следует, что $\lambda = f(1/C)$ аналогично $\alpha = f(1/C)$. Зависимость λ от разведения раствора электролита представлена на рис. 9.4.

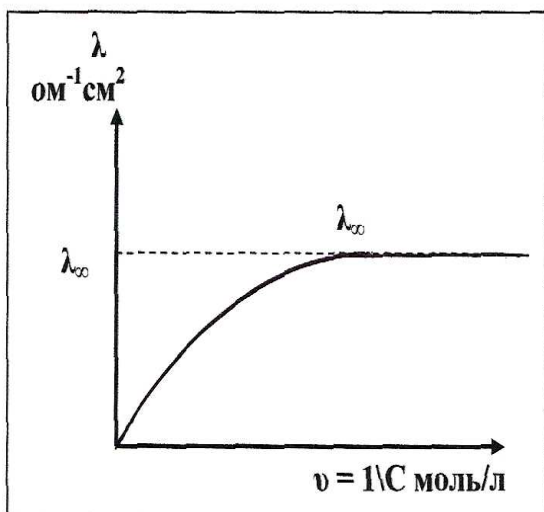


Рис. 9.4. Зависимость эквивалентной электропроводности электролита от степени его разведения

Как следует из рис. 9.4, эквивалентная электропроводность слабого электролита, так же как и степень его диссоциации возрастает с увеличением степени его разведения т.е. с уменьшением концентрации раствора.

Максимальное значение эквивалентная электропроводность приобретает, когда практически все молекулы слабого электролита распадаются на ионы т.е. $\alpha = 1$ при бесконечном его разведении т.е. $\nu \rightarrow \infty (\lambda_{\infty})$.

Величина эквивалентной электропроводности слабого электролита при его бесконечном разведении (λ_{∞}) является постоянной величиной для данного электролита при данной температуре и при $t = 25^{\circ}\text{C}$ представляет собой справочное данное.

При каждой данной концентрации электролита степень диссоциации α определяется из соотношения:

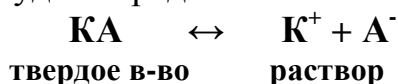
$$\alpha = \lambda_c / \lambda_{\infty}$$

Тогда константа диссоциации по закону разведения Оствальда будет:

$$K_d = \alpha^2 \cdot C = (\lambda_c^2 / \lambda_{\infty}^2) \cdot C$$

Степень диссоциации α зависит от температуры и возрастает с ее увеличением.

Для труднорастворимых в воде веществ (слабых электролитов) константа диссоциации будет определяться:



т.к. абсолютно нерастворимых веществ нет.

$$K_d = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{КА}]} = [\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-], \text{ т.к. твердое вещество в законе действующих масс участия не принимает.}$$

$$K_d = [\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-] = \Pi_p$$

- произведение растворимости труднорастворимых в воде веществ с ионными и полярными ковалентными связями.

Таким образом, для характеристики слабых электролитов – труднорастворимых в воде веществ, используют вместо $K_d = \Pi_p$ – **произведение растворимости**, являющееся для каждого труднорастворимого вещества величиной постоянной при данной температуре, а при $t = 25^{\circ}\text{C}$ – справочное данное. Чем меньше произведение растворимости, тем труднее данное вещество растворяется в воде.

Термодинамика электролитической диссоциации предполагает определение таких термодинамических величин, как изобарно-изотермический потенциал Гиббса ($\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K_d$), энтальпия,

$$[\lg \lambda_{c T_2} / \lambda_{c T_1} = \Delta H / (2,3 \cdot R) \cdot (1 / T_1 - 1 / T_2)]$$

и энтропия

$$[\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T]$$

Электролитическая диссоциация представляет собой процесс самопроизвольный при любых температурах, т.к. при этом $\Delta G < 0$ (второй закон термодинамики).

Тема 10. Реакции в растворах электролитов

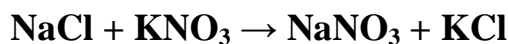
В растворах электролитов протекают следующие реакции:

- реакции ионного обмена;
- реакции гидролиза;
- реакции окисления- восстановления.

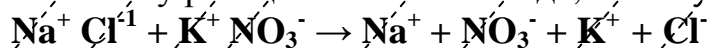
10.1 Реакции ионного обмена

Это такие реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменение окислительных чисел ионов, участвующих в реакции, и в результате которых образуются слабые электролиты, растворимые в воде газообразные вещества, труднорастворимые вещества или комплексные ионы. Если ни одно из перечисленных веществ не образуется в результате такой реакции, то реакция ионного обмена не идет.

Например:

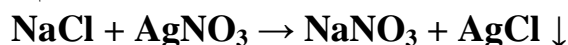


Если записать эту реакцию в ионном виде, то получим:



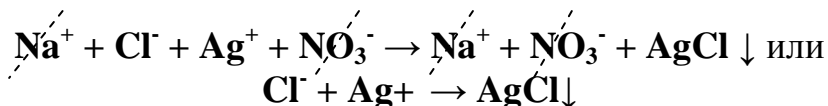
Таким образом, исходные вещества не претерпели никаких изменений. Ионы, на которые распались исходные вещества, одинаковы и для продуктов реакции. То есть, реакции как таковой нет.

Иное дело для реакции:



(AgCl – труднорастворимая в воде соль, выпадает в осадок).

В ионном виде реакцию следует написать так:



При написании реакций ионного обмена в ионном виде следует помнить, что в ионном виде записываются только сильные электролиты, в то время как водорастворимые слабые электролиты, труднорастворимые, газообразные вещества и комплексные ионы записываются только в молекулярном виде.

Реакции ионного обмена необратимы и протекают всегда в сторону образования слабых электролитов, растворимых в воде, труднорастворимых веществ, газообразных веществ и комплексных ионов.

В таблице 10.1 приведена растворимость в воде некоторых солей.

Таблица 10.1 Растворимость в воде некоторых солей

Анионы	Катионы									
	Na ⁺¹	K ⁺¹	NH ₄ ⁺¹	Ag ⁺¹	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Ba ⁺²	Fe ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²
F ⁻¹	Р	Р	Р	Р	Н	Н	МР	МР	Н	МР
Cl ⁻¹	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻¹	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻¹	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Р

Порядок составления уравнений ионообменных реакций

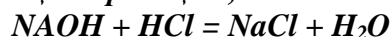
- 1) Написать уравнение реакции в молекулярной форме.
- 2) Переписать то же уравнение, оставив вещества нерастворимые или слабо диссоциирующие в виде молекул и записать все остальные вещества в виде тех ионов, на которые они диссоциируют.
- 3) Исключить ионы, не участвующие в реакции, т.е. встречающиеся в левой и правой частях уравнения в равном количестве.

Примеры протекания реакций ионного обмена.

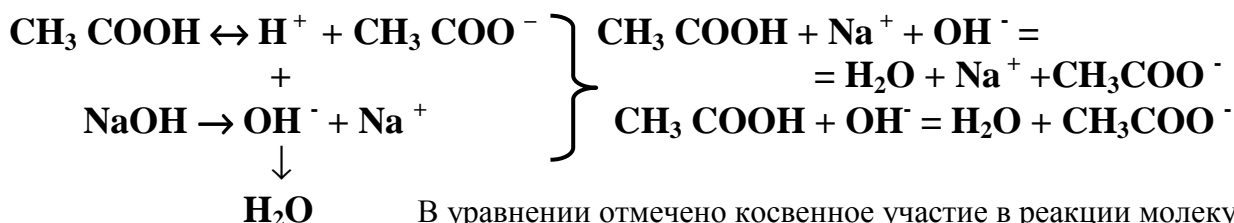
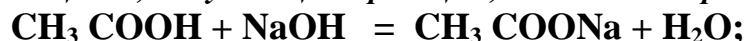
- **Образование слабых электролитов.**

Образование воды:

вещества, вступающие в реакцию, сильные электролиты –

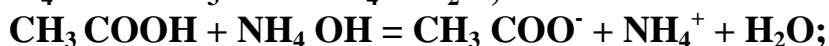
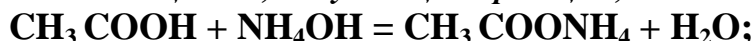


одно из веществ, вступающих в реакцию, слабый электролит –

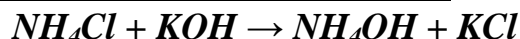


В уравнении отмечено косвенное участие в реакции молекул уксусной кислоты и образование большого количества ионов CH_3COO^-

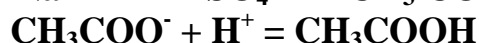
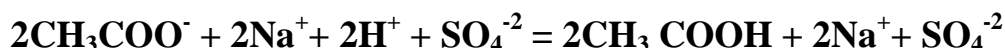
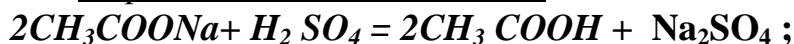
оба вещества, вступающих в реакцию, слабые электролиты –



Образование слабого основания.



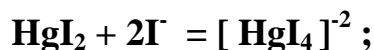
Образование слабой кислоты.



- **Образование комплексного иона.**



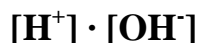
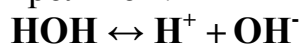
- **Комплексный анион.**



10.2 Реакции гидролиза

Гидролиз - особый вид реакций ионного обмена. Эти реакции имеют место при растворении в воде некоторых солей и осуществляются за счет обмена ионами ионов солей с ионами воды. При этом нарушается равновесие диссоциации воды, что приводит к изменению характера среды таких водных растворов.

Вода является слабым электролитом:



$$K_{\text{д H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HON}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

В одном литре воды содержится $1000/\text{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{г} / 18\text{г} = 55,5$ молей воды.

Ввиду малой степени диссоциации воды количеством молекул, распавшихся на ионы к моменту равновесия можно пренебречь и тогда:

$$K_{\text{д H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

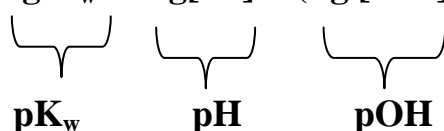
$$\text{Отсюда } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Произведение концентрации ионов водорода на концентрацию гидроксильных групп называется ионным произведением воды (K_w)

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Если взять десятичный логарифм этого произведения и умножить его на (-1), то получим:

$$-\lg K_w = -\lg[\text{H}^+] + (-\lg [\text{OH}^-]) = 14$$



Обозначим $-\lg = \text{p}$, тогда

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$ – водородный показатель, характеризующий концентрацию ионов водорода и определяющий характер среды (кислый или основной).

Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ – среда нейтральная;

если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$; $\text{pH} < \text{pOH} < 7$ – среда кислая;

если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$; $\text{pH} > \text{pOH} > 7$ – среда щелочная.

Гидролизу подвергаются только такие соли, которые при растворении в воде вступают в реакцию ионного обмена с ионами воды, а это возможно только тогда, когда образуются водорастворимые слабые электролиты, труднорастворимые вещества и газы.

Таким образом гидролизу подвергаются только соли, образованные

- сильным основанием и слабой кислотой;
- слабым основанием и сильной кислотой;
- слабым основанием и слабой кислотой.

Соли образованные сильным основанием и сильной кислотой гидролизу не подвергаются, поскольку не проходит химическая реакция ионного обмена ионов этих солей с ионами воды, а, следовательно, не образуются новые продукты и не изменяется характер среды.

Реакции гидролиза – реакции обратимые, проходящие как в прямом, так и в обратном направлениях.

Примеры реакций гидролиза

1. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой.

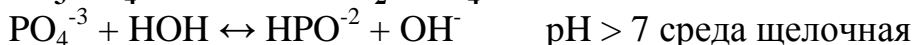
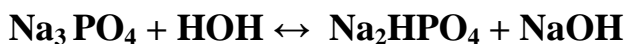
Катион и анион одновалентны

Продукты реакции: сильное основание и слабая кислота.

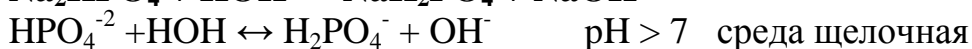
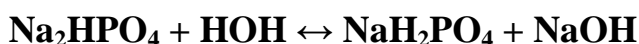


Катион одновалентен анион многовалентен

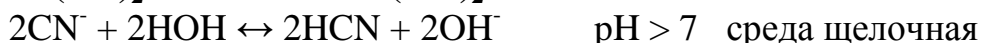
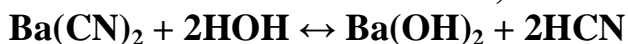
Продукты реакции: сильное основание и кислая соль.



При большом количестве воды гидролиз идет дальше, по второй ступени.



Катион многовалентен, анион одновалентен

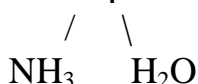
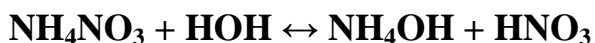


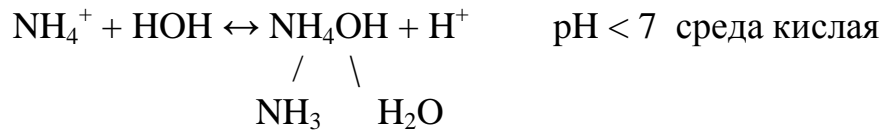
Катион и анион многовалентны

Вариант практически не встречается, т.к. относящиеся к этому случаю соединения нерастворимы в воде.

2. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой

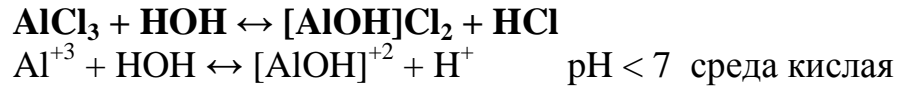
Катион и анион одновалентен



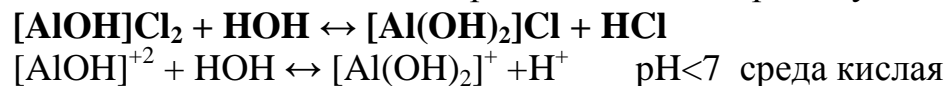


Катион многовалентный анион одновалентный

Продукты реакции: сильная кислота и основная соль.

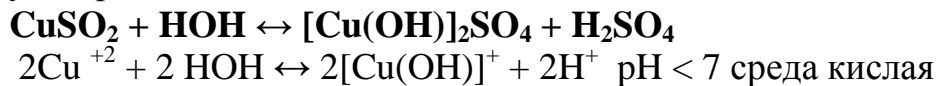


При большом количестве воды гидролиз идет по второй ступени:



Катион и анион многовалентны

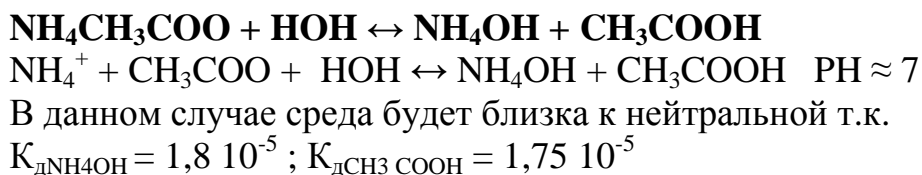
Продукты реакции: основная соль и сильная кислота.



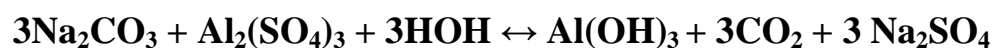
3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.

Продукты реакции: слабое основание и слабая кислота.

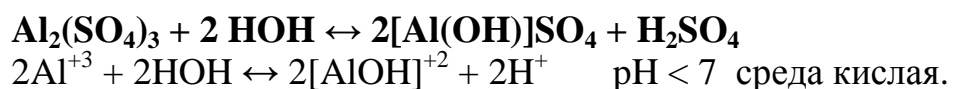
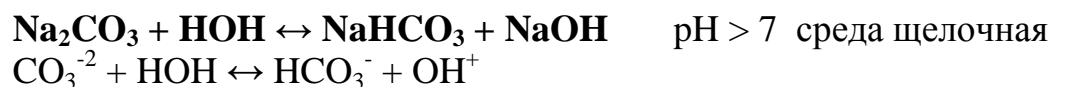
Характер среды определяется величиной константы диссоциации каждого из продуктов реакции. Продукт реакции, для которого константа диссоциации больше определяет характер среды.



4. Взаимодействие растворов двух солей, взаимно усиливающих гидролиз друг друга.



Гидролиз каждой из этих солей порознь ограничивается первой стадией.



Смешение двух солей приводит к протеканию их гидролиза до конца за счет связывания ионов водорода и гидроксильной группы в слабо диссоциирующую воду.

Количественные характеристики реакций гидролиза

Для обратимых реакций гидролиза присущи те же самые характеристики, что и для электролитической диссоциации, т.е для растворов электролитов.

Степень гидролиза (χ) подобно степени диссоциации слабого электролита представляет отношение количества гидролизованных молекул соли к общему количеству молекул, определяемому концентрацией раствора соли:

$$\chi = \frac{n}{c}$$

Откуда $n = \chi \cdot c$

Константа гидролиза (K_r).

Рассмотрим на примере некоторой соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой.



Определим константу равновесия этой реакции в ионном виде:

$$K_p = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [HON]} ; \quad K_r = K_p \cdot [HON], \text{ тогда, умножив числитель и знаменатель дроби на } [H^+], \text{ получим:}$$

$$K_r = \frac{[HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{dHA} \text{ (слабой кислоты)}}$$

Итак, для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, константа гидролиза определяется по формуле:

$$K_r = \frac{K_w}{K_d \text{ (слабой кислоты)}} ; \quad \text{аналогично} \quad K_r = \frac{K_w}{K_d \text{ (Пр)}} \text{ (для слабого основания)}$$

Пр – произведение растворимости труднорастворимого в воде слабого основания для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой.

Для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой выполняется соотношение:

$$K_r = \frac{K_w}{K_d \text{ (сл. к-ты)} \cdot K_d \text{ (сл. осн)}}$$

Константа гидролиза для данной соли есть величина постоянная при данной температуре и при $t = 25^\circ C$ – справочное данное.

Значение K_r характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу: чем оно больше, тем в большей степени (при одинаковой температуре и концентрации раствора соли) протекает гидролиз.

Взаимосвязь между степенью гидролиза и константой гидролиза определяется аналогично закону разведения Оствальда соотношением:

$$K_r = \chi^2 \cdot C$$

При этом

$[H^+] = \chi \cdot C = \sqrt{K_r \cdot C}$ для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой

и $[OH^-] = \chi \cdot C = \sqrt{K_r \cdot C}$ для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой.

С увеличением разбавления растворов солей степень их гидролиза возрастает, т.к. увеличивается степень электролитической диссоциации соли.

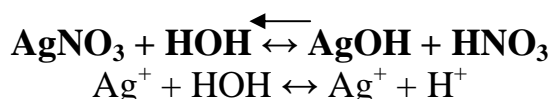
Смещение равновесия в реакциях гидролиза

Смещение равновесия в реакциях гидролиза подчиняется принципу Ле Шателье:

- степень гидролиза увеличивается с ростом температуры, т.е. смещение равновесия в сторону продуктов гидролиза, поскольку реакции гидролиза эндотермические, т.е. идущие с поглощением тепла;

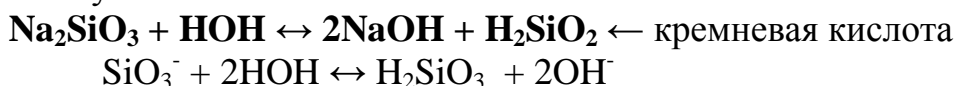
- для предотвращения гидролиза солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, воду перед их растворением следует подкислить этой же кислотой.

Например, при приготовлении электролита для серебрения металлических изделий, основой которого является азотнокислое серебро ($AgNO_3$), воду перед растворением соли следует подкислить азотной кислотой:

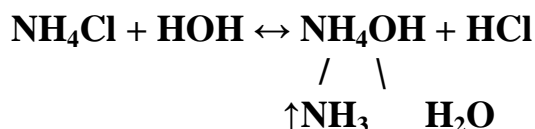


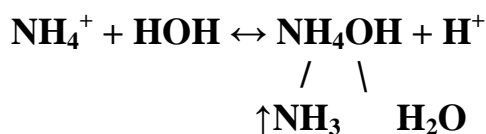
При добавлении в воду азотной кислоты равновесие смещается в сторону негидролизованной соли и тем самым минимизирует потери ионов серебра.

Аналогично, для усиления гидролиза солей образованных сильным основанием и слабой кислотой, воду следует также слегка подкислить, введя соль, образованную слабым основанием и сильной кислотой



Введение в раствор хлористого аммония усиливает гидролиз соли, за счет связывания гидроксильных групп ионами водорода, образующимися при гидролизе NH_4Cl , с образованием слабого электролита H_2O





Термодинамика реакций гидролиза заключается, аналогично электролитической диссоциации, в определении термодинамических характеристик:

- термодинамического потенциала Гиббса

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K_r$$

- энтальпии процесса

$$\lg \frac{K_{r, T_2}}{K_{r, T_1}} = \frac{\Delta H}{R \cdot 2,3} (1/T_1 - 1/T_2)$$

- энтропии

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

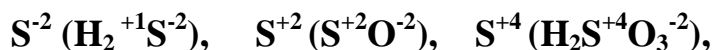
10.3 Реакции окисления - восстановления

Это такие реакции в растворах электролитов, в процессе которых имеют место изменения окислительных чисел атомов или ионов, участвующих в реакции.

Атомы или ионы, отдающие один или несколько электронов в ходе реакции называются восстановителями, а сам процесс – процессом окисления.

Наиболее типичные восстановители.

Все металлы в элементарном состоянии, водород, сера, атомы в их соединениях:

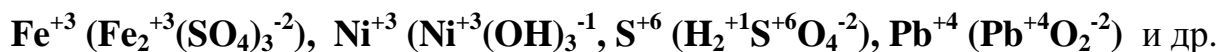
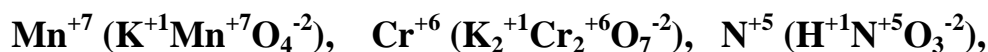


$\text{Cr}^{+3} (\text{Cr}_2^{+3} (\text{SO}_4)_3^{-2}), \text{Fe}^{+2} (\text{Fe}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}), \text{Ni}^{+2} (\text{Ni}^{+2}(\text{OH})_2^{-1}), \text{Pb}^{+2} (\text{Pb}^{+2}\text{O}^{-2})$ и др.

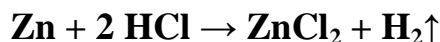
Атомы или ионы, принимающие один или несколько электронов в ходе реакции, называются окислителями, а сам процесс – процессом восстановления.

Наиболее типичные окислители

Кислород, все галогены в элементарном состоянии, атомы элементов в их соединениях:



Пример реакции окисления восстановления:



восстановитель - $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{+2}$ – процесс окисления

окислитель - $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2^0$ – процесс восстановления.

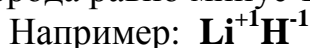
Определение окислительных чисел атомов или ионов

1. Окислительные числа всех веществ в элементарном состоянии равны нулю (0).



2. Окислительное число кислорода в большинстве его соединений равно минус 2 (-2). Исключение составляют пероксид водорода (перекись водорода – H_2O_2 ($\text{H}^{+1} - \text{O}^{-1} - \text{O}^{-1} - \text{H}^{+1}$), в котором кислород имеет степень окисленности -1, а также соединения кислорода с химическим элементом, имеющим наибольшую по величине электроотрицательность – фтором: F_2O ($\text{F}^{-1} - \text{O}^{+2} - \text{F}^{-1}$ - кислород имеет степень окисленности +2) и F_2O_2 ($\text{F}^{-1} - \text{O}^{+1} - \text{O}^{+1} - \text{F}^{-1}$), где кислород имеет степень окисленности +1).

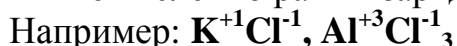
3. Окислительное число водорода в большинстве его соединений равно +1. Исключение составляют гидриды металлов, в которых окислительное число водорода равно минус 1 (-1).



4. Окислительные числа металлов главных подгрупп I, II, III групп в их соединениях всегда положительны и численно равны номеру группы.



5. Окислительные числа атомов в простых ионных соединениях по знаку и величине численно равны зарядам ионов.



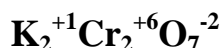
6. В сложных ионных соединениях алгебраическая сумма окислительных чисел всех атомов, входящих в эти соединения равна 0, поскольку сами соединения электронейтральны.

Например: определить окислительные числа всех атомов, входящих в соединения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Окислительное числа $\text{K} = +1$, кислорода = -2 хрома = x;

Тогда получим $+2 + 2x + (-14) = 0$; $2x = +12$; $x = +6$

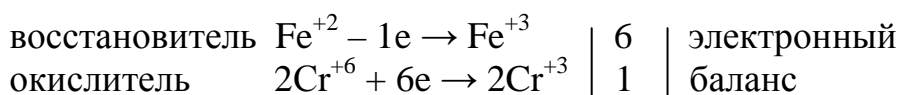
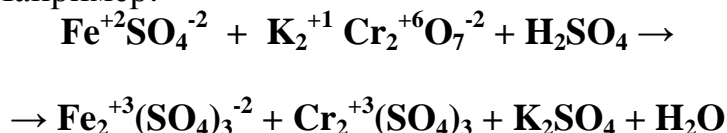
Таким образом, в соединении окислительные числа всех атомов, входящих в его состав:



Порядок составления электронного и материального балансов в
реакции окисления – восстановления

1. Определить окислительные числа атомов веществ, участвующих в реакции.
2. Определить окислитель и восстановитель, а также количество электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем
3. Составить электронный баланс: количество электронов, отданных восстановителем должно быть равно количеству электронов, принятых окислителем.
4. По электронному балансу составить материальный баланс, поставив перед формулами восстановителя и окислителя соответствующие уравнению коэффициенты, а затем, уравнивая остальные вещества, участвующие в реакции, в левой и правой частях уравнения, подравнивая меньшее их количество под большее.
5. В случаях, когда в реакции принимают участие кислородсодержащие вещества, проверить правильность составления материального баланса по количеству кислорода в левой и правой частях уравнения.

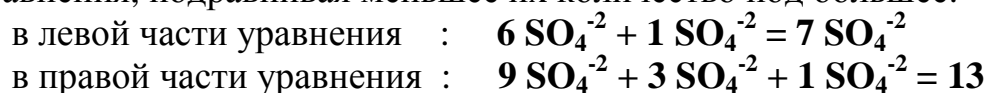
Например:



Ставим перед восстановителем и окислителем уравнивающие коэффициенты:



Уравниваем количество групп SO_4^{-2} в левой и правой частях уравнения, подравнивая меньшее их количество под большее:



Чтобы количество групп SO_4^{-2} в левой и правой частях уравнения было равным 13, ставим перед H_2SO_4 коэффициент 7 и такой же коэффициент ставим перед H_2O , чтобы уравнивать водород в левой и правой частях уравнения:



Проверим правильность составления материального баланса в данном уравнении по балансу кислорода в левой и правой частях уравнения :

$$\begin{aligned} 6 \times 4 + 7 + 7 \times 4 &= \\ = 24 + 7 + 28 &= \mathbf{59} \end{aligned}$$

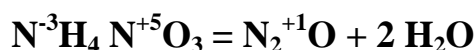
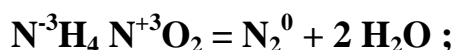
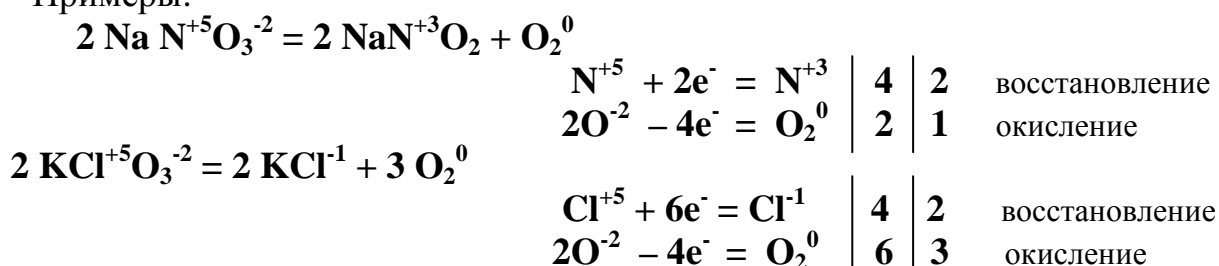
$$\begin{aligned} 4 \times 3 \times 3 + 4 \times 3 + 4 + 7 &= \\ = 36 + 12 + 4 + 7 &= \mathbf{59} \end{aligned}$$

Основные виды реакций окисления – восстановления

1. Реакции внутримолекулярного окисления- восстановления.

К реакциям такого типа относятся такие, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе. В этом случае атом с более положительной степенью окисления окисляет атом с меньшей степенью окисления.

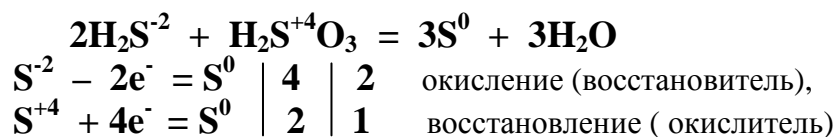
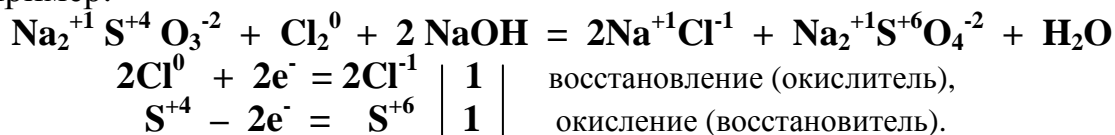
Примеры:



2. Межмолекулярные окислительно – восстановительные реакции

Окислительно – восстановительные процессы происходят между различными молекулами.

Пример:

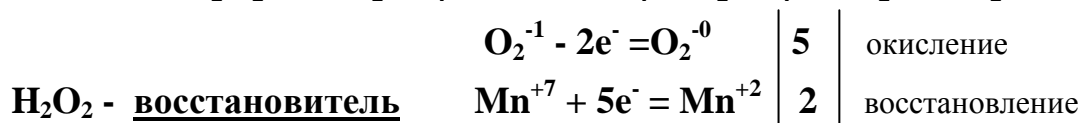
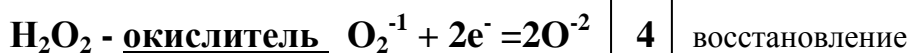
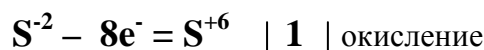
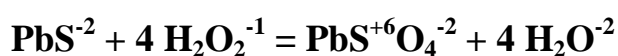
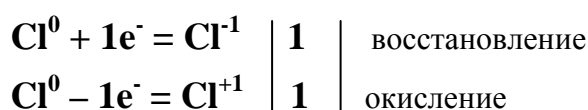
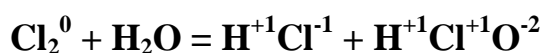
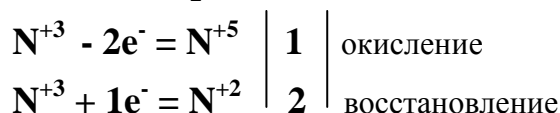
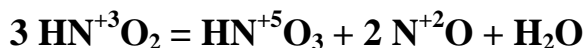
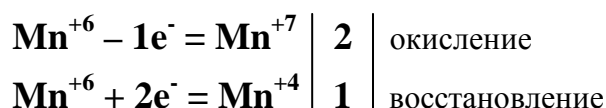


3. Реакции диспропорционирования

(реакции самоокисления, самовосстановления)

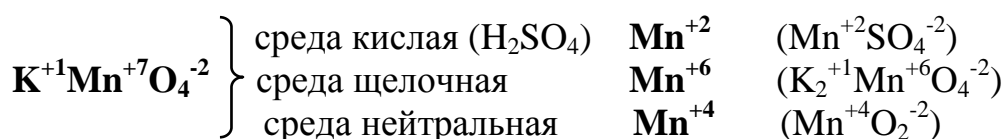
Протекание таких реакции сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединение, одно из которых содержит атомы с более высокой, а другое с более низкой степенями окисления. Эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления.

Примеры:



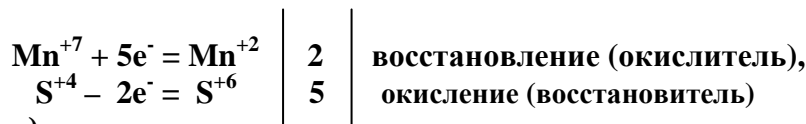
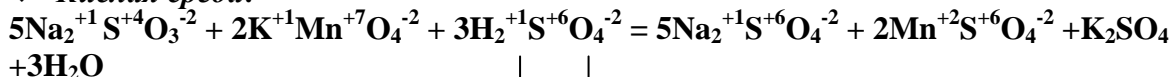
Влияние реакционной среды на процессы окисления – восстановления

Рассмотрим на примере реакций с различной реакционной средой, в которых участвует такой сильный окислитель, как KMnO_4 :

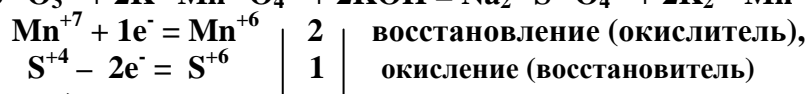
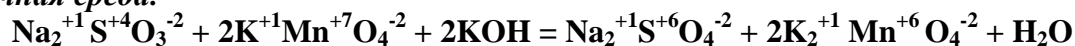


Примеры:

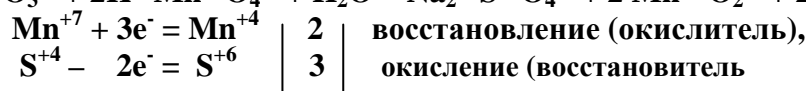
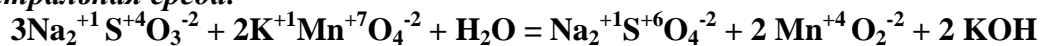
❖ *Кислая среда:*



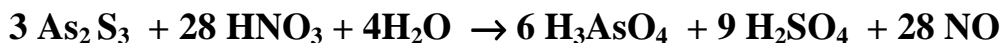
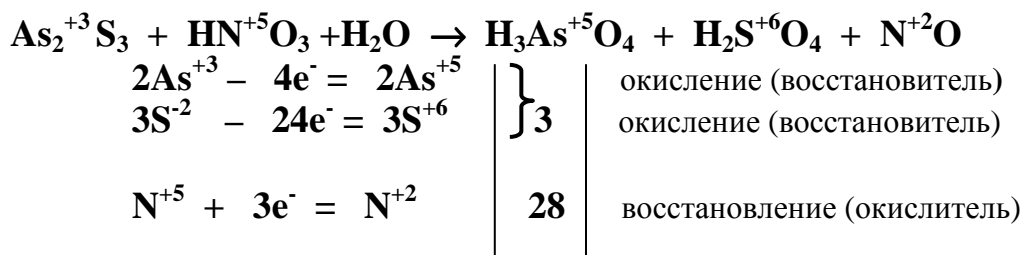
❖ *Щелочная среда:*



❖ *Нейтральная среда:*



В реакции могут быть несколько окислителей и восстановителей.



Термодинамика реакций окисления- восстановления

Самопроизвольно могут протекать только такие процессы окисления-восстановления, для которых изменение изобарно – изотермического потенциала Гиббса (ΔG) меньше 0:

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E, \text{ где}$$

E – электродный или окислительно- восстановительный потенциал (В).
(Понятие об электродном или окислительно- восстановительном потенциале см. раздел «Химические источники тока. Гальванический элемент»).

F – число Фарадея, равное 96500 кулонов.

n – число электронов, участвующих в процессе окисления- восстановления.

$$-\Delta G \text{ (дж)} = 96500 \cdot E \text{ (В)}$$

В таблице 10.1 приведены стандартные электродные потенциалы (E^0_{298}) некоторых окислительно-восстановительных процессов в водных растворах электролитов.

Таблица 10.1

Стандартные электродные потенциалы (E^0_{298}) некоторых окислительно – восстановительных процессов в водных растворах электролитов

Окисл. акт.	Окисленная форма	Кол-во электрон.	Восстановит. форма	E^0_{298} В	Восст. акт.
1	2	3	4	5	6
Возрастающее окислительной активности ↑	F_2^0	2e^-	2F^-	2,87	↓ Возрастающее восстановительной активности
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5e^-	$\text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6e^-	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45	
	Cl_2^0	2e^-	2Cl^-	1,36	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6e^-	$2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2e^-	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	
	Br_2	2e^-	2Br^-	1,07	
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	1e^-	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00	
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	2e^-	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94	
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2e^-	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,22	

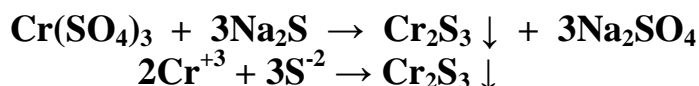
Тема 11. Практическое использование реакций в растворах электролитов при эксплуатации и ремонте авиационной техники

11.1 Реакции ионного обмена

Могут быть использованы:

- для очистки отходов гальванических производств от тяжелых металлов.

Например:

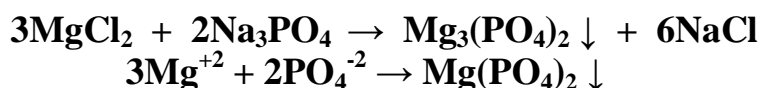
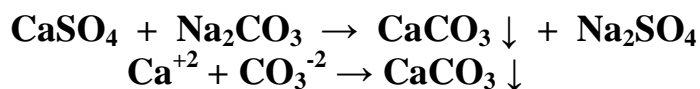


Осадок отфильтровывают и направляют на дальнейшую утилизацию.

- для уменьшения (устранения) жесткости воды .

Жесткость воды определяется содержанием солей кальция и магния. При нагревании, особенно при испарении воды, эти соли образуют слой накипи, снижающий коэффициент теплопередачи в охлаждающих и нагревающих системах, а также в других производствах, использующих природную воду.

Постоянная жесткость воды определяется содержанием устойчивых, неизменяющихся солей: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 . Она устраняется переводом этих солей в практически нерастворимые карбонаты и фосфаты с последующей их фильтрацией:

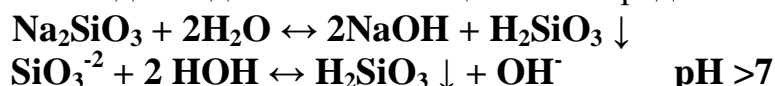


11.2 Реакции гидролиза

Наиболее наглядно применение реакций гидролиза иллюстрирует предварительная очистка деталей от загрязнений при их дефектации перед ремонтом.

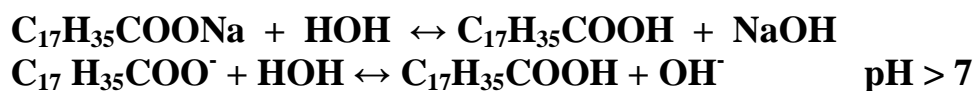
Одним из основных компонентов моющих жидкостей является натриевая соль кремниевой кислоты Na_2SiO_3 (соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой) или жидкое стекло.

При растворении в воде создается мягкая щелочная среда:



Образующаяся при этом мелкодисперсная кремневая кислота (Na_2SiO_3) представляет собой дисперсный образив, способствующий лучшему удалению загрязнений. Как правило, жидкое стекло применяется в сочетании с другими моющими средствами, которые представляют собой

натриевые соли жирных кислот и также подвергаются гидролизу по схеме:



11.3 Реакции окисления- восстановления

Реакции окисления – восстановления являются основой функционирования химических источников электрического тока, гальванических производств, а также процессов коррозии металлов и сплавов.

11.3.1 Химические источники электрического тока

Химические источники электрического тока – это приборы, в которых химическая энергия реакции окисления – восстановления превращается в электрическую. Они подразделяются на необратимые, не поддающиеся восстановлению – гальванические элементы и обратимые – аккумуляторы, которые после выработки можно вернуть в исходное состояние после зарядки их постоянным электрическим током.

11.3.1.1 Гальванические элементы

Принципиальная схема гальванического элемента приведена на рис. 11.3.1.1.1.

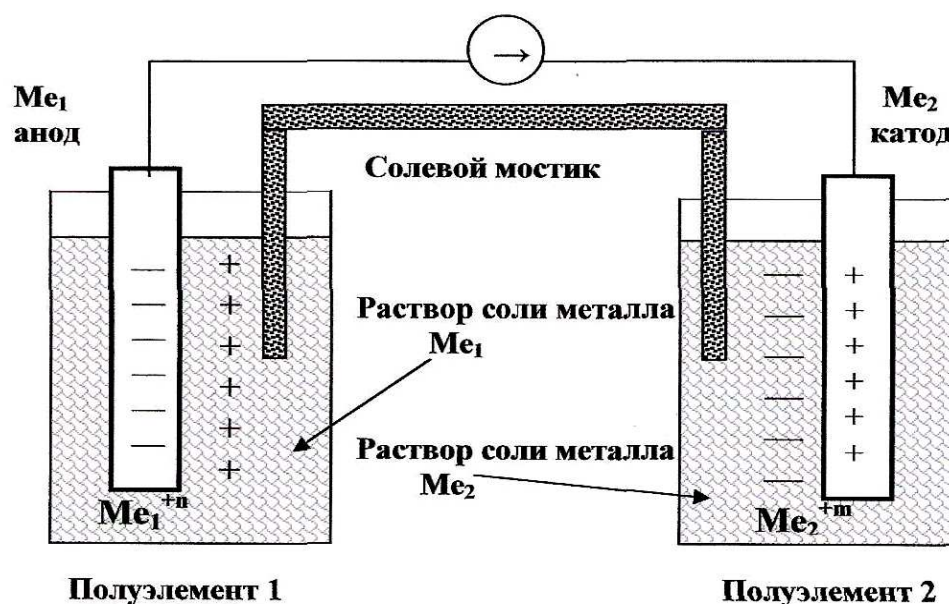
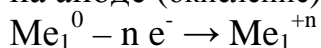


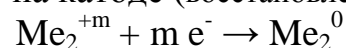
Рис. 11.3.1.1.1 Схема гальванического элемента Me_1 химически более активен, чем Me_2

Реакции окисления - восстановления

на аноде (окисление)



на катоде (восстановление)



Электрическая схема гальванического элемента



За счет чего образуется электродвижущая сила в гальваническом элементе(ЭДС_{г.э.}) ?

При погружении металлической пластины не только в раствор соли металла, но даже и воду через некоторое время на границе пластина – вода образуется так называемый «двойной электрический слой», характеризующийся определенной величиной электрического потенциала ($E_{Me/Me^{+n}}$) (рис. 11.3.1.1.2)

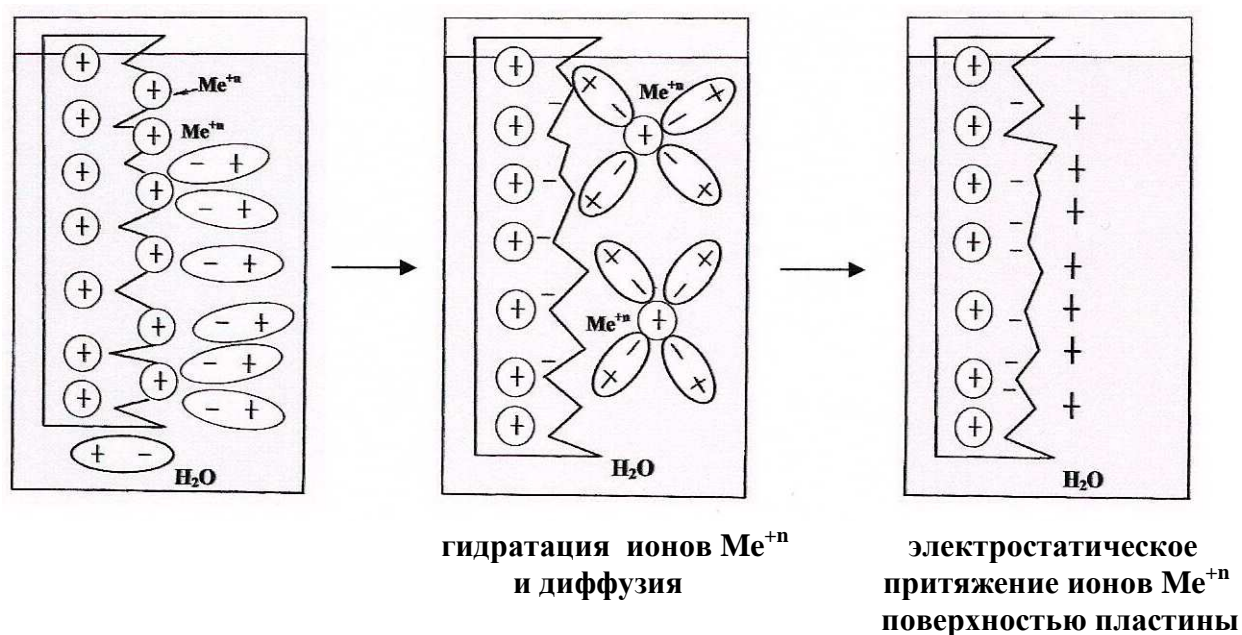


Рис. 11.3.1.1.2 Образование «двойного электрического слоя» на границе металлическая пластина – вода.

Поверхность металлической пластины идеально гладкой не бывает. В местах шероховатостей положительно заряженные ионы металла его кристаллической решетки оказываются под воздействием полярных молекул воды, которые за счет броуновского движения как – бы вытягивают их из кристаллической решетки. Образовавшийся при этом избыток электронов заряжает металлическую платину отрицательно, и она удерживает гидратированные ионы металла возле своей поверхности. Процесс продолжается до тех пор, пока на границе металл- вода не наступит равновесие $Me^0 \leftrightarrow Me^{+n}$, которое характеризуется определенной равновесной концентрацией ионов металла.

Таким образом металлическая пластина заряжается отрицательно, а вода у ее поверхности – положительно. Образуется т.н. « двойной электрический слой», характеризующийся определенным электрическим или электродным потенциалом ($E_{Me1/Me1^{+n}}$), а также определенной равновесной концентрацией ионов металла в пограничном слое. Чем больше химическая активность металла, тем больше равновесная концентрация его ионов.

Для увеличения электропроводности воды в ней растворяют соли металла. При этом, если в растворе концентрация ионов металла меньше равновесной концентрации в пограничном слое, то ионы металла

продолжают выходить из металлической пластины в раствор и металл также, как в чистой воде, заряжается отрицательно, а раствор соли у его поверхности – положительно.

Если концентрация ионов металла в растворе равна равновесной, то никакого обмена ионами между металлом и раствором не происходит и металлическая пластина не заряжается, т.е. $E_{Me/Me^{+n}} = 0$.

Если же концентрация ионов металла в растворе больше равновесной, то согласно принципу Ле-Шателье ионы металла переходят из раствора на металлическую пластину и она заряжается положительно, а раствор у ее поверхности – отрицательно.

Таким образом,

$$ЭДС_{Г.Э.} = E_{Me2/Me2^{+m}} - E_{Me1/Me1^{+n}} = E_K - E_A > 0 \text{ (В)}$$

где : E_K и E_A - электродные потенциалы соответственно катода и анода.

При работе гальванической пары всегда более химически активный металл является анодом и разрушается, а химически менее активный металл является катодом, на поверхности которого идут процессы восстановления.

Электродные потенциалы металлов, определенные с помощью стандартных электродов, электродные потенциалы которых не зависят от температуры и стабильны во времени, называются стандартными ($E^0_{Me / Me^{+n}}$) при концентрации ионов металла в растворе равной 1 г · моль/л и при $t = 25^0C$ (298 К).

Одним из самых распространенных стандартных электродов является стандартный водородный электрод (рис. 11.3.1.1.3.).

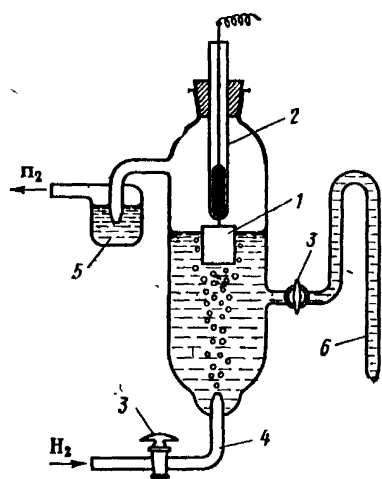


Рис. 11.3.1.1.3 Схема стандартного водородного электрода.

Водородный электрод: 1 – платиновый электрод (губчатая пластина) ; 2 – стеклянная трубка; 3 – краны; 4 – трубка для подачи водорода; 5 – гидравлический затвор; 6 – сифон.

$$[H^+] = 1 \text{ (г · йон)/л ; (1 моль/л)}$$

Он представляет собой платиновую пластину(1), покрытую губчатой платиной, погруженную в 1Н раствор H_2SO_4 $[H^+] = 1г \cdot йон/л$, через который барбатируют ток свежего водорода (3,4). При температуре $25C^0$ (298К) электродный потенциал стандартного водородного электрода принимается равным нулю ($E^0_{H/H^+} = 0$).

Стандартные электродные потенциалы металлов, определенные по сравнению со стандартным водородным электродом, являются табличными данными. На рис. 11.3.1.1.4 показана электрическая схема гальванического

элемента, в котором стандартный водородный электрод является одним из полуэлементов, а испытуемый металл – другим.

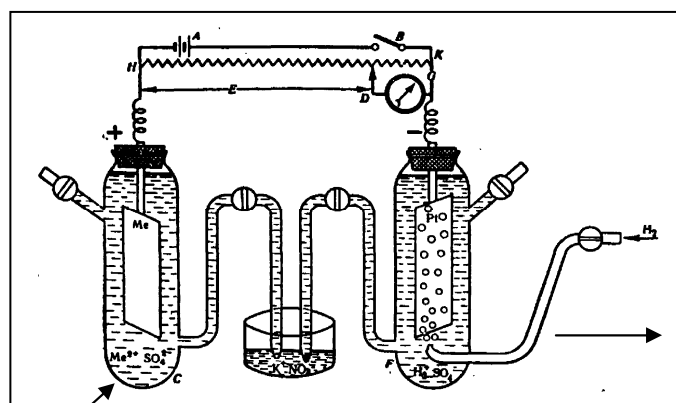


Рис. 11.3.1.1.4 Схема гальванического элемента

Стандартный водородный электрод

испытуемый металл

$$\text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} > 0$$

Поэтому $E^0_{\text{Me} / \text{Me}^{+n}}$ металлов химически более активных, чем водород будет меньше нуля, т.к. по отношению к стандартному водородному электроду они являются анодом.

$$E_{\text{A}} = E^0_{\text{H} / \text{H}^+} - \text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}} = 0 - \text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}}$$

Стандартные электродные потенциалы металлов менее активных чем водород всегда будут больше нуля, т.к. по отношению к стандартному водородному электроду они являются катодом.

$$E_{\text{K}} = E^0_{\text{H} / \text{H}^+} + \text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}} = 0 + \text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}}$$

Ряд металлов, расположенных по нарастанию алгебраической величины их стандартных потенциалов, называется рядом напряжений металлов.

Ряд напряжений характеризует окислительно – восстановительную способность электрохимической системы «металл – ион металла» в строго определенных условиях: приведенные в нем величины относятся к водным растворам при температуре 25^0 C и единичной концентрации (активности) ионов металла.

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
уменьшение химической активности нейтральных атомов
Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.
уменьшение способности ионов к присоединению электронов
 $\xleftarrow{\hspace{10em}}$

Чем дальше от водорода расположен металл в ряду напряжений, тем более сильным окислителем в водных растворах являются его ионы, и наоборот, чем ближе металл к началу ряда, тем более сильные восстановительные свойства он проявляет.

В таблице 11.3.1.1.1 приведены стандартные электродные потенциалы металлов.

Металл	Электродный процесс	E^0 , в
Li	$Li - e \rightarrow Li^+$	-3,02
K	$K - e \rightarrow K^+$	-2,92
Ba	$Ba - 2e \rightarrow Ba^{+2}$	-2,92
Ca	$Ca - 2e \rightarrow Ca^{+2}$	-2,84
Na	$Na - e \rightarrow Na^+$	-2,71
Mg	$Mg - 2e \rightarrow Mg^{+2}$	-2,38
Al	$Al - 3e \rightarrow Al^{+3}$	-1,66
Zn	$Zn - 2e \rightarrow Zn^{+2}$	-0,76
Fe	$Fe - 2e \rightarrow Fe^{+2}$	-0,44
H	$H - e \rightarrow H^+$	0
Cu	$Cu - 2e \rightarrow Cu^{+2}$	+0,34
Ag	$Ag - e \rightarrow Ag^+$	+0,8

Таблица 11.3.1.1.1 Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов.

Если концентрация ионов металла в растворе отличается от 1г ион/л, то электродный потенциал можно рассчитать по уравнению Нернста-Тюринга.

$E_{Me/Me^{+n}} = E^0_{Me/Me^{+n}} + (R \cdot T / n \cdot F) \ln a_{Me^{+n}}$ (В), где $E^0_{Me/Me^{+n}}$ – стандартный электродный потенциал металла (В) – табличное данное; R – универсальная газовая постоянная; T – температура (298 К); n – число электронов, принимающих участие в процессе окисления - восстановления ; F – число Фарадея; a – активность ионов металла ($a = \gamma \cdot C$); C – концентрация раствора соли металла.

В приведенном виде уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$E_{Me/Me^{+n}} = E^0_{Me/Me^{+n}} + 0,059/n \cdot \lg a_{Me^{+n}} \text{ (В)}$$

Гальваническую пару можно составить не только из различных металлов, погруженных в растворы их солей, но и из одного и того же металла, как это показано на рис. 11.3.1.1.5

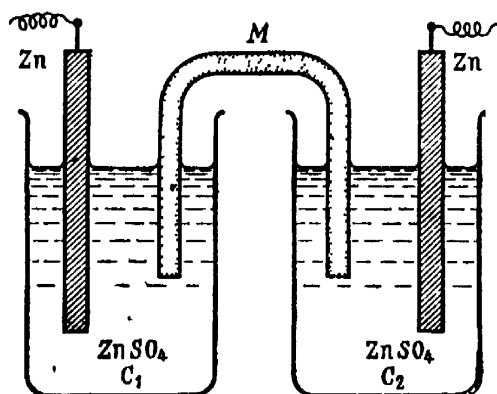


Рис. 11.3.1.1.5 Принципиальная схема концентрационного гальванического элемента

Достаточно металлические пластинки, в данном случае из Zn, погрузить в раствор соли металла различной концентрации. При этом в растворе с меньшей концентрацией соли будет анод, а с большей – катод.

Такой гальванический элемент называется концентрационным и его ЭДС определяется по уравнению:

$$ЭДС_{\text{конц. г.э.}} = 0,059/n \cdot \text{Lg} \frac{a_{1\text{Me}} / \text{Me}_1^{+n} \text{ катод}}{a_{2\text{Me}} / \text{Me}_1^{+n} \text{ анод}} \quad \text{при } a_{1\text{Me}} / \text{Me}_1^{+n} > a_{2\text{Me}} / \text{Me}_1^{+n}$$

Примером гальванического элемента может быть элемент Даниэля – Якоби (рис. 11.3.1.1.6).

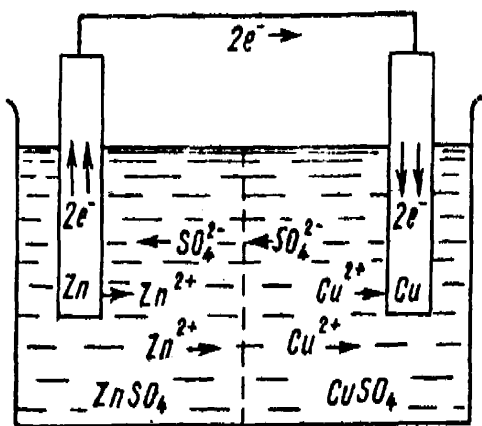


Рис. 11.3.1.1.6 Принципиальная схема гальванического элемента Даниэля - Якоби

(-) Zn | ZnSO₄ || CuSO₄ | Cu (+) – электрическая схем гальванического элемента Даниэля – Якоби.

$$ЭДС_{\text{г.э.}} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = E_{\text{Cu/Cu}^{+2}} - E_{\text{Zn/Zn}^{+2}}$$

Одним из важных условий работоспособности гальванического элемента является бесперебойный окислительно – восстановительный процесст на поверхности катода и анода. Но из-за окисления этих поверхностей со временем, а также увеличения электросопротивления электролита возможно накопление положительно заряженных ионов у поверхности анода и отрицательно заряженных ионов у поверхности катода, что приводит к возникновению в гальваническом элементе противо ЭДС. Это явление называется поляризацией гальванического элемента (рис.11.3.1.1.7)

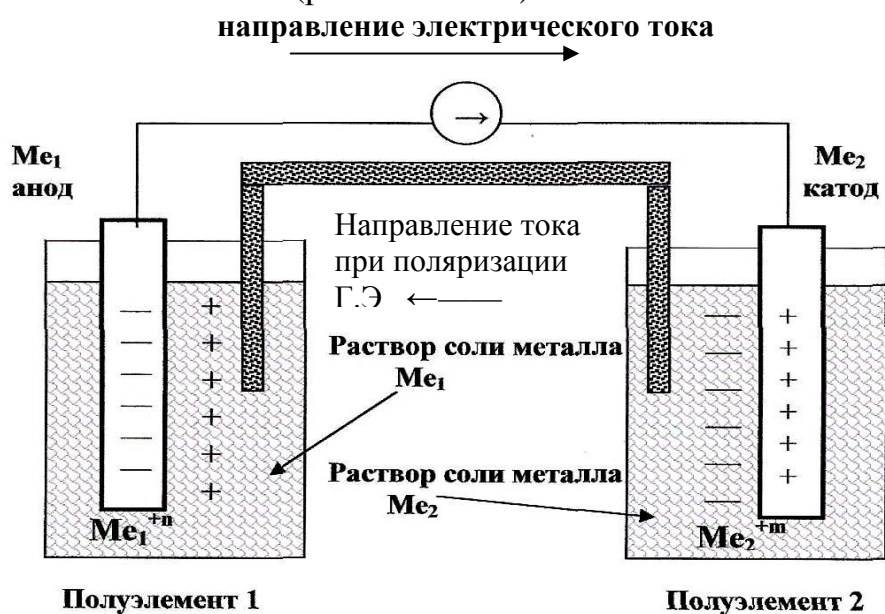


Рис. 11.3.1.1.7 Поляризация гальванического элемента



$$\text{ЭДС}_{\text{результативная Г.Э.}} = \text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}} - \text{ЭДС}_{\text{поляризации Г.Э.}}$$

11.3.1.2 Аккумуляторы

Как уже упоминалось выше, аккумуляторы представляют собой обратимые гальванические элементы, в которых отработанные активные массы электродов возвращаются в исходное состояние при зарядке аккумулятора постоянным электрическим током.

При этом электрод, являвшийся в гальваническом элементе анодом, подключают к отрицательной клемме источника постоянного электрического тока и поэтому в аккумуляторе он называется катодом, а катод в гальваническом элементе подключается к положительной клемме внешнего источника тока и поэтому в аккумуляторе он называется анодом.

Основные характеристики аккумулятора

- Электродвижущая сила ($\text{ЭДС}_{\text{ак}}$) представляет разность потенциалов между анодом и катодом, измеренная при разомкнутой внешней цепи (т.е. при отсутствии электрического тока)

$$\text{ЭДС}_{\text{ак}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} > 0 \text{ (В)}$$

Она зависит от величины электродных потенциалов, температуры и концентрации электролита.

- Напряжение заряда ($U_{\text{з}}$) и напряжение разряда ($U_{\text{р}}$) представляет собой разность потенциалов $E_{\text{К}}$ и $E_{\text{А}}$ при замкнутой внешней цепи, т.е. при прохождении через аккумулятор электрического тока.

$$U_{\text{з}} = \text{ЭДС}_{\text{ак}} - J_{\text{з}} \cdot R_{\text{вн. з.}} ; \quad U_{\text{р}} = \text{ЭДС}_{\text{ак}} - J_{\text{р}} \cdot R_{\text{вн. р.}}$$

$J_{\text{з}}$ и $J_{\text{р}}$ – соответственно токи при заряде и разряде аккумулятора;

$R_{\text{вн}}$ – внутреннее сопротивление аккумулятора при заряде ($R_{\text{вн. з.}}$) и при разряде ($R_{\text{вн. р.}}$).

- Внутреннее сопротивление аккумулятора ($R_{\text{вн.}}$) складывается из сопротивления электродов, электролита, переходных контактных сопротивлений. Причем $R_{\text{вн. з.}}$ всегда выше, чем $R_{\text{вн. р.}}$, так как в полностью заряженном аккумуляторе более высокая электропроводность активных масс и электролита.
- Емкость аккумулятора ($C_{\text{р}}$) – количество электричества, которое может отдать полностью заряженный аккумулятор при его разрядке определенным током до определенного допустимого напряжения

$$C_{\text{р}} = J_{\text{р}} \cdot t_{\text{р}} \text{ (А} \cdot \text{час)}$$

- Коэффициент полезного действия ($\text{КПД}_{\text{ак}}$) – отношение емкости разряда ($C_{\text{р}}$) к емкости заряда ($C_{\text{з}}$) в %

$$\text{КПД}_{\text{ак}} = (C_{\text{р}} / C_{\text{з}}) \cdot 100\%$$

В зависимости от вида аккумулятора они подразделяются на кислотные и щелочные.

11.3.1.2.1 Кислотные аккумуляторы

Среди кислотных аккумуляторов самым распространенный свинцовый аккумулятор. Его принципиальная конструкция представлена на рис. 11.3.1.2.1.1

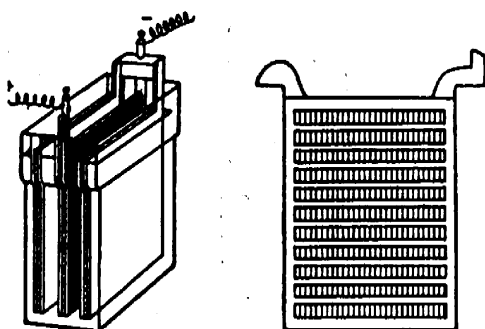
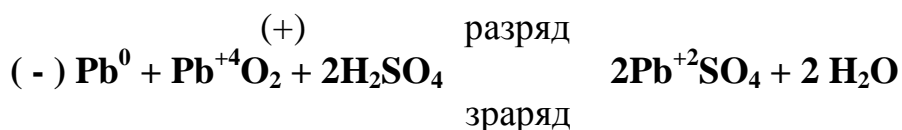


Рис. 11.3.1.2.1.1 Кислотный свинцовый аккумулятор.

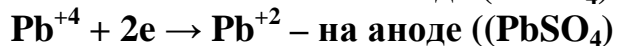
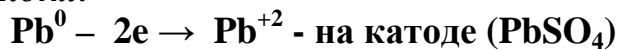
Он состоит из двух перфорированных свинцовых пластин, одна из которых заполнена губчатым металлическим свинцом, а другая двуокисью свинца PbO_2 (свинцовый глет). Обе пластины погружены в 30% -ный раствор H_2SO_4 .

В свинцовом аккумуляторе происходят следующие процессы окисления – восстановления:



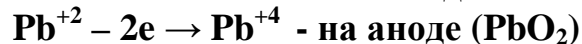
Катодом является металлический $Pb^{(-)}$, а анодом – $PbO_2^{(+)}$.

Процесс разрядки:



Таким образом при зарядке свинцового аккумулятора активные массы катода и анода разрушаются и превращаются в $PbSO_4$ - сульфат свинца.

Процесс зарядки:



При зарядке аккумулятора отработанные активные массы в виде $PbSO_4$ на катоде восстанавливаются до Pb^0 , а на аноде окисляются до Pb^{+4} (PbO_2).

Следует помнить, что при работе аккумулятора т.е. при его разряде образуется реакционная вода, которая постоянно разбавляет электролит (H_2SO_4). Поэтому о степени разряженности аккумулятора можно судить по изменению плотности электролита.

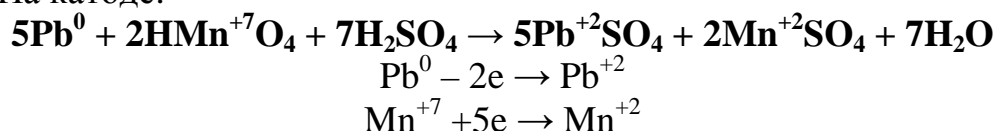
Преимущества кислотного аккумулятора

У кислотного аккумулятора одно единственное преимущество – высокое напряжение разряда – $U_p = 2,1$ (В) и высокие значения емкости разряда (C_p), что обуславливает его сравнительно небольшие габариты и компактность.

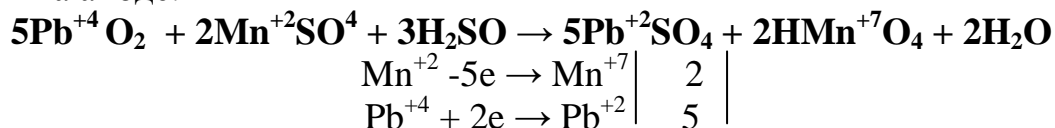
Недостатки кислотного аккумулятора

1. **Большой вес.** Для авиации очень важный недостаток., т.к. при проектировании воздушного судна идет борьба за граммы веса.
2. **Саморазряд.** Обусловлен высокой активностью электролита, выкрашиванием активных масс с последующим оседанием на дно аккумулятора, вызывающим короткое замыкание. Саморазряд кроме того возможен при наличии в электролите вредных примесей, таких как, например HMnO_4

На катоде:



На аноде:



Далее HMnO_4 снова отправляется к катоду и таким образом в неработающем аккумуляторе рабочие массы электродов превращаются в PbSO_4 , т.е. идет их сульфатация.

Поэтому при приготовлении электролита следует использовать только дистиллированную воду.

3. **Неустойчивость к механическим нагрузкам.** Рыхлые активные массы при ударах и встряхиваниях могут осыпаться на дно аккумулятора и приводить к его саморазряду.
4. **Небольшой интервал рабочих температур.** $-15 - + 35(40\text{C}^0)$.
5. **Пожаро – и взрыво – опасен.** При работе свинцового аккумулятора выделяется газообразный водород. Поэтому его нельзя устанавливать рядом с нагревательными приборами.
6. **Ожого – опасен.** Опасность получения ожогов при контакте с электролитом – серной кислотой (H_2SO_4).

11.3.1.2.2. Щелочные аккумуляторы

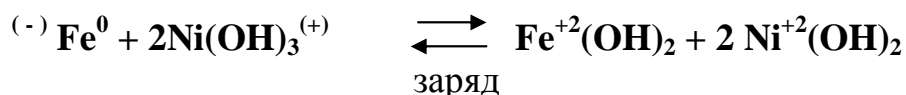
Среди щелочных аккумуляторов наиболее широкое применение получили железо – никелевые и кадмий - никелевые.

Железо – никелевый аккумулятор

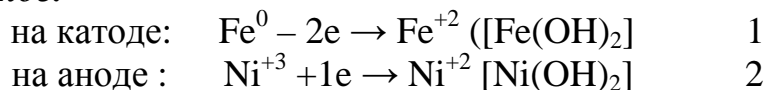
Представляет собой две перфорированные железные пластины, одна из которых заполнена дисперсным порошком железа, а другая – гидратом закиси никеля $[\text{Ni}(\text{OH})_3]$. Обе пластины помещены в раствор электролита 20 – 30% KOH.

При работе этого аккумулятора имеют место следующие реакции окисления – восстановления:

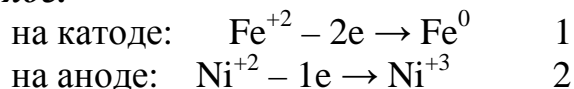
разряд



при разряде:



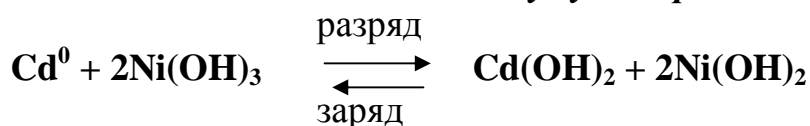
при заряде:



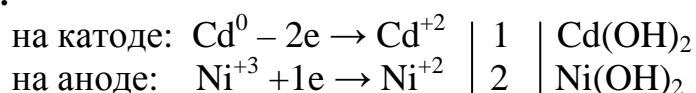
При работе данного аккумулятора не выделяется реакционной воды, поэтому электролит не разбавляется и плотность его не падает.

Аналогичные процессы окисления - восстановления протекают при работе кадмий – никелевого аккумулятора.

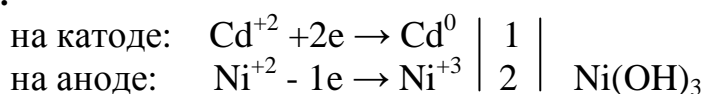
Кадмий – никелевый аккумулятор



при разряде:



при заряде:



Недостатки щелочных аккумуляторов

1. Малые значения напряжения при разрядке $U_p = 1,4$ (В), что обуславливает громоздкость и большие габариты щелочных аккумуляторов. Это, пожалуй, самый главный, если не единственный недостаток.

Преимущества щелочных аккумуляторов

1. Устойчивость к саморазряду.
2. Широкий диапазон рабочих температур минус 60 плюс 60 С⁰.
3. Устойчивость к механическим воздействиям.
4. Пожаро - и взрывобезопасность.
5. Щелочной электролит безопаснее, чем кислотный при работе с ним.
6. Устойчивость к воздействию вредных примесей.

11.3.2 Гальванические производства

Гальванические производства широко используются при ремонте авиационной техники с целью с целью восстановления рабочих характеристик металлических деталей, а также при нанесении на детали антикоррозионных защитных покрытий.

Основой гальванических производств является электролиз, представляющий процессы окисления – восстановления в растворах и расплавах электролитов, проходящие при прохождении через них постоянного электрического тока.

Принципиальная схема электролиза электролита (КА - К - катион; А – анион) представлен на рис. 11.3.2.1

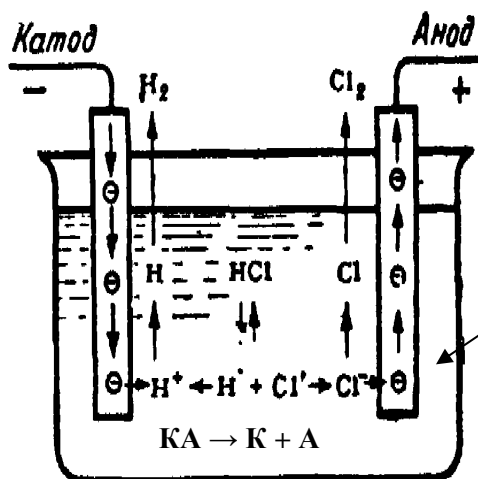


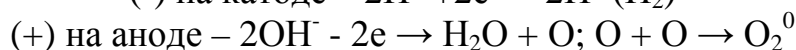
Рис. 11.3.2.1 Принципиальная схема электролиза раствора или расплава электролита.

Раствор или расплав электролита

Катод – отрицательно заряженный электрод, процесс восстановления;
Анод – положительно заряженный электрод, процесс окисления.

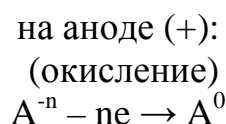
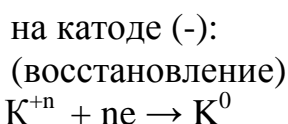
Порядок восстановления катионов и анионов на катоде и аноде

Существует разница в процессах окисления – восстановления при электролизе расплавов и растворов электролитов. В расплавах электролитов имеют место только катионы и анионы электролита. В отличие от расплавов в водных растворах электролитов присутствует вода, которая также подвергается электролизу.

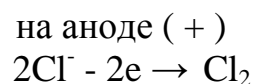
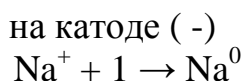
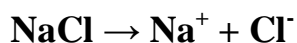


При этом электродный потенциал восстановления ионов водорода на катоде составляет $E_{\text{H}/\text{H}^+} = -0,41 \text{ (В)}$.

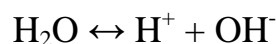
Электролиз расплавов электролитов



Пример: электролиз расплава NaCl:



Электролиз водных растворов электролитов



на катоде (-)



на аноде (+)



На катоде:

какой из ионов (металла или водорода, кислотного остатка или гидроксила) разрядится – зависит от их относительного положения в ряду напряжений, концентрации ионов и материала электрода.

Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальными затратами энергии, т. е. на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимической системы, имеющие наибольший электродный потенциал, а на аноде окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом.

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

-3,04 -2,9 -2,9 -2,87 -2,71 -2,36 -1,66 -1,63 -1,18 -0,91 -0,76 -0,44 -0,4 -0,28 -0,25 -0,14 -0,13 0 0,21 0,34 0,79 0,8 1,2 1,58

Чем легче металл отдает свои электроны, чем больше его

отрицательный потенциал, тем труднее разряжаются его ионы, т.е.

легче всего разряжаются ионы малоактивных металлов, а труднее

всего ионы металлов, расположенных в начале ряда напряжений.

Если катион электролита является металлом, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41$ В, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет выделяться металл (такие металлы находятся в ряду напряжений начиная с олова и после него).

Если катионом является металл, имеющий потенциал значительно более отрицательный, чем $-0,41$ В, (металлы начала ряда напряжений - до титана) металл восстанавливаться не будет, а происходит выделение водорода. Если потенциал металла близок к величине $-0,41$ В (металлы средней части ряда напряжений – Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

На аноде:

Если отрицательные ионы не содержат кислорода (Cl^- , Br^- , S^{2-}), то разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные. Если отрицательные

ионы содержат кислород (SO_4^{-2} , NO_3^-), то на аноде разряжаются гидроксильные ионы и выделяется кислород.

Таким образом,

на катоде



на аноде



На катоде:

Прежде чем ионы H^+

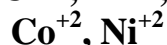
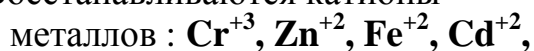
восстанавливаются катионы металлов, химически менее

активные, чем водород



Одновременно с ионами H^+

Восстанавливаются катионы

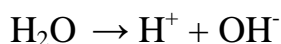
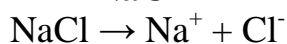


Только ионы H^+

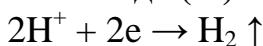
В случае катионов всех остальных

металлов (от Mn^{+2} до Li^{+1})

Например, электролиз водного раствора NaCl

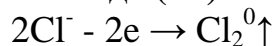


на катоде (-)



Na^+ – остается в растворе

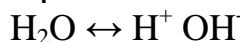
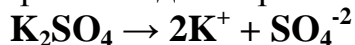
на аноде (+)



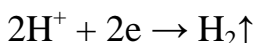
OH^- остается в растворе

При электролизе водного раствора NaCl образуется щелочь NaOH .

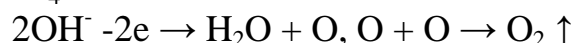
Электролиз водного раствора K_2SO_4



на катоде (-)



на аноде (+)

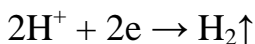
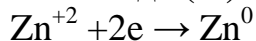


При электролизе водного раствора K_2SO_4 имеет место электролиз воды и выпаривание соли K_2SO_4 .

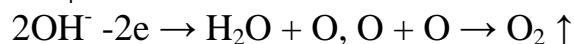
Электролиз водного раствора ZnSO_4



на катоде (-)

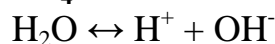
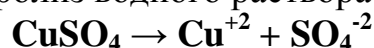


на аноде (+)

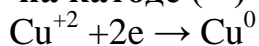


После электролиза детали с цинковым покрытием следует термообработать при $t = 350 \text{ C}^0$ для удаления газообразного водорода, который растворяется в металле.

Электролиз водного раствора CuSO_4

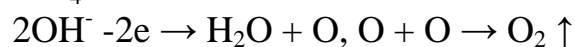


на катоде (-)



водород остается в растворе

на аноде (+)

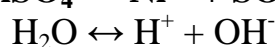


ионы SO_4^{-2} остаются в растворе

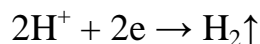
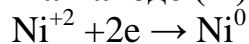
Таким образом в растворе остается H_2SO_4 .

Приведенные выше примеры относятся к инертному аноду (угольный электрод). На практике вместо угольного электрода используют т.н. растворимый анод из того металла, который осаждают на деталях для постоянного пополнения электролита катионами этого металла.

Электролиз водного раствора NiSO_4

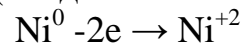


на катоде (-)



на аноде (+)

(анод никелевый)



При наличии в растворе нескольких электролитов, процессы на катоде и аноде протекают в соответствии с правилами, изложенными выше.

Например: при электролизе смеси водных растворов CuCl_2 и ZnCl_2 сначала выделяется медь, а затем цинк, т.к. их электродные потенциалы равны соответственно $E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}} = +0,34$ (В), $E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}} = -0,76$ (В).

З а к о н ы э л е к т р о л и з а .

Первый закон Фарадея.

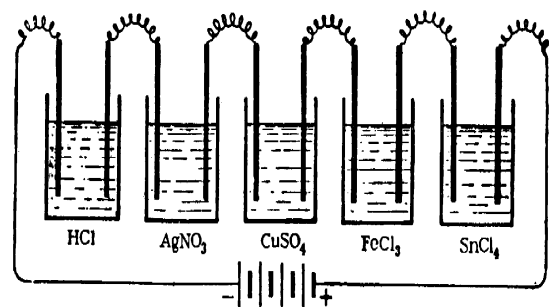
Количество вещества, которое окисляется на аноде или восстанавливается на катоде, пропорционально количеству прошедшего через расплав или раствор электричества.

$$m = K_{\text{Э}} * Q = K_{\text{Э}} * I * t$$

$K_{\text{Э}}$ – электрохимический эквивалент, равен массе вещества, выделившегося при прохождении одного кулона электричества, I – сила тока (А), t – длительность электролиза (с).

Второй закон Фарадея.

При прохождении одинакового количества электричества через растворы различных электролитов количество веществ, претерпевающих превращение, пропорционально их химическим эквивалентам, причем для выделения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется 96500 кулонов электричества.



$$m = (\text{Э} \cdot I \cdot t) / 96\ 500$$

Таким образом электрохимический эквивалент веществ, выделяющихся на катоде и аноде равен химическому этим веществ деленному на число Фарадея

$$K_3 = \frac{\mathcal{E}}{96500} \text{ кул} \quad (F - \text{число Фарадея } F = 96500 \text{ кулонов})$$

Второй закон Фарадея свидетельствует о том, что массы веществ, выделяющихся на катоде и аноде пропорциональны их химическим эквивалентам

$$\frac{m_1 \text{ на катоде}}{m_2 \text{ на аноде}} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$$

Применение электролиза в технике

Применяются два вида процессов – катодные и анодные.

Катодные процессы идущие с выделение водорода используются для:

- обезжиривания в слабо кислых или щелочных растворах (ионы водорода, проникая через слои масла, разряжаются на поверхности металла, и водород, собираясь в пузырьки, уносит с собой пленку масла);
- травления (водород, диффундируя через окисные пленки, разряжается на металле и пленка окислов отделяется от поверхности металла).

Анодные процессы используются при:

- травлении металла до нужной толщины, изделие помещают на анод и металл начинает растворяться со скоростью, определяемой плотностью тока. Если надо осуществить не сплошное, а местное травление, то на поверхность изделия наносится «маска» – лак, на котором вырезают нужную форму;
- электрополирование, заменяет операцию доводки металлических поверхностей сложной формы до заданного класса чистоты.

Гальваностегия – нанесение металлических покрытий для повышения коррозионной стойкости, упрочнения, придания эстетичного внешнего вида.

Гальванопластика – получение изделий путем электролиза. Для изготовления очень тонкостенных изделий сложной формы на алюминиевую фольгу наносят электролизом медный слой нужной толщины, затем алюминий растворяют в соляной кислоте или щелочи, с которыми медь не реагирует, Получают изделия с толщиной стенки в несколько микрометров.

Электрохимическая обработка металлов.

Это метод формообразования изделий из металлов любой прочности и твердости, трудно поддающихся механической обработке (химическое фрезерование или электрохимическая глубинная обработка металлов). Схема установки для электрохимической обработки приведена на рис. 11.3.2.2

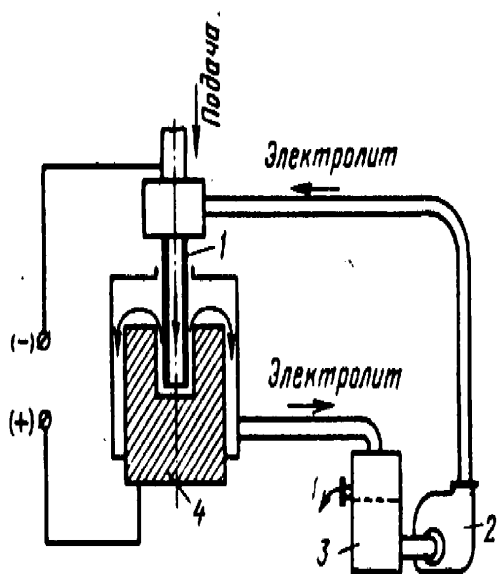


Рис. 11.3.2.2 Схема установки для электрохимической обработки металлов

1 – инструмент – полый медный электрод, через который подается электролит (NaCl) в зону растворения; 2 – насос; 3 – сборник электролита с фильтром; 4 – изделие.

Электрохимическое шлифование и заточка инструмента.

Шлифование изделий из высокотвердых материалов и заточка твердосплавного инструмента процесс малопроизводительный, требующий материалов высокой твердости. Его можно ускорить анодным окислением поверхности и удаление получившихся продуктов обычным абразивным кругом, обладающим электропроводностью. Разность потенциалов между изделием (+) и кругом (-) регулируют так, чтобы на поверхности изделия получались не оксиды, а легко удаляемые гидроксиды. Схема установки показана на рис. 11.3.2.3

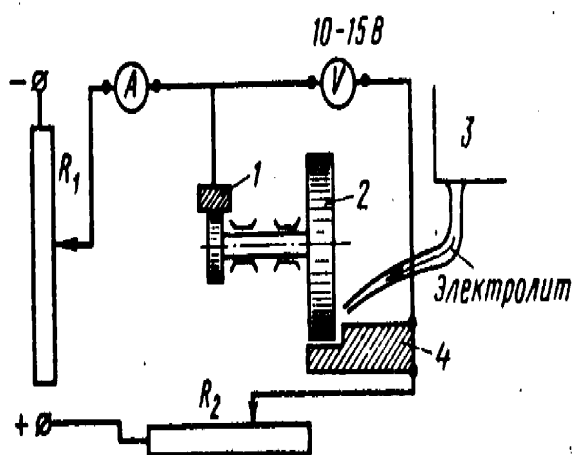


Рис. 11.3.2.3 Схема установки для электрохимического шлифования и заточки

11.3.3 Коррозия металлов и сплавов и методы борьбы с ней.

Если в первых двух, изложенных выше, направлениях реакции, окисления-восстановления выполняют положительную роль и служат на благо человека, то процессы коррозии металлов, основы которых составляют также реакции окисления-восстановления, наносят огромный ущерб народному хозяйству. В промышленно - развитых странах, к которым

относится и наше государство, убытки от коррозии составляют примерно 5-10 % от национального дохода в год.

Коррозия – это разрушение металлов и сплавов за счет реакций окисления – восстановления, имеющих место при их взаимодействии с окружающей средой.

Как любой процесс, проходящий во времени, коррозия подчиняется законам кинетики и термодинамики. Как и для любого химического процесса определить возможность протекания коррозии можно по изменению изобарно - изотермического потенциала Гиббса (ΔG):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{продуктов р-ции}} - \Delta G_{\text{исходных в-в}}$$

Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых имеет место уменьшение энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$.

Термодинамический расчет позволяет определить лишь возможность или невозможность протекания коррозии. Однако он не дает реальных представлений о скорости коррозии, что имеет первостепенное практическое значение.

Реальная скорость коррозии определяется многими факторами - состоянием поверхности металла и особенностями его структуры, температурой, составом и скоростью движения коррозионной среды, механическими напряжениями и др.

Так как коррозионный процесс имеет гетерогенный характер, его скорость определяется протеканием следующих основных стадий:

1. Диффузия коррозионно-активных частиц (ионов молекул) к поверхности металла или сплава. Скорость диффузия (V_d) определяется законом Фика:

$$V_d = K_d \cdot S \cdot (dC/dx), \text{ где}$$

- K_d - коэффициент диффузии, ($\text{см}^2/\text{сек}$), S - площадь сеченая, через которое протекает диффузия, см^2 , dC/dx - градиент концентрации. Коэффициент диффузии возрастает с увеличением температуры.

2. Реакция коррозионно-активных частиц с металлом, скорость которой (V_p) определяется уравнением Аррениуса:

$$V_p = K_p \cdot C \cdot e^{(-E/RT)}, \text{ где}$$

K_p – константа скорости реакции, C – концентрация реакционно – активных частиц, E – энергия активации реакции.

Из данного уравнения следует, что скорость реакция возрастает с увеличением концентраций и температуры и уменьшением энергий активация реакции.

3. Отвод продуктов коррозии от поверхности металла, осуществляемый по закону диффузии. Следует отметить, что продукты коррозии во многих случаях играют решающую роль в торможении коррозионного процесса, в

частности, при образования на поверхности металлов соответствующих пленок, тормозящих проникновение коррозионно -активных частиц.

По условиям протекания существуют следующие основные виды коррозии:

- газовая коррозия, обычно протекающая при высоких температурах;
- коррозия в неэлектролитах, например в бензине, керосине (авиационных топливах);
- коррозия в электролитах (солевая, кислотная, щелочная) при полном, частичном или периодическом погружении в движущуюся или неподвижную среду;
- коррозия в естественных- природных условиях (атмосферная, морская, подземная);
- коррозия внешним током (электрокоррозия);
- коррозия под напряжением (статическим, меняющимся по величине и знаку);
- радиохимическая коррозия (под воздействием различного вида радиоактивного излучения);
- биокоррозия, под действием продуктов, выделяемых микроорганизмами;
- фриттинг - коррозия или коррозионная эрозия (при одновременном воздействии коррозионной среды и сил трения);
- коррозия при кавитация (при ударном воздействии коррозионной среды);
- контактная коррозия (при контакте металлов, имеющих разные электродные потенциалы);
- щелевая коррозия, протекающая в узких щелях и зазорах между отдельными деталями.

По характеру коррозионных разрушений различают сплошную или общую коррозию (равномерную или неравномерную) и местную коррозию (пятнами; язвами, точечную, межкристаллитную) (рис. 11.3.3.1).

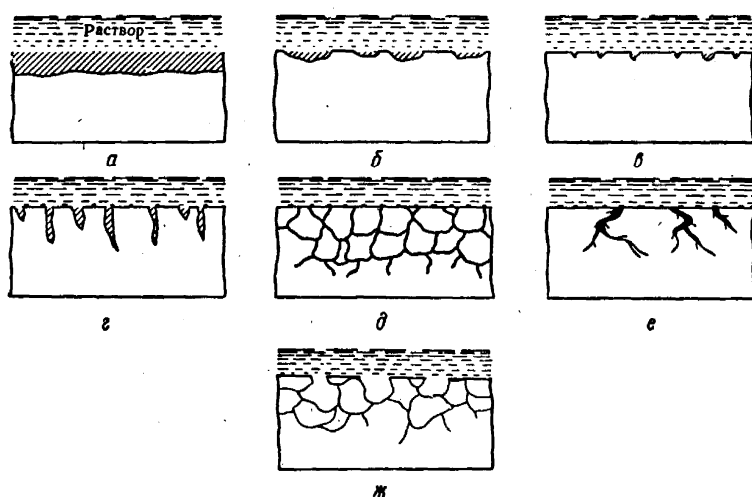


Рис. 11.3.3.1 Характер коррозионных поражений металлов и сплавов.

Различают следующие виды коррозии:

- равномерная,
- пятнами,
- точечная,
- питтинг,
- межкристаллитная,
- растрескивающая,
- селективная.

Невозможно дать общий ответ на вопрос о том, какой вид коррозионного разрушения наиболее опасен; необходимо знать строго определенные условия эксплуатации изделий.,

Например, в случае силового элемента конструкций наиболее опасны межкристаллитная коррозия или коррозионное растрескивание. Для резервуара, трубопровода наиболее опасна точечная или язвенная коррозия, так как при таком виде коррозии герметичность нарушается при появлении хотя бы одного сквозного отверстия. Для поверхностей трения опасна сплошная коррозия.

Показатели коррозия:

- убыль или увеличение массы, отнесенных к единице поверхности; этот показатель, отнесенный к единице времени, представляет собой скорость коррозии;
- глубина коррозии;
- доля поверхности, занятая продуктами коррозии;
- количество коррозионных язв или точек на единицу поверхности;
- объем выделившегося с единицы поверхности водорода или поглощенного кислорода;
- время до появления коррозионной трещины или до полного разрушения образца;
- величина тока коррозии;
- изменение физико-химических свойств коррозионных изделий.

По механизму коррозионного разрушения коррозию можно подразделить на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия - это разрушение металлов и сплавов в результате в результате реакций окисления – восстановления при их химического взаимодействия с окружающей средой. Типичные примеры этого вида коррозии - окисление металлов и сплавов при высоких температурах (детали и конструкций турбореактивных и реактивных двигателей), взаимодействие с сернистыми углеводородами, содержащимися в авиационных топливах, с образованием сульфидов. Обычно теорию химической коррозии излагают на примере взаимодействия металлов с газами и прежде всего с кислородом при высоких температурах (газовая коррозия) (рис. 11.3.3.2)

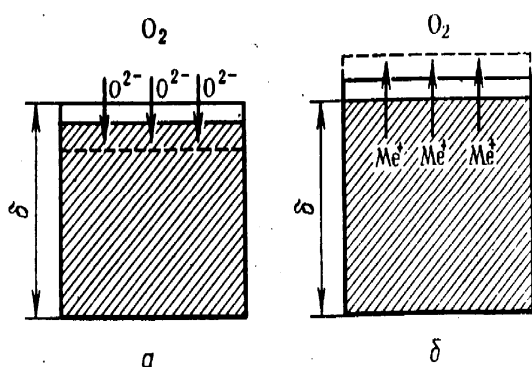


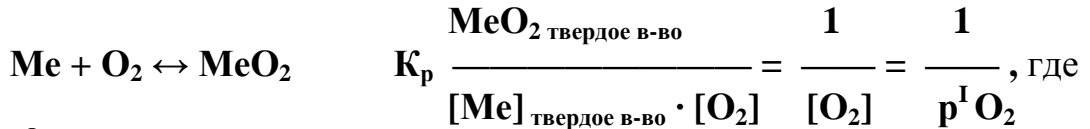
Рис.11.3.3.2 Пример газовой коррозии.

Строение оксидных пленок зависит от характера образующихся между металлом и кислородом соединений и процессов диффузии, которые могут происходить за счет перемещения ионов кислорода O^{2-} от газовой фазы по направлению к металлу или ионов Me^{+} в противоположном направлении. В

первом случае линейные размеры тела уменьшаются, во втором – увеличиваются.

Термодинамика газовой коррозии

Взаимодействие металла с кислородом (окисление металла) протекает по схеме:



$p^1 \text{O}_2$ – равновесное значение давления кислорода.

Энергия Гиббса определяется уравнением Аррениуса:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн.}}$$

Поскольку $p^1 \text{O}_2$ растет с повышением температуры, то термодинамическая вероятность процесса окисления понижается. Поэтому в обычной атмосфере при $T > 400 \text{ K}$ серебро не окисляется. То же самое происходит с медью при температуре выше 2000 K . Если снизить парциальное давление кислорода или применить обескислороженную атмосферу, то не будут окисляться и такие металлы, как железо, никель, цинк.

Образуемая на поверхности металла окисная пленка снижает химическую активность металла.

Окисные пленки могут быть сплошными, либо несплошными. Условие сплошности состоит в том, что молекулярный объем оксида должен быть больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида т.к. в противном случае оксида не хватит, чтобы покрыть металл сплошным слоем, т.е. если $V_{\text{ок}} / V_{\text{мет}} > 1$ – образуется сплошная пленка, если $V_{\text{ок}} / V_{\text{мет}} < 1$ – пленка не сплошная. Оптимальное соотношение $V_{\text{ок}} / V_{\text{мет}}$ должно быть в пределах: $> 1 - < 2,5$ (рис. 11.3.3.3).

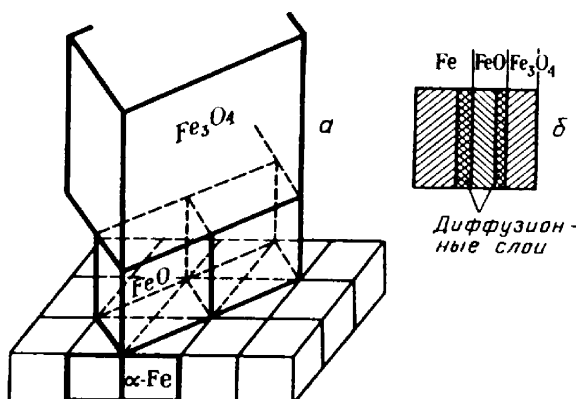


Рис. 11.3.3.3 Схема образование окисной пленки на железе.

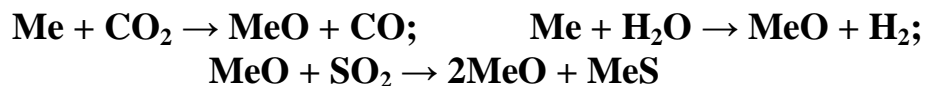
У металлов с переменной степенью окисления строение пленки по толщине неодинаковое. На железе происходит постепенно переходит кристаллической структуры от α -Fe до Fe_3O_4 (вороненая сталь).

Практически не пассивируются при высоких температурах d – металлы (Mo, W, Nb, Ta, Re). Температура кипения их оксидов ниже температуры плавления металлов, и поэтому оксиды улетают в газовую фазу, обнажая поверхность металла для дальнейшего окисления.

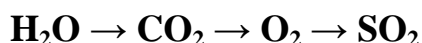
Факторы, определяющие скорость газовой коррозии

Состав газовой среды.

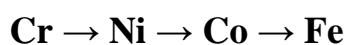
Помимо кислорода в газовой среде могут содержаться продукты сгорания топлива, такие как пары воды, оксид углерода, оксид серы. Реакции взаимодействия металла с этими веществами протекают по схемам:



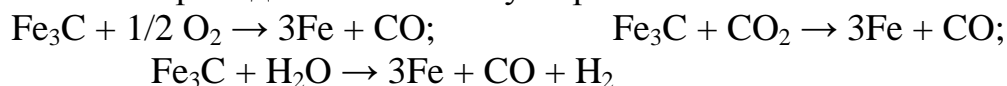
Скорости окисления металлов в указанных средах различны. Так, например, для железа, кобальта и никеля при $t = 900^\circ\text{C}$ скорость окисления возрастает в ряду:



Для металлов в указанных средах скорость газовой коррозии увеличивается в ряду:



Если рассматривать газовую коррозию стали, то при повышенных температурах в атмосфере, содержащей H_2O , O_2 , CO_2 , помимо процесса окисления может проходить также обезуглероживание по схеме:

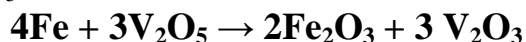


Обезуглероживание может также происходить при нагревании в атмосфере, содержащей водород, который диффундирует в сталь и реагирует с углеродом с образованием метана.

Не только железо и сталь могут наводораживаться в результате газовой коррозии, титан при высоких температурах также взаимодействует с водой с образованием водорода, являющегося источником его наводораживания. Наводораживание металлов и сплавов резко уменьшает их пластичность и длительную прочность.

В процессе горения авиационного топлива может образоваться оксид ванадия V_2O_5 . Зола V_2O_5 попадает на поверхность стальных деталей и способствует повышению скорости коррозии (ванадиевая коррозия). Основная причина ванадиевой коррозии – способность растворять оксидные пленки на железе с образованием ванадия.

Кроме того, V_2O_5 окисляет железо:



Образующийся V_2O_3 окисляется до V_2O_5 , и процесс возобновляется. Оксид V_2O_5 разрушает также оксиды никеля и хрома.

Температура.

С одной стороны, как это было показано выше, повышение температуры вызывает возрастание свободной энергии Гиббса (ΔG), что указывает на понижение термодинамической вероятности взаимодействия металлов с газовой средой. С другой стороны, повышение температуры приводит к увеличению константы скорости химической реакции согласно закону Аррениуса, а также к росту скорости диффузий составляющих газовой среды в пленке продуктов коррозии, что в свою очередь приводит к

увеличению скорости газовой коррозии. Большое влияние на скорость коррозии оказывает режим нагрева. Колебания температуры при нагреве, особенно попеременный нагрев и охлаждение, вызывают разрушение пленок вследствие возникновения больших внутренних напряжений. Вследствие этого скорость и глубина коррозии возрастают.

Давление газа.

При окислении ряда металлов при достаточно высокой температуре с повышением парциального давления кислорода скорость окисления сначала увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения P_{O_2} - резко уменьшается и в широком диапазоне давлений остается достаточно низкой (явление высокотемпературной пассивации). Это явление обусловлено образованием на поверхности металла сплошной прочной оксидной пленки. Высокотемпературная пассивация характерна для хромистых сталей, меди, титана, циркония.

При увеличении давления кислорода сверх критического у целого ряда нержавеющих сталей происходит нарушение пассивного состояния, что приводит к увеличению скорости окисления.

Повышение скорости движения газовой среды при высоких температурах также может вызывать увеличение скорости окисления.

Защита от химической коррозии

Жаростойкое легирование, создание защитных атмосфер, защитные покрытия.

Для повышения жаростойкости сталей их легируют хромом, алюминием и кремнием. В качестве защитных покрытий применяют металлические (диффузионное насыщение алюминием – алитирование, хромом и кремнием) и неметаллические (жаростойкие эмали).

Электрохимическая коррозия – разрушение металлов и сплавов в результате реакций окисления – восстановления при взаимодействии их с растворами электролитов.

Электрохимическая коррозия обусловлена образованием в растворе электролита множества гальванических пар, составленных из основного металла и содержащимся в нем примесями химически менее активных металлов.

Наиболее распространенной коррозией этого вида является разрушение металлов и сплавов в атмосферных условиях. Атмосферная влага, благодаря растворению в ней множества газообразных веществ от промышленных отходов (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 и др.), представляет собой электролит. Схематично электрохимическую коррозию можно представить следующим образом (рис. 11.3.3.4)



Рис. 11.3.3.4 Механизм разрушающего действия при электрохимической коррозии

Термодинамическая вероятность протекания электрохимической коррозии определяется величиной термодинамического потенциала Гиббса:

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot \text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}} \quad \text{где}$$

n – количество электронов, принимающих участие в процессе окисления – восстановления; F – число Фарадея; $\text{ЭДС}_{\text{Г.Э.}}$ – разность потенциалов $E_{\text{К}} - E_{\text{А}}$ (В).

Электродные потенциалы катода ($E_{\text{Me пр}}$) и анода ($E_{\text{Me осно.}}$) определяются по уравнению Нернста (см. раздел 11.3.1).

Факторы, определяющие электрохимическую коррозию

Термодинамическая устойчивость и положение металла в периодической системе Д.И.Менделеева.

Все металлы в зависимости от величины стандартного электродного потенциала Н.Д.Томашов, один из основоположников теории электрохимической коррозии, подразделяет на пять групп, разделенных между собой потенциалами водородного и кислородного электродов в нейтральной и кислой средах. Значение этих потенциалов $-0,415$; $0,00$; $+0,815$; $+1,23$ В.

1. Металлы повышенной термодинамической нестабильности, имеющие потенциалы менее, чем $-0,415$ В (Na, Mg, Al, Be, Zn и др.), могут

корродировать даже в нейтральных водных средах, не содержащих кислорода и окислителей.

2. Металлы термодинамической нестабильности с потенциалами в интервале $> -0,415$ В, но $< 0,000$ В (Cd, Mn, Ni, Sn, Pb и др.) устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода. Они корродируют и в кислых средах при отсутствии кислорода.

3. Металлы промежуточной термодинамической стабильности, имеющие потенциалы в интервале $> 0,000$, но $< +0,815$ В (Bi, Re, Cu, Rh, Ag и др.) в отсутствие кислорода и окислителей устойчивы в кислых и нейтральных средах.

4. Металлы высокой стабильности, имеющие потенциалы в интервале $> +0,815$, но $< +1,23$ В (Pt, Ir, Pd), не корродируют в нейтральных средах и в присутствии кислорода.

5. Металлы полной стабильности, имеющие потенциалы более $+1,23$ В (Au), устойчивы в кислых средах в присутствии кислорода. Они могут корродировать в растворах комплексообразователей при наличии окислителей.

Положение металла в периодической системе элементов Д.И. Менделеева не является однозначной характеристикой его коррозионной стойкости, тем не менее позволяет составить представление о его поведении в той для иной коррозионно – активной среде.

Наименее устойчивые к коррозии металлы располагаются, в главных подгруппах первой и второй групп. Это щелочные и щелочно-земельные металлы.

Металлы побочных подгрупп этих же групп более устойчивы. Наиболее легко пассивирующиеся металлы располагаются в четвертой (Ti, Zr), шестой (Cr, Mo), а также восьмой (Fe, Ni, Pt) побочных подгрупп.

Состав и структура сплава.

Металлы относительно редко применяют в промышленности в чистом виде. Обычно практически все конструкционные материалы - это сплавы. Как правило, коррозионная стойкость сплавов понижается при переходе от гомогенных к гетерогенным. В качестве примера можно привести такие сплавы, в которых имеет место наличие на общем анодном фоне катодных включений (для чугуна – карбид) графит, для дюралюмина - интерметаллид CuAl_2). Катодное легирование вызывает торможение коррозии только легкопассивирующихся металлов (например, легирование меди – золотом, никеля - медью, хромистой стали – никелем, нержавеющей сталей - небольшими добавками меди, палладия и платины, титана и его сплавов - палладием, платиной или рутением, ниобия или его сплавов - танталом, платиной, свинца и его сплавов - палладием).

Устойчивость твердых растворов при определенной доле легирующего компонента объясняется тем, что в этих условиях образуются т.н. сверхструктура, при которых на поверхность выходят защитные плоскости кристаллической решетки, обогащенные или полностью занятые атомами более стойкого металла.

Величина зерна сплава практически не влияет на его коррозионную стойкость. Существенное влияние на коррозионную стойкость оказывает состояние поверхности металла. С увеличением шероховатости коррозионная стойкость снижается; на более гладкой поверхности формируется более плотная и однородная пленка окислов, защищающих металл в начальный период развития коррозии.

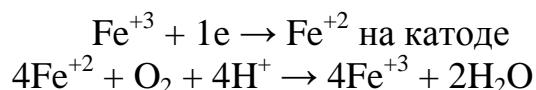
Состав и концентрация коррозионной среды.

Ионы, присутствующие в коррозионной среде принято делить на активаторы и ингибиторы (замедлители) коррозии.

Ионы-активаторы могут нарушать пассивное состояние металла или препятствовать его возникновению. Например, такие анионы, как Cl, Br, I. Они могут разрушать фазовую пленку окисла, или, адсорбируясь на поверхности металла, вытеснять с нее адсорбированный кислород.

Катионы-активаторы - в основном ионы металлов, имеющих переменную валентность, например, ионы двух- и трехвалентного железа, одно- и двухвалентной меди. Эти ионы, имея высшую степень валентности, участвуют в катодном процессе, принимая электроны, и имея низшую степень валентности, могут взаимодействовать с кислородом.

Например:



Анионы-ингибиторы могут тормозить процесс коррозии по двум причинам: переводят металл в пассивное состояние и тормозят анодный процесс, (анионы CrO_4^{-2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, NO_2 , NO_3 , MnO_4^-), взаимодействуют с ионами металла в растворе и образуют труднорастворимые соединения.

Торможение коррозии железа может быть достигнуто в присутствии анионов OH^- , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SiO_3^{-2} . Коррозия алюминиевых сплавов замедляется ионами S^{-2} , SiO_3^{-2} , HPO_4^{-2} , магниевых сплавов - F^- , PO_4^{-3} , OH^- , AlO_2^- , свинца F^- , SO_4^{-2} .

Катионы-ингибиторы - образуют труднорастворимые гидроксиды с ионами гидроксила, являющимися продуктами катодной реакции (катионы железа, магния, кальция, кобальта, олова, цинка, марганца и хрома). В частности, торможение коррозии железа может наблюдаться в присутствии ионов цинка, марганца и кальция.

Поведение металлов в растворах кислот определяется способностью этих кислот к пассивации или активации металлов. Так, например, железо корродирует интенсивнее с увеличением концентраций соляной кислоты, т.к. ион хлора является активатором. Иная картина наблюдается при взаимодействии железа с азотной кислотой. Вначале коррозия резко усиливается, однако после концентрации 35-40% наступает резкое торможение, вызванное переходом металла в пассивное состояние. Пассивное состояние нарушается при концентрациях кислоты, близкой к 100%. Аналогична зависимость коррозии железа от концентрации серной кислоты. Пассивность в этом случае наступает при концентрации 50-55 %,

Температура, давление и перемешивание.

При увеличении температуры скорость коррозии, как правило, возрастает вследствие увеличения скорости диффузий деполяризатора к поверхности металла и продуктов коррозии от поверхности металла, увеличения скорости электрохимических реакций, роста растворимости продуктов коррозии.

Повышение температуры может обусловить и снижение скорости коррозионного процесса. Например, при коррозии металлов в нейтральных средах в открытых объемах, так как с повышением температуры снижается растворимость в воде деполяризатора - кислорода. Повышение температуры до 80⁰С снижает растворимость кислорода примерно в 3 раза, а при температуре, близкой к 100⁰С кислород практически нерастворим в воде.

Температура оказывает влияние на состав и строение пассивирующих пленок и пленок, состоящих из продуктов коррозии. Например, на цинке в интервале 50-90⁰С в воде образуется зернистая, слабо связанная с металлом плёнка, что приводит к резкому возрастанию коррозии цинка в этом интервале температур.

При увеличении давления скорость коррозии возрастает, так как при этом увеличивается растворимость в воде кислорода. Ускорение коррозии происходит и в результате роста механических напряжений в металле. В случае коррозии с водородной деполяризацией возможно облегчение наводораживания металла. С увеличением скорости перемешивания скорость коррозии возрастает (медь, железо в воде, насыщенной кислородом) вследствие свободного поступления кислорода к корродирующей поверхности металла и отвода продуктов коррозии.

Внешний постоянный и переменный электрический ток может ускорить или замедлить коррозию. В случае внешней анодной поляризации возникает усиление, а при катодной поляризации - замедление процесса коррозии. Существенно усиливают коррозию т.н. "блуждающие токи", источниками появления которых в почве являются, например, рельсы электрических железных дорог и трамваев. На поверхности металлоконструкций (трубопроводов), проложенных вблизи от этих рельсов, наводится электрическое поле, что вызывает местную коррозию тех участков металлоконструкции, где возникает анодная поляризация.

Радиационные излучения (нейтроны, протоны, дейтроны α , β - излучения) усиливают коррозию в среднем в 1,5-3 раза..

В десятки раз усиливается коррозия стали и меди в галоидорганических соединениях, в частности, во влажном четыреххлорном углероде. В 10-100 раз может возрасть скорость атмосферной коррозии железа, меди, цинка, никеля, свинца.

Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности вызывают коррозию в основном конструкций, находящихся в почве, водоемах, грунтовых водах.

Бактерии подразделяются на аэробные, живущие только при условии наличия кислорода, и анаэробные, развивающиеся при отсутствии кислорода.

Аэробные бактерии лучше всего развиваются в кислой среде ($\text{pH} = 0 - 6$), и их жизнедеятельность сопровождается окислением серы до серной кислоты, концентрация которой может достигать 10 %, либо поглощением железа в ионном состоянии и выделением его в виде нерастворимых соединений. Неравномерное отложение этих соединений на различных участках поверхности металла приводит к разности значений потенциалов на этих участках. Возникающая электрохимическая гетерогенность поверхности усиливает коррозию. Продукта коррозии при этом бывают желто-красного, кровавого или коричнево-красного цвета. Анаэробные бактерии - в основном сульфат-восстанавливающие при $\text{pH} = 5-9$ (оптимально 6,0-7,5). Они восстанавливают ионы сульфатов SO_4^{2-} в ионы сульфидов S^{2-} . Эти бактерии активно поглощают водород, выделяющийся при катодном процессе. Продукты коррозии - черного цвета.

Меры борьбы с коррозией металлов и сплавов

Можно выделить четыре основные группы мер борьбы с коррозией.

1. Создание барьера на границе «металл-коррозионно активная среда» с помощью нанесения защитных антикоррозионных покрытий.

2. Снижение коррозионной активности металла или сплава за счет коррозионно-стойкого легирования и термообработки.

3. Снижение коррозионной активности контактной среды за счет введения ингибирующих добавок в тех случаях, когда изделия эксплуатируются в замкнутых объемах. Ингибиторы могут подавлять химическую активность анодных участков либо связывать в комплексы водород, выделяющийся на катодных участках. В качестве анодных ингибиторов используются сильные окислители, пассивирующие анодные участки металла; в качестве катодных ингибиторов применяются различные органические соединения, связывающие выделяющийся водород.

4. Электрохимическая защита применяется преимущественно для защиты крупных наземных металлических конструкций и сооружений.

Более подробно рассмотрим первую и четвертую группы мер антикоррозионной защиты, с которыми наиболее часто сталкивается инженер-механик при эксплуатации авиационной техники.

Антикоррозионные защитные покрытия подразделяются на металлические и неметаллические, которые в свою очередь могут иметь неорганическое и органическое происхождение.

По механизму защитного действия металлические покрытия подразделяются на анодные и катодные.

Анодные покрытия - это покрытия основного металла химически более активным металлом, т.е. имеющим значительно меньшую величину электродного потенциала (рис. 11.3.3.5).

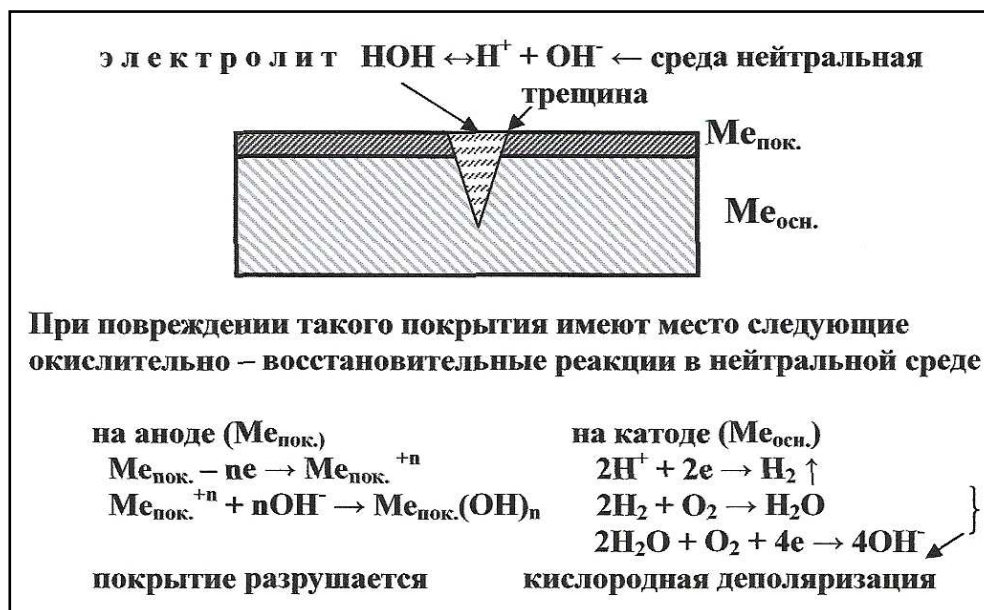


Рис. 11.3.3.5 Механизм защитного действия анодного покрытия

Таким образом при повреждении анодного покрытия оно разрушается, защищая основной металл, на котором происходит выделение водорода. Скорость разрушения анодного покрытия невелика, т.к.

$$V_{\text{разр.}} = h \cdot (S_K / S_A), \text{ где}$$

S_K и S_A – соотношение площади катода и анода (S_A намного превышает S_K).

Типичные анодные покрытия – это покрытие сталей и других сплавов железа кадмием и цинком.

Катодные покрытия – это покрытия основного металла химически менее активным металлом. т.е. имеющим большие значения электродного потенциала.

При повреждении такого покрытия разрушается основной металл, т.к. он химически более активный, чем металл покрытия (рис. 11.3.3.6)

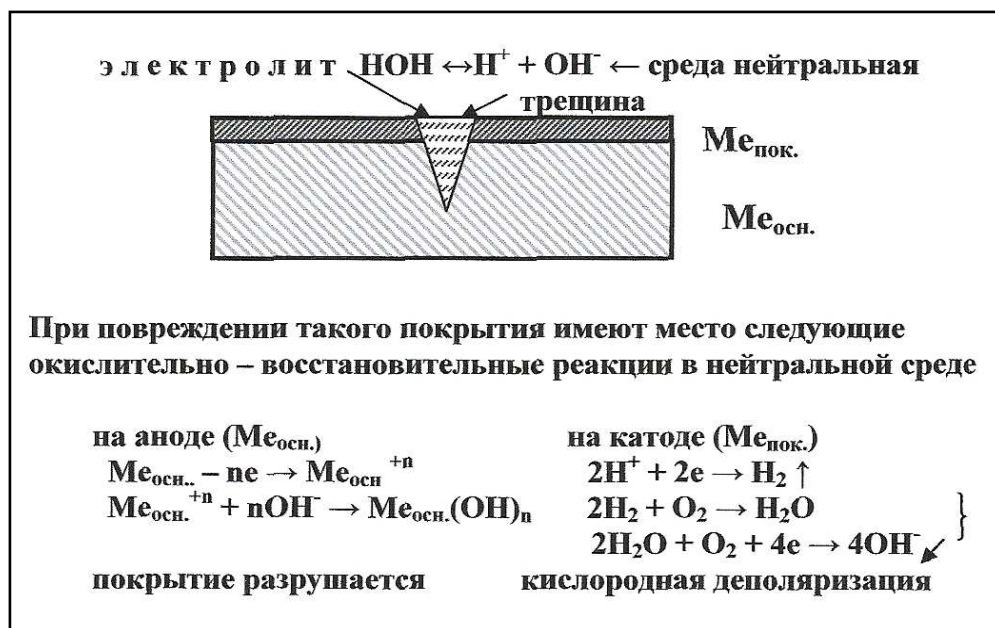


Рис. 11.3.3.6. Механизм защитного действия катодного покрытия

Катодные покрытия применяют для декоративной отделки внешнего вида и специальных целей, когда мала вероятность повреждения.

Типичные катодные покрытия - это покрытия сталей и других сплавов железа никелем, хромом, оловом, свинцом, медью, серебром, золотом, платиной.

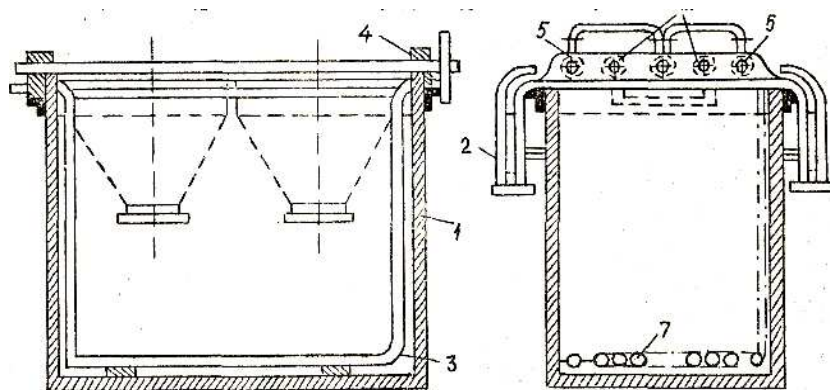
Металлические покрытия можно наносить на защитный металл различными методами; **гальваническим** (электролизом) из водных растворов солей металлов, **химическим** в результате восстановления ионов металла восстановителем, **термодиффузионным** в результате диффузий из твердой или газообразной фазы металла покрытия в основной металл, погружением в расплавленный металл, плакированием, вакуумным напылением.

Гальванический метод (осаждение защитных металлических покрытий) получил очень широкое распространение, как высокоэкономичный, легко управляемый, позволяющий получать покрытия одного и того же металла с различными механическими свойствами, а также сплавов разнообразного состава без применения высоких температур. Недостатком этого метода является неравномерность толщины покрытия на изделиях сложного профиля.

Электрохимическое осаждение металлов проводят в гальванической ванне при постоянном токе. Покрываемое металлом изделие навешивают на катод. В качестве анодов используют пластины из осаждаемого металла (растворимые аноды) или из материала, нерастворимого в электролите (угольные электроды) (рис.11.3.3.7).

Помимо иона осаждаемого металла в состав электролита могут также входить вещества, повышающие его электропроводность, регулирующие протекание анодного процесса, обеспечивающие постоянство pH раствора, поверхностно-активные вещества, повышающие поляризацию

(перенапряжение при разряде катионов) катодного процесса, блескообразующие и выравнивающие добавки.



1-корпус, 2 – вентиляционный кожух, 3 – змеевик для обогрева, 4- изолятор, 5 – анодные штанги, 6 – катодные штанги, 7 – барбатер для перемешивания сжатым воздухом.

Рис. 11.3.3.7 Общий вид установки для нанесения защитных покрытий гальваническим методом

Структура гальванического покрытия, его физико-механические и защитные свойства определяются природой осаждаемого металла, составом раствора и режимами электролиза.

Чем выше перенапряжение на катоде, тем более плотные и равномерные по толщине покрытия можно получать. Осаждаемый металл в электролите может быть как в виде простых гидратированных ионов, так и в виде комплексных ионов, разряд которых на катоде происходит при более высоком перенапряжении, чем простых ионов. Поэтому покрытия, полученные из комплексных электролитов, более мелкозернисты и равномерны по толщине, но для них характерен ниже выход металла по току, т.е. более низкая производительность.

Перед нанесением гальванического покрытия поверхность деталей предварительно обрабатывается - удаляются неровности, царапины, обезжиривается, удаляются окислы.

Обезжиривание можно производить химическим или электрохимическим способом в щелочных растворах или органических растворителях (керосин, бензин, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод).

Примерный состав щелочного раствора (в г/л): Na(OH) – 5-35; Na₃PO₄ – 15-35; Na₂CO₃ 15-35, синтанол ДС10 3-5. Температура процесса 60-80°С, время обработки 3-20 мин.

Поверхностные окислы удаляются также химическим или электрохимическим путем. Составы растворов для химического травления выбирают в зависимости от природы металла. Травление черных металлов чаще всего проводят в серной и соляной кислотах с добавлением ингибиторов, предотвращающих растворение металла без снижения скорости растворения окислов.

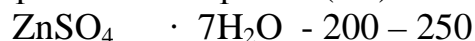
Травление алюминия и его сплавов производят в 5-10% растворе HCl или 10-15 % растворе NaOH с добавлением 30 г/л NaCl.

Электрохимическое травление основано на электрохимическом растворении металла и механическом отрыве окислов пузырьками выделяющегося газа.

Примеры составов электролитов для нанесения защитных металлических покрытий:

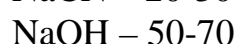
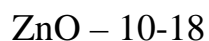
Цинкование:

а) простой электролит (г/л)



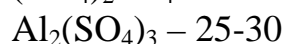
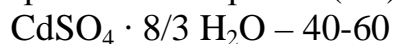
декстрин ДС10 10 г/л, pH = 3,5-4,5, плотность тока 1-4 А/дм².

б) комплексный электролит (г/л)



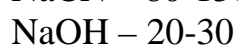
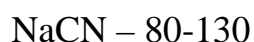
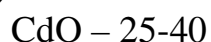
Кадмирование:

а) простой электролит (г/л)

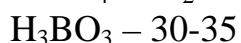
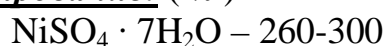


желатина – 0,5 , pH = 2,5-4,5, плотность тока 1-4 А/дм²

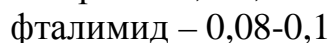
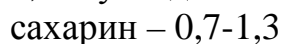
б) комплексный электролит (г/л)



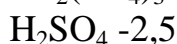
Никелирование: (г/л)



с блескообразующими и выравнивающими добавками



Хромирование: (г/л)



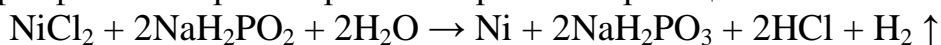
плотность тока 30-80 А/дм², температура процесса 40-70⁰С.

В зависимости от величины, плотности тока и температуры получают блестящие и матовые покрытия с различными механическими свойствами.

Из-за сильно выраженной способности к пассивации хром приобретает повышенную химическую стойкость и является катодным покрытием по отношению к стали. Хромовые покрытия устойчивы к воздействию азотной кислоты, характеризуются высокой твердостью, имеют красивый внешний

вид, обладают повышенной: износостойчивостью, используются для восстановления изношенных деталей машин и механизмов.

Химическое никелирование основано на осаждении никеля из электролита в результате восстановления его ионов восстановителем, гипофосфитом натрия. При этом протекает реакция:



Главное достоинство металлически [покрытий, наносимых химическим методом - это их высокая твердость, равномерность толщины при любом рельефном профиле изделия.

Химический никель может быть осажден на неметаллические материалы - стекло, керамику, пластмассы.

Термодиффузионные покрытия образуются в результате диффузии из твердой или газообразной фазы алюминия (алитированые)» хрома (термохромирование), кремния (термосилицирование) в основной металл.

Процесс проводят при высокой температуре в вакууме, в нейтральной или восстановительной среде, в атмосфере газообразного хлора. Изделия помещают в порошок наносимого элемента либо в порошкообразное соединение этого элемента, термически разлагающегося при температуре ниже температуры диффузии, либо в расплав.

Необходимое условие диффузии - нарушение структуры металлической решетки основного металла. При высокой температуре, приближающейся к температуре плавления, подвижность металлических ионов настолько велика, что происходят обмен металлов. Толщина покрытия определяется температурой и временем проведения процесса. В результате диффузии в поверхностном слое стали образуются сплавы окислов: Al_2O_3 ; Cr_2O_3 ; SiO_2 , или двойных сплавов: FeAl_2O_4 ; FeCr_2O_4 ; Fe_2SiO_4 , обладающих повышенными защитными свойствами и обуславливающих значительную жаростойкость термодиффузионных покрытий.

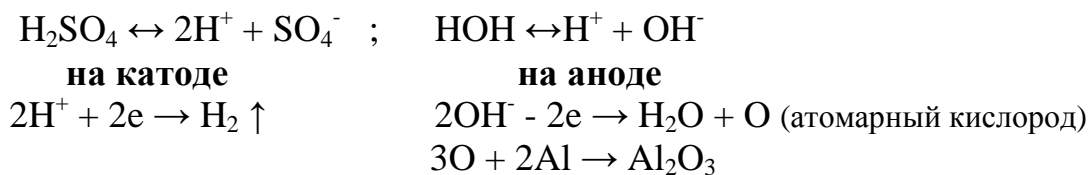
Плакирование - механический метод получения защитного металлического покрытия, которое образуется в результате совместной прокатки, горячей прессовки, нагрева под давлением двух металлов, один из которых играет роль защитного покрытия. Сцепление слоев обеспечивается диффузией металла покрытия в основной металл при одновременном действии температуры и давления.

Вакуумное напыление заключается в нанесении металла на поверхность защищаемой конструкции в результате его испарения в вакууме. Недостаток такого метода - пористость покрытия.

Неметаллические защитные покрытия представляют собой поверхностные окисные или фосфатные пленки, образующиеся на защищаемой конструкции под действием сильных окислителей и фосфорнокислых солей металлов, и органические полимерные лакокрасочные покрытия.

Оксидирование можно осуществить гальваническим и химическим способами. Так, например, гальваническое оксидирование алюминия и его сплавов проводят в 20% растворе H_2SO_4 при температуре 20°C и анодной

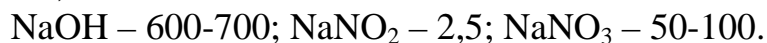
плотности тока 1-2 А/дм² При этом протекают реакция окисления-восстановления:



Для повышения защитных свойств оксидной пленки изделия после оксидирования и промывки обрабатывают паром или горячей водой. При этом происходит смыкание пор из-за гидратация окисла. Затем детали погружают, в горячие растворы хроматов и бихроматов, в результате чего образуются более стойкие соединения типа $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$.

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляет путем погружения, деталей на 5-10 минут при температуре 90-95°C в щелочные хроматные растворы, содержащие, г/л: Na_2CO_3 – 5,0; NaOH – 2,5; Na_2CrO_4 – 15.

Этот способ по сравнению с химическим оксидированием проще, но имеет ограниченное применение из-за малой толщины образующейся пленки (3-4 мкм) и ее невысоких механических и диэлектрических свойств. Оксидирование сталей (воронение) можно проводить химическим, термическим и электрохимическим способами. Химическое оксидирование стали осуществляют кипячением изделий при 135-145°C в растворе следующего состава, г/л:



Время обработки и температура зависят от содержания углерода в стали. Чаще всего температура процесса составляет 135-145°C, время 30-90 мин. Образуется в основном пленка Fe_3O_4 , толщиной 0,6-3 мкм. Скорость ее роста зависит от концентрации щелочи, окислителя и температуры проведения процесса.

Для повышения антикоррозионных свойств оксидную пленку после оксидирования сначала погружают на 2-3 мин. в горячий 2-3% раствор хозяйственного мыла (для лучшего смачивания маслом), а затем на 5-10 мин. в минеральное масло (трансформаторное, машинное, пушечное) при температуре 105-120°C

При термическом оксидировании стальные детали, нагретые до 450-470°C помещают в льняное масло или при температура 300°C в расплав солей, содержащий 55% NaNO_2 и 45% NaNO_3 . В первом случае образуется пленка черного цвета (воронение), во втором - синего цвета (синение).

Электрохимическое оксидирование стали проводят в 40% растворе NaOH при 80-120°C и анодной плотности тока 3-10 А/дм².

Оксидирование - один из эффективных способов повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов. Его осуществляют в хромовокислых электролитах с последующим нанесением лакокрасочного покрытия.

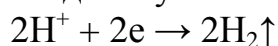
Фосфатирование - обработка стальных деталей в горячем растворе фосфорнокислых солей некоторых металлов, главным образом марганца,

железа, цинка. При этом на поверхности изделия образуется пористая пленка, состоящая из труднорастворимых фосфатов этих металлов. Благодаря большой, пористости пленка хорошо удерживает масло, краску и служит отличным грунтом под лакокрасочное покрытие. Иногда применяют обработку фосфатированного изделия в 7-9% растворе бихромата натрия, который заполняет поры и пассивирует нефосфатированные участки поверхности металла. Обычно фосфатирование проводят при температуре 95-98°C погружением стальных изделий в раствор, содержащий 20-55 г/л препарата «Мажеф». В его состав входят фосфаты марганца и железа – $Mn(H_2PO_4)_2$; $MnHPO_4$; $Fe(H_2PO_4)_2$. Используют также раствор на основе монофосфата цинка $Zn(H_2PO_4)_2$. Продолжительность фосфатирования 0,5-2 часа.

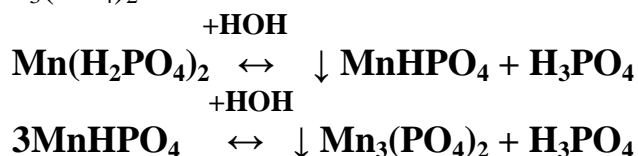
Предполагается, что образованию фосфатной пленки предшествуют электрохимические реакции ионизации железа на анодных участках:



и выделения водорода на катодных участках:



В горячей воде дигидрофосфаты марганца и железа гидролизуются с образованием нерастворимых двух- и трехзамещенных фосфатов $MeHPO_4$; $Me_3(PO_4)_2$:



Железо, переходящее в раствор на анодных участках, связывает фосфорную кислоту и тем самым, согласно принципу Ле-Шателье, равновесие двух, приведенных выше, реакций гидролиза смещается вправо, т.е. в сторону продуктов гидролиза. Выпадающие в осадок двух- и трехзамещенные фосфаты марганца и железа кристаллизуются на поверхности стального изделия, образуя плотную кристаллическую пленку. Фосфатирование заканчивается после того, как вся поверхность покроется сплошной пленкой.

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) наиболее старые и один из самых распространенных способов борьбы с коррозией. Основные достоинства ЛКП: сравнительная дешевизна, относительная простота нанесения, легкость восстановления разрушенного покрытия, сочетаемость с другими способами защиты, возможность варьирования цветовой гаммой.

К недостаткам ЛКП следует отнести: малую термостойкость (предельно допустимые температуры эксплуатации не выше 150-200°C), сравнительно не высокую механическую прочность, недостаточную водостойкость. Основой ЛКП является органическое пленкообразующее вещество (пленкообразователь) а краситель (пигмент).

Лак – это растворы высыхающих масел, смол, эфиров целлюлозы в летучих органических растворителях (бензоле, ацетона, скипидаре,

этилацетате и др.). Твердое покрытие образуется вследствие испарения растворителя либо в результате полимеризаций масла или смолы при нагревании, или добавлении соответствующих катализаторов.

Краски - представляет собой суспензию минеральных пигментов в органическом связующем - пленкообразователе. Наиболее распространенные пигменты, придающие краске определенный вид: окислы свинца, цинка, железа, титана, хромат цинка, карбонат свинца, серноокислый барий, сажа, цинковая алаалюминиевая пудра.

Наиболее распространенные высыхающие масла – льняное, конопляное, олифа. Натуральную олифу готовят из высыхающих растительных масел, обработанных при высокой температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$ с целью частичной полимеризаций. На воздухе олифа окисляется и полимеризуется до твердого состояния. Этот процесс можно ускорить, добавив в олифу небольшое количество сиккатива (свинцовое, марганцевое и кобальтовое мыла), являющегося катализатором полимеризации.

Часто в состав суспензии краски вводят разбавитель для понижения вязкости и наполнитель (слюда, графит, тальк, каолин и др.) для повышения механической прочности пленки.

Для того, чтобы ЛКП обеспечило надежный барьер для диффузии влаги и кислорода к защищаемой поверхности, оно должно быть многослойным. В этом случае происходит закупорка пор, отдельные непокрытые места перекрываются другими слоями, и покрытие в целом становится малопроницаемым. Нанесение одного толстого слоя ЛКП недопустимо не только из-за трудности получения одинаковой толщины на наклонных и вертикальных поверхностях, но главным образом из-за неравномерности его высыхания.

ЛКП заносят на защищаемую поверхность в несколько тонких слоев при полном высыхании каждого предыдущего слоя.

В качестве пигментов - ингибиторов наиболее эффективны: свинцовый сурик, хромат цинка, цинковая и алюминиевая пудра. Ингибирующее действие первых двух пигментов обусловлено пассивацией стали ионами PO_4^{-3} , CrO_4^{-2} , а цинка и алюминия - протекторной защитой, т.к. оба они по отношению к железу являются анодами.

Первый слой ЛКП называется грунтом. Он выполняет наиболее ответственные задачи: обеспечивает прочную адгезию с металлической основой и последующими красочными слоями, а также в значительной степени - антикоррозионную защиту за счет содержащихся в нем пигментов - замедлителей коррозии. ЛКП наносят на предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные поверхности. Для улучшения адгезии ЛКП часто изделия из сплавов железа предварительно фосфатируют. Желательно сушить грунт при повышенных температурах.

Для ЛКП, эксплуатируемых в жестких условиях, в качестве грунта используют свинцово-суричный состав, содержащий 65-70% сурика и 30-35% натуральной олифы. Этот состав рекомендуется для окрашивания днища автомобилей и других стальных изделий.

Для защиты легких и цветных металлов используют цинко-хроматные краски.

Хороший и дешевый грунт для покрытий, работающих в воде, получают при нанесении толстого слоя каменноугольного лака. Он характеризуется очень высокой водостойкостью и водонепроницаемостью.

Битумные лака представляют собой раствор асфальтов и битумов в бензине, скипидаре, уайт-спирте и других растворителях. Они стойки по отношению к воде и влажной атмосфера, не разрушаются растворами минеральных кислот и щелочей слабых и средних концентраций. Основная область их применения - окраска внешних поверхностей сборников, хранилищ, трубопроводов а других металлических конструкций в условиях агрессивных сред при обычных температурах.

ЛКП наносят с помощью кисти, погружением детали в лакокрасочную массу, распылением (пульверизацией), электрофорезом, распылением в электрическом поле.

Широкое применение в целях защиты от коррозии получали компаунды на основе высокомолекулярных смол (фенолоформальдегидных, эпоксидных, кремнийорганических), содержащих красящие пигменты, ингибиторы, порошкообразные наполнители.

В качестве футеровочных материалов стальной аппаратуры, работающей в кислотах, щелочах и других агрессивных средах, используют листы фторопластов, винилпласты, полиэтилен, полиизобутилен.

Снижение коррозионной активности среды

Снижение коррозионной активности внешней среды достигается за счет применения ингибиторов коррозии.

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или малообновляемым объемом коррозионной среды, например, в резервуарах, цистернах, системах охлаждения, некоторых химических аппаратах, - травильных ваннах для снятия окалины, а также при хранении и транспортировке металлических изделий.

Величину защитного эффекта действия ингибиторов (Z , %) определяют по формуле:

$$Z = (V_0 - V) / V_0, \quad \text{где}$$

V_0 и V - соответственно скорости коррозии при отсутствии и добавления ингибитора.

По своей природе ингибиторы могут быть органическими и неорганическими. Различают ингибиторы для растворов (при работе изделий в жидких средах) для газов (при работе изделия в атмосферных условиях).

Ингибиторы для растворов - в зависимости от механизма их действия подразделяются на катодные (замедляют катодные процессы) и анодные (тормозят анодные процессы).

Анодные ингибиторы (пассиваторы) пассивируют анодные участки корродирующей поверхности металла. В качестве пассиваторов чаще всего используют такие сильные окислители, как хроматы, нитриты, молибдаты, вольфраматы.

К анодным ингибиторам относят также некоторые соединения со щелочными свойствами: фосфаты, полифосфаты, силикаты, бораты, бензоат натрия и т.д. Сами по себе не являясь окислителями, эти вещества лишь способствуют адсорбции кислорода на поверхности металла. Кроме того, такие ингибиторы тормозят процесс растворения металла (его разрушение) вследствие образования труднорастворимых продуктов с ионами растворяющегося металла, создающих на анодных участках защитные пленки. Следует помнить, что концентрация ингибитора-пассиватора не должна быть ниже определенной величины, иначе пассивация может не наступить или будет неполной. Неполная пассивация очень опасна, так как приводит к сокращению анодной поверхности, а, следовательно, и к увеличению скорости и глубины разрушения металла на локализованных участках, т.е. появлению точечной коррозии. Минимальная концентрация ионов CrO_4^{-2} ; NO_2^- ; MoO_4^{-2} , используемых в качестве ингибиторов коррозии стали, приблизительно равна 10^{-4} - 10^{-3} моль/л. При повышении температуры среды или наличия в ней активаторов, например, ионов Cl^- , необходимо увеличение концентрации ингибитора.

Применение анодных ингибиторов разнообразно. Хроматы и бихроматы используют для защиты стальных конструкций в оборотных охлаждающих водах двигателей внутреннего сгорания, ректификатов, резервуаров, напорных баков, башенных холодильников и т.д. Концентрация хромат и бихромат-ионов составляет от 0,04-2% в зависимости от содержания ионов Cl^- . Хроматы применяют также для защиты от коррозии алюминия, магния и их сплавов в нейтральных и щелочных средах. Наибольший эффект достигается при совместном использовании фосфатов и хроматов.

Нитриты успешно используют в антифризах, так как в отличие от хроматов они слабо реагируют со спиртами и этиленгликолем.

Катодные ингибиторы уменьшают скорость коррозии вследствие снижения эффективности катодного процесса или сокращения площади катодов. По защитному действию катодные ингибиторы менее эффективны, чем анодные, но совершенно безопасны, так как не вызывают усиления коррозии при их недостаточном содержании.

Снижение эффективности катодного процесса возможно вследствие либо уменьшения содержания кислорода в жидкой коррозионной среде (при усилении кислородной деполяризации), либо повышения перенапряжения реакции выделения водорода (усиление водородной, деполяризации).

К катодным ингибиторам относятся такие вещества, как AsCl_3 ; $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

К катодным и анодным ингибиторам коррозия при травлении металлов в нейтральных и щелочных средах относятся и некоторые органические вещества.

В кислых средах обычно применяются органические вещества такие, как амины, альдегиды, тиомочевина, меркаптаны, фенолы, некоторые гетероциклические соединения, соли ароматических карбоксильных кислот.

Предполагается, что механизм действия этих замедлителей носит адсорбционный характер. Защитный эффект органических ингибиторов зависит от природы, концентрации, температуры, вида аниона кислоты, концентрации водородных ионов.

Органические ингибиторы находят достаточно широкое применение при травлении стали в кислотах для удаления окалина и ржавчины. При добавлении этих ингибиторов в травильные растворы окислы растворяются без сколько-нибудь заметного разрушения металла, что позволяет избежать перетравливания, уменьшает расход кислоты. Кроме того, при этом достигается уменьшение водородной хрупкости обрабатываемого металла, так как адсорбируясь на металле, ингибитор повышает перенапряжение реакции выделения водорода, а, следовательно, количество водорода, проникающего в металл. Ингибиторы травления чаще всего представляют собой смесь различных продуктов, точный химический состав которых неизвестен. Обычно их добавляют в количествах 0,01-1,5%, так как при более высоких концентрациях они становятся не только неэффективными, но и опасными.

Ингибиторы кислотной коррозии применяют для защиты оборудования и аппаратуры при буровых нефтяных работах, транспортировке кислот в металлической таре, для защиты химического оборудования при производстве кислот, для очистки котлов и теплообменников от накипи, стальных труб от ржавчины т.д.

Ингибиторы атмосферной, коррозии - это почти все пассиваторы, используемые в качестве анодных замедлителей в нейтральных и щелочных растворах, поскольку атмосферная коррозия представляет собой электрохимический процесс, происходящий, как правило, с кислородной деполяризацией.

Ингибиторы атмосферной коррозии применяют преимущественно для защиты изделий от коррозии в период межоперационного цикла при хранении и транспортировке готовой продукции. Ингибиторы подразделяют на нелетучие, которые наносят на поверхность металла или упаковочного материала, например, нитрит натрия NaNO_2 и летучие, которые также наносят на поверхность упаковочного материала и которые, благодаря высокой упругости пара, быстро заполняют окружающую воздушную атмосферу внутри упаковки, адсорбируются на металле и защищают его от коррозии (нитриты замещенных аминов, сложные эфиры карбоновых кислот, карбонаты замещенных аминов, например, нитрит и карбонат дициклогексиламина, бензоат моноэтаноламина).

Применение нелетучего ингибитора NaNO_2 можно иллюстрировать на таком примере консервации готовой металлической продукции. После пассивации в горячем 25-30% растворе NaNO_2 изделие завертывают в упаковочную бумагу, смоченную 10-15% раствором NaNO_2 а затем в сухую парафинированную бумагу.

Электрохимическая защита.

Электрохимическая защита металлической конструкции заключается в том, что она подвергается поляризации. Наиболее широкое применение получила катодная защита, когда защищаемую металлическую конструкцию подсоединяют к более электроотрицательному металлу - аноду, называемому протектором (протекторная защита), или к отрицательному полюсу внешнего электрического тока (рис. 11.3.3.8, 11.3.3.9).

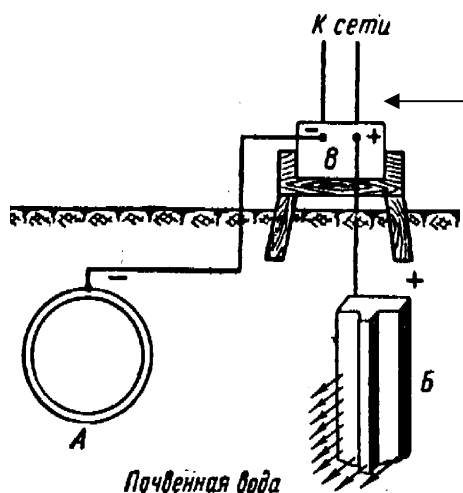


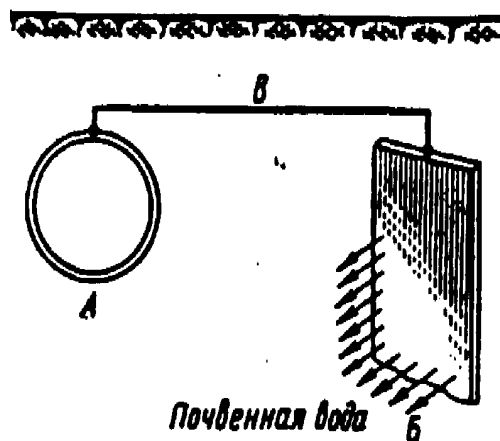
Рис. 11.3.3.8 Электрозащита металлических конструкций.

A – защищаемый металл;
B – анод; B - внешний источник тока

В качестве материала анода применяют уголь, чугун, сталь, графит, металлический лом (старые трубы, рельсы).

Рис. 11.3.3.9 Протекторная защита металлических конструкций

A – защищаемая конструкция;
B – анод, содержащий наполнитель (смесь солей, обеспечивающих растворимость продуктов коррозии);
B – проводник тока.



При защите сооружений в почве, анод, как правило, помещают в засыпку (рис.11.3.3.9), представляющую собой толстый слой кокса, в который добавляют 3-4 части (по массе) гипса и 1 ч. поваренной соли. Засыпка имеет высокую электропроводность, благодаря чему снижается переходное сопротивление почва - анод.

Электрохимическую защиту используют для борьбы с коррозией таких металлов, как сталь, медь, латунь, алюминий в условиях несильно агрессивных сред. Она эффективна для предотвращения коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии, обесцинкования латуней, питтинга сталей в почвах и морской, воде. Наибольшее применение электрохимическая катодная защита получила для борьбы с коррозией подземных сооружений (трубопроводов, газопроводов, кабельных установок), металлических конструкций в морской и речной воде.