



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ - СОФИЯ

Ангелина ПОПОВА

Румяна БОШНАКОВА

Йорданка МАРЧЕВА

Лилия ПИНДЕВА

Боряна ЦАНЕВА

РЪКОВОДСТВО
ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ ПО
Х И М И Я

София, 2009

Предговор

Ръководството за упражнения по химия е подготвено в съответствие с новите учебни програми на курса по химия за студентите, обучавани в Техническия университет – София за придобиване на образователно-квалификационна степен „бакалавър“.

При работата върху текста авторите са се ръководили от изискването за прецизност и задълбоченост, като са се съобразявали с нивото на подготовка на студентите. Основните теми са: *Електролитна дисоциация, Хидролиза на соли, Окислително-редукционни процеси, Електроден потенциал, Някои химични свойства на металите, Електролиза, Химични източници на ток, Корозия на металите, Защита на металите от корозия, Полимери и Галванизирани диелектрици*. Към всяка тема е представена кратка теоретична обосновка на проблема, следвана от подробно и ясно описание на опитите. Включена е и допълнителна справочна информация, а също и въпроси за самоконтрол, с което се подпомага самоподготовката по дисциплината „Химия“.

Учебното пособие е написано от авторски колектив от катедра „Химия“ на ТУ – София, както следва: доц. д-р инж. Ангелина Попова – *Електролитна дисоциация, Хидролиза на соли и Защита на металите от корозия*; гл.ас.инж. Румяна Бошнакова – *Полимери*; гл.ас. д-р инж. Йорданка Марчева – *Окислително-редукционни процеси, Електроден потенциал и Някои химични свойства на металите*, гл.ас. д-р инж. Лилия Пиндева – *Електролиза и Галванизирани диелектрици*; гл.ас. д-р инж. Боряна Цанева – *Химични източници на ток и Корозия на металите*.

Авторите с готовност ще дискутират всички въпроси, които биха възникнали при ползването на това пособие. Те благодарят на доц. д-р Ал. Лирков за препоръките, които допринесоха за подобряване на изложението на материала.

Правила за безопасна работа в химична лаборатория

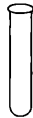
1. В лабораторията е забранено внасянето и консумирането на храна и напитки. Забранено е да се пие вода с лабораторни съдове.
2. Електрическите уреди се включват само от преподавателя или под негов контрол. Използваните прибори и апаратура не трябва да се оставят да работят без надзор.
3. Забранено е навеждането над лабораторни съдове, в които се извършват химични процеси. Те се наблюдават от безопасно разстояние.
4. При нагряване на разтвор в епруветка отворът ѝ трябва да бъде насочен към стена или празно пространство, но никога към хора.
5. В лабораторията е забранено да се тича, скача или да се извършват други криеци риск действия.
6. Реактивите, които се използват в лабораторията, могат лесно да се замърсят, което би предизвикало неприятни последици в хода на упражненията – повторение на задачи, търсене на произхода на грешките и др. Поради това работата с реактиви изисква спазване на следните правила:
 - Преди ползване на даден реактив е необходимо внимателно да се прочете етикетът с наименованието му. Забранено е да се ползват реактиви без етикети. Всички реактиви се държат добре затворени и на точно определени места.
 - Твърдите реактиви се вземат с чиста и суха шпатула или лъжичка и се пренасят в подходящ съд. Забранено е пипането на реактиви с ръце.
 - Течните реактиви се ползват, като се отлива част от тях. Взетият в излишък реактив не се връща обратно в реактивното стъкло, с изключение на случаите, разрешени от асистента.
 - Реактивите трябва да се употребяват в количества, указани в практическото упътване. Преразходът на реактиви трябва да се избягва.
7. Забранено е пробването на реактиви на вкус и мирис.
8. Забранено е да се смесват концентрирани киселини с концентрирани основи и обратно. Реакциите са съпроводени с отделяне на голямо количество топлина, което води до изпръскване на разтворите.
9. При разреждане на концентрирани киселини (основи) киселината се налива към водата на тънка струя при постоянно разбъркване, а не обратното. Ако разтворът се загрее силно, трябва да се изчака да се охлади и след това разреждането продължава.
10. При изпръскване на кожата с киселина или основа се използва разреден разтвор съответно със слабо основен (NaHCO_3) или слабо кисел (CH_3COOH) характер за неутрализиране на действието им. При попадане на киселина или основа в очите се извършва незабавна промивка с 1% H_3BO_3 .
11. Запалими вещества и предмети не се оставят в близост до нагревателни уреди (спиртни лампи, котлони и др.).
12. Изхвърлянето на реактивни отпадъци става само в специални съдове.
13. След завършване на експериментите всички използвани лабораторни съдове и прибори се измиват и поставят на определените им места. Работните плотове се почистват.

Прибори и пособия, използвани в химичната лаборатория

Обикновени стъклени прибори



чаша (бежерова)



епруветка

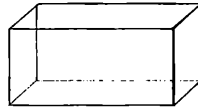
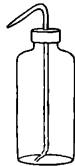


реактивно стъкло –
за съхранение на течни
или твърди вещества

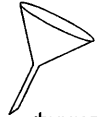


U-видна
тръба

пръскалка –
за добавяне на
дестилирана
вода в малки
количества

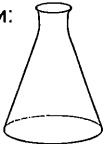


вана



фуния

Колби:



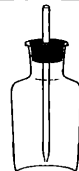
конична
(ерленмайерова)



плоскодънна



облодънна



капкомер

Някои измервателни стъклени прибори

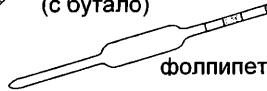


мерителен цилиндър

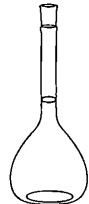
пипети:



меспипета
(с бутало)

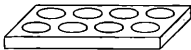


фолпипета

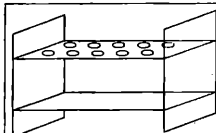


мерителна колба

Прибори



порцеланова плочка



статив за епруветки



винт

Нагревателни уреди



електрически котлон
220 V



спиртна
лампа



шпатула
(лъжичка)



статив

ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ. ХИДРОЛИЗА НА СОЛИ

Разтвори

Система, съставена от две (или повече) вещества, от които едното е раздробено на малки частици, разпределени равномерно в целия обем на другото вещество, се нарича дисперсна система. Веществото, което е в по-малко количество и е раздробено на малки частици, се нарича дисперсна фаза. Дисперсната фаза се разпределя равномерно в обема на другото вещество, наречено дисперсна среда. Свойствата на дисперсните системи зависят преди всичко от големината на частиците на дисперсната фаза. В зависимост от това дисперсните системи се делят на три групи: *груби дисперсии* – големината на частичките на дисперсната фаза е над 100 nm, лесно се утаяват или изплуват (суспензии, емулсии, пяна); *колоидни разтвори* – големината на колоидните частици е в границите 1÷100 nm. При продължително престояване или под действие на външни фактори като нагряване, разбъркване, прибавяне на електролит, дисперсната фаза се утаява и системата се разрушава. За колоидните системи са характерни две състояния – *зол* и *гел*. В състояние на зол частиците на дисперсната фаза не са свързани една с друга и колоидният разтвор е течен. Възможно е отделни частици на дисперсната фаза да се свържат помежду си чрез малки контактни площи в непрекъснатата мрежеста структура, при което системата загубва течливостта си и преминава в състояние на гел (желе). Този процес е обратим – при определени условия гелът може отново да премине в зол; *истински разтвори* – размерът на частиците на дисперсната фаза е под 1 nm. От този порядък са размерите на молекулите и атомите. Истинските разтвори са неограничено трайни, защото при образуването им се отделя енергия и енергетичното състояние на системата се понижава. Тези разтвори имат най-голямо значение за химията.

Разтворите са термодинамично устойчива, хомогенна, еднофазна дисперсна система, образувана най-малко от два компонента, чийто състав може да се променя в известни граници.

Количественият състав на разтворите може да бъде изразен по няколко начина в зависимост от това, за какви цели е предназначен даден разтвор:

1. Процентна концентрация, която може да бъде изразена в масови (тегловни) или обемни проценти:

$$\% \text{масови} = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100$$

$$\% \text{обемни} = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100,$$

където m_i е масата на i -тия компонент от разтвора в kg, а V_i – обемът на същия компонент в m^3 . Важна характеристика на разтвора е неговата

плътност ρ . Тя представлява отношение на масата на разтвора m към неговия обем V при определена температура и има дименсия kg/m^3 в система SI: $\rho = \frac{m}{V}$

2. Моларна концентрация (моларност), C_B – изразява се чрез количеството вещество n_B в mol на разтвореното вещество B в разтвор с обем един литър:

$$C_B = \frac{n_B}{V}$$

Моларната концентрация има дименсия mol/L ($1\text{L} = 1\text{dm}^3$) или kmol/m^3 . Разтвор с концентрация 2 mol/L се означава 2 М. Молът (mol) е измерителна единица за величината *количество вещество*. Веществата, които съдържат еднакъв брой еднотипни частици – молекули, атоми или йони, имат еднакво количество вещество. Един мол (1 mol) количество вещество съдържа $6,02 \cdot 10^{23}$ градивни частици. Числото $6,02 \cdot 10^{23}$ се нарича число на Авогадро.

Електролитна дисоциация

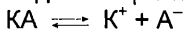
При водните разтвори на електролити (киселини, основи и соли) се наблюдават отклонения от законите на разредените разтвори. За тях е характерно по-високо осмотично налягане, по-голямо повишаване на температурата на кипене и понижаване на температурата на замръзване в сравнение с разтвори на неелектролити. Посочените отклонения се дължат на особеното състояние, в което се намират тези вещества в разтвора. Те са получили своето обяснение и точни количествени зависимости от *теорията на електролитната дисоциация*, предложена от Сванте Арениус (1887г.). Арениус обръща внимание, че за разпадането на електролитите на йони не е необходим електричен ток. Още в процеса на разтваряне молекулите на електролитите се разпадат (дисоциират) на йони под действието на полярните молекули на разтворителя. В резултат на това броят на частиците в разтвора се увеличава. Същността на електролитната дисоциация на водни разтвори на електролити се заключава в следното:

1. При разтваряне във вода електролитите (киселини, основи и соли) се разпадат спонтанно на положително и отрицателно заредени йони – катиони (K^+) и аниони (A^-).

2. Не всички молекули на един електролит се дисоциират, а само част от тях.

3. Под действието на постоянен електричен ток катионите се придвижват към катода, а анионите – към анода.

В разтвора се установява динамично (подвижно) равновесие между молекулите на електролита KA и неговите йони. Този обратим процес може да се изрази с уравнението



Равновесното състояние се характеризира чрез равновесната (дисоциационна) константа – K_D :

$$K_D = \frac{C_{K^+} \cdot C_{A^-}}{C_{КА}}, \text{ където } C_{K^+}, C_{A^-} \text{ и } C_{КА} \text{ са равновесните концентра-$$

ции на катионите, анионите и на целите молекули. Дисоциационната константа зависи от природата на електролита и разтворителя, от температурата, но не зависи от концентрацията на електролита.

Стопилките и разтворите на електролити провеждат електричен ток и се наричат *проводници от втори род*. При тях, за разлика от металите и сплавите, пренасянето на електричен ток се извършва от йони и е съпроводено и с пренос на вещество. *Проводници от първи род* се наричат металите, сплавите, въгленът и някои соли и оксиди в твърдо състояние. При тях електричеството се пренася от електрони.

Степен на електролитна дисоциация. За количествена оценка на склонността на електролита към дисоциация Арениус въвежда величината степен на електролитна дисоциация α :

$$\alpha = \frac{N_D}{N} \quad (0 < \alpha < 1),$$

където N_D е броят на дисоциираните молекули, а N – общият брой на молекулите на електролита в разтвора (дисоциирани и недисоциирани). Степента на електролитна дисоциация зависи от природата на електролита и на разтворителя, от концентрацията и от температурата. Стойността ѝ се изразява с число от 0 до 1 или в проценти, ако стойността на α , изчислена по горното уравнение, се умножи по 100.

Таблица 1.

Степен на електролитна дисоциация на 0,05 N разтвори на електролити.

Електролит	Формула	α %
Азотна киселина	HNO_3	92
Солна киселина	HCl	91
Сярна киселина	H_2SO_4	58
Оцетна киселина	CH_3COOH	1,3
Калиева основа	KOH	89
Натриева основа	$NaOH$	84
Воден разтвор на амоняк	$NH_3 + H_2O = NH_4OH$	1,3
Амониев хлорид	NH_4Cl	85
Натриев хлорид	$NaCl$	84
Калиев сулфат	K_2SO_4	73
Натриев сулфат	Na_2SO_4	69
Меден сулфат	$Cu SO_4$	40
Амониев ацетат	CH_3COONH_4	1,5

Според степента на електролитна дисоциация α разтворите на електролити се разделят на следните групи (при концентрация 1 M):

силни електролити – $\alpha > 30\%$; обикновено α е близка до 1 и силните електролити са практически напълно дисоциирани на йони. Към тази група спадат повечето соли и някои киселини и основи;

слаби електролити – $\alpha < 3\%$, в тях съществуват едновременно малко количество йони и голям брой цели молекули. Към тази категория спадат повечето органични киселини и основи;

средни по сила електролити – α е в границите $3 \div 30\%$. Към тази група спадат малък брой електролити като H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.

Свойствата на електролитите се определят преди всичко от свойствата на йоните в разтвора.

Теорията на електролитната дисоциация дава обяснение на същността на химичните съединения киселини, основи и соли. Според нея *киселините* са съединения, които във воден разтвор се дисоциират на водородни катиони H^+ и киселинни аниони. *Основите* са съединения, които във воден разтвор се дисоциират на хидроксидни аниони OH^- и метални катиони (има и изключения, напр. NH_4OH). *Соли* са съединения, които във воден разтвор се дисоциират на метални катиони и киселинни аниони.

Въз основа на развитите от теорията представи е изяснена ролята на водата при хидролизата и са формулирани редица нови понятия – рН, йонно произведение на водата и др.

Електропроводимост на електролитните разтвори. Разтворите на електролитите провеждат електричния ток. Това се дължи на наличието на йони в разтвора. Йоните се движат хаотично, но след прилагане на външно напрежение движението им се превръща в насочено – катионите K^+ се насочват към катода $\text{K}(-)$, а анионите A^- – към анода $\text{A}(+)$. При движението си към електродите те пренасят определено количество електричество. Количеството на пренесеното електричество зависи от количеството на йоните. Свойството на даден разтвор или твърдо тяло да провежда електричен ток се нарича електропроводимост. Тя се определя като реципрочна стойност на съпротивлението R . Означават се с G и според международната система единици SI се измерват в S (Сименс):

$$G = \frac{1}{R}, \text{ това означава, че } 1S = \frac{1}{1\Omega} = \Omega^{-1}.$$

Понятието специфична електропроводимост σ се дефинира чрез втория закон на Ом:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S},$$

където l е дължината на проводника в m, S – напречното сечение в m^2 и ρ – специфично съпротивление в Ωm .

Специфичната електропроводимост $\sigma = \frac{1}{\rho}$ има измерение S/m в

система SI. По физичен смисъл тя е електропроводимостта на слой електролит, намиращ се в обема на куб със страна 1 m. Специфичната електропроводимост е мярка за способността на дадено вещество да провежда електричен ток. Тя зависи от природата и концентрацията на електролита, природата на разтворителя и температурата. Противоположно на проводниците от първи род (метали и сплави), при електролитите (проводници от втори род) с повишаване на температурата специфичната електропроводимост расте.

Що се отнася до зависимостта на σ от концентрацията, кривата минава през максимум, който е ясно изразен при силните електролити и слабо изразен при слабите електролити.

За *силните електролити* посоченият ход на кривата е свързан с два противоположни ефекта. От една страна, расте концентрацията на йоните, т.е. увеличава се броят на токопренасящите частици. Този ефект повишава електропроводимостта. От друга страна, йоните се доближават твърде много и започват да си взаимодействат електростатично, при което намаляват абсолютните им скорости. Този ефект намалява електропроводимостта.

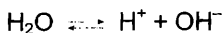
За *слабите електролити* – концентрацията на йоните расте поради нарастване на общата концентрация, но от друга страна тя намалява поради намаляването на степента на електролитна дисоциация.

Тъй като електропроводимостта зависи от концентрацията, подходящо е тя да се отнесе за единица концентрация, което ще позволи сравняването на различни електролити помежду им. Най-често концентрацията се изразява в mol/L (или kmol/m³) – тогава се говори за моларна електропроводимост λ_C . Тя се дефинира чрез :

$$\lambda_C = \frac{\sigma}{1000 C}$$

Това е електропроводимост на куб от обема на разтвора с дължина на ръба 1 m, който съдържа 1 mol електролит. В система SI измерението на моларната електропроводимост λ_C е Sm²/mol (във формулата коефициентът 1000 dm³/m³ е поставен, за да се направи преход от mol/L в mol/m³). Така се използва концентрацията C в обичайната дименсия mol/L).

Дисоциация на водата. Водороден показател (pH). Водата е амфотерен електролит. Тя се отнася към слабите електролити, тъй като има извънредно малка степен на електролитна дисоциация. При дисоциацията ѝ се образуват равен брой водородни и хидроксидни йони, поради което чистата вода има неутрален характер:



Тъй като дисоциационният процес е равновесен, може да се изчисли дисоциационната константа:

$$K_D = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Моларната концентрация по обем на водата в знаменателя C_{H_2O} може да се изрази в mol/L. Като се пренебрегне концентрацията на дисоциираните водни молекули, тъй като е незначителна, и се приеме масата на 1 литър = 1000 g, се получава:

$$C_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol/L}$$

При дадена температура йонното произведение на водата K_W е постоянна величина:

$$K_W = K_D \cdot C_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Следователно във водата равновесните концентрации на водородните и хидроксидните йони са равни и $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7} \text{ mol/L}$. Поради това водата има неутрален характер.

Химичният характер или реакцията на воден разтвор на електролит (киселинен, основен или неутрален) зависи от съотношението на концентрациите на водородните и хидроксидните йони. Ако $C_{H^+} > C_{OH^-}$ и следователно $C_{H^+} > 10^{-7} \text{ mol/L}$, химичният характер на разтвора е киселинен. Ако $C_{H^+} < C_{OH^-}$, т.е. $C_{H^+} < 10^{-7} \text{ mol/L}$, химичният характер е основен, а при $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7} \text{ mol/L}$ е неутрален.

С цел да се избегне работата с отрицателен степенен показател е въведено понятието водороден показател – pH. Водородният показател се дефинира като отрицателен десетичен логаритъм от концентрацията на водородните йони в разтвора: $pH = -\lg C_{H^+}$. В такъв случай водородният показател на водата ще бъде $pH = -\lg 10^{-7} = 7$.

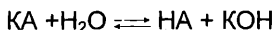
Неутралните разтвори на електролити имат $pH=7$, киселите – $pH<7$, а основните – $pH>7$. Приблизителна оценка на характера на разтвора чрез водороден показател в практиката се постига чрез използване на киселинно-основни индикатори. Те променят цвета си в зависимост от концентрацията на H^+ . Често се използва индикатор във вид на разтвор или индикаторна хартия. Промяната на цвета покрива областта от 0 до 14. За по-точно определяне на pH се използват специални уреди – pH-метри.

C_{H^+}	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C_{OH^-}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1

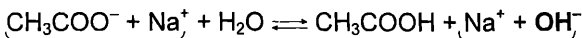
Хидролиза на соли

При разтваряне на сол във вода тя се дисоциира и получените йони взаимодействат с йоните на водата. В резултат на това взаимодействие може да се получи слабо дисоцииращо се, малко разтворимо или газообразно вещество. Поради това дисоциационното равновесие на водата се измества, вследствие на което в разтвора преобладава единият вид йони – H^+ (или по-коректно хидроксониеви H_3O^+) или OH^- , което променя рН на разтвора.

Хидролизата е процес на взаимодействие между йоните на разтворената сол и йоните на водата, в резултат на което се променя рН на средата и се получават киселина и основа (хидроксид). Процесът е равновесен и обратен на процеса неутрализация:

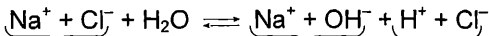


За да протече хидролизен процес, т.е. за да се измести равновесието надясно, трябва киселината или основата да е по-слаб електролит от изходните електролити (KA и H_2O). Напр. хидролизата на натриевия ацетат CH_3COONa може да се представи със следната схема:



Вижда се, че се получават молекули на слабия електролит оцетна киселина CH_3COOH , което изтегля процеса надясно, и натриева основа, която е силен електролит и е дисоциирана почти изцяло на Na^+ и OH^- . Следователно в разтвор на натриев ацетат CH_3COONa преобладават OH^- йони, които му придават алкална (основна) реакция и $\text{pH} > 7$. Такава е реакцията при хидролиза на всички соли, получени от слаба киселина и силна основа.

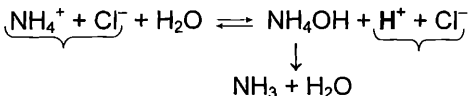
Соли, получени от силна киселина и силна основа (напр. NaCl), практически не могат да се хидролизират:



(или по-коректно с H_3O^+ : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)

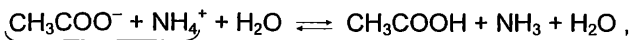
Процесът се изтегля наляво, защото единственият слаб електролит е водата. Разтворите на всички соли от този тип запазват неутрален характер, $\text{pH} = 7$.

Соли, получени при взаимодействие на силна киселина и слаба основа (напр. амониев хлорид NH_4Cl), хидролизират по уравнението



От двата слаби електролита (NH_3 и H_2O) летливият амоняк изтегля равновесието надясно. Количеството на H^+ е повишено и следователно реакцията на разтвора е кисела, $\text{pH} < 7$.

Соли, получени при взаимодействието на слаба киселина и слаба основа (напр. амониев ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), при хидролиза образуват слаби електролити



които изтеглят равновесието силно надясно. Реакцията на разтвора е почти неутрална, $\text{pH} \approx 7$, в зависимост от относителната сила на оцетната киселина и водния разтвор на амоняка.

Лабораторно упражнение

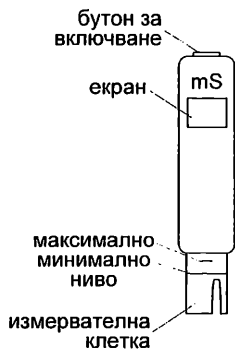
Електролитна дисоциация. Хидролиза на соли

Цел на упражнението: Запознаване с процесите електролитна дисоциация и хидролиза на соли; изучаване на влиянието на природата на разтвореното вещество върху тези процеси.

Опит 1. Влияние на природата на разтвореното вещество върху електропроводимостта на разтворите.

Начин на работа: Измерва се електропроводимостта G, S на вода и водни разтвори на захар, глицерол $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, воден разтвор на амоняк NH_4OH , оцетна киселина CH_3COOH , CuSO_4 , H_2SO_4 , NaOH , NaCl в еднаква моларна концентрация. Измерването се извършва с помощта на уред, наречен кондуктометър. В стъклена чаша с обем 100 mL се наливат 50 mL от съответния разтвор и в нея се потапя сондата на кондуктометъра (фиг.1). От дисплея се отчита стойността на измерената електропроводимост.

Забележка: След всяко измерване разтворът се връща в съответното реактивно стъкло. Чашката се изплаква, след това се напълва с вода и в нея се изплаква неколкочратно сондата на кондуктометъра.



Фиг.1. Кондуктометър.

Опитни резултати: Резултатите се представят в табличен вид.

Вещество	Електропроводимост G, S	Уравнение на електролитната дисоциация

Измерените стойности за G се сравняват с данните за степента на електролитна дисоциация α от табл. 1 за съответния електролит.

Изводи: Въз основа на получените стойности за G да се направят изводи за съответния разтвор – дали е електролит или неелектролит.

Опит 2. Хидролиза на соли. Определяне на рН (водороден показател).

Хидролизата на дадена сол се установява чрез промяната на химичния характер на водния разтвор на солта. Този характер се изразява чрез рН.

Начин на работа: Изследват се 0,1 М разтвори на следните соли – NaCl, калиев карбонат K_2CO_3 , цинков сулфат $ZnSO_4$, натриев фосфат Na_3PO_4 , амониев ацетат CH_3COONH_4 , натриев ацетат CH_3COONa , алуминиев хлорид $AlCl_3$. В отделните гнезда на порцеланова плочка се поставят по около 10 капки от даден разтвор. Към всеки разтвор се добавят по 1÷2 капки универсален индикатор. По оцветяването на отделните разтвори се съди за рН, като за целта се използва таблица 2.

Таблица 2.

Цвят на универсален индикатор във водни разтвори с различно рН.

рН	4	5	6	7	8	9	10
Цвят	червен	оранжев	жълт	жълто-зелен	зелен	виолетов	червено-виолетов

Опитни резултати: Резултатите се оформят в следната таблица:

Изследвана сол	Характер на средата	рН	Уравнение на хидролизата

Когато средата е кисела, в уравнението на хидролизата получената киселина се дава в дисоциирано състояние, а когато е алкална – в дисоциирано състояние се дава получената основа.

Въпроси за самоконтрол:

1. С какво химично уравнение се изразява процесът електролитна дисоциация на разтворено във вода вещество?
2. Какъв е изразът за степента и константата на електролитна дисоциация?
3. От какво се определя различната степен на дисоциация на електролитите?
4. Какви са същността и взаимовръзката на процесите електролитна дисоциация и хидролиза?
5. С какво химично уравнение се изразява процесът хидролиза на сол?
6. В кои случаи при хидролиза на соли химичният характер на средата е кисел, неутрален или основен?
7. Какво представлява водородният показател рН?

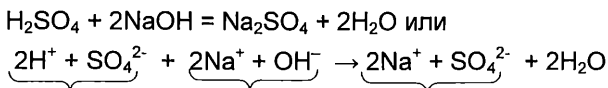
ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ

Химичните реакции могат да бъдат класифицирани въз основа на различни показатели, което води до голям брой видове химични реакции.

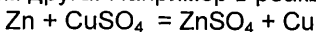
Отчитайки изменението на степента на окисление на елементите, участващи в състава на *реагиращите вещества*, цялото многообразие от химични реакции може да се сведе до две основни групи: обменни и окислително-редукционни.

Ако в резултат на реакцията степента на окисление на елементите не се изменя, реакциите се наричат обменни, в противен случай – окислително-редукционни.

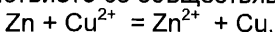
Протичането на химичните реакции се обуславя от обмен на частици между реагиращите вещества. Например, в реакцията на неутрализация става обмен между йоните на киселината и основата, в резултат на което се образуват вода и съответната сол, а степените на окисление не се променят:



Често обменът се съпровожда с преход на електрони от една частица към друга. Например в реакцията



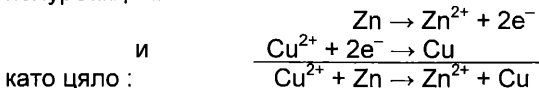
взаимодействието се осъществява между Zn и Cu^{2+}



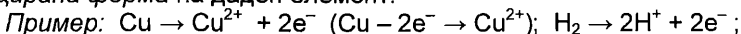
при което два електрона се преместват от цинковия атом към медния йон.

Химичните реакции, съпроводени с пренос на електрони от едни реагиращи частици към други, се наричат *окислително-редукционни реакции*.

Всяка окислително-редукционна реакция може да бъде разглеждана като съставена от *две полуреакции*: едната, включваща отдаване на електрони, а другата – приемане на електрони. Например разгледаната по-горе реакция може да бъде записана със следните две полуреакции:



Полуреакцията, в която се осъществява отдаване на електрони от частиците, се нарича **окисление**. Частицата (атом, йон, молекула), която отдава електрони, се *окислява* и се нарича *редуктор* (Red) или още *редуцирана форма* на даден елемент.

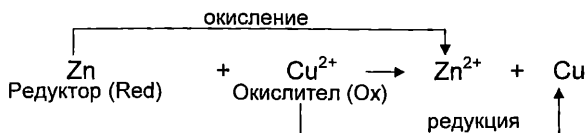


$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$. Тук редутори са Cu, H_2 , Fe^{2+} , I^- .

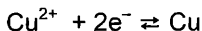
Полуреакцията, в която се осъществява приемане на електрони от частиците, се нарича **редукция**. Частицата (атом, йон, молекула), която приема електрони, се *редуцира* и се нарича **окислител (Ox)** или *окислена форма* на даден елемент.

Пример: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$. Тук окислителите са Cu^{2+} , H^+ , Fe^{3+} , I_2 .

Тази терминология е сумирана в следната диаграма:



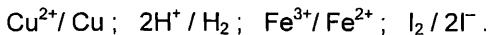
Реакциите в разгледаните примери за окисление и редукция могат да се извършат и в обратна посока и могат да бъдат записани



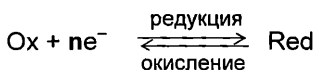
Аналогично за по-горе разгледаните примери: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$;

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ и $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$; т.е. на всеки окислител съответства редутор и обратно. Окислителят и редуторът на една такава реакция формират *окислително-редукционна двойка* или *redox-двойка*, която се **записва винаги в реда окислител – редутор Ox/Red**.

Пример: Съответстващите двойки на разгледаните по-горе реакции са:



В общия случай двете полуреакции и всяка redox-двойка могат да бъдат представени чрез зависимостта:

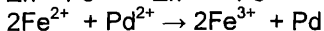
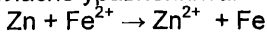


или само $\text{Ox} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ или Ox/Red ,

където **n** е броят електрони, приети от окислителя или отдадени от редутора.

Една и съща частица в едни случаи може да бъде редуцирана, а в други – окислена, т.е. да действа като окислител или редутор в зависимост от конкретната реакция.

Пример: Йонът Fe^{2+} може да бъде редуциран до Fe или окислен до Fe^{3+} съгласно уравненията:



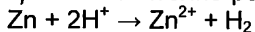
В разгледаните примери се вижда, че ако една химична частица е окислена, друга е редуцирана, окисляваната частица отдава електрони,

които се приемат от редуцираната. Следователно става въпрос за реакция на пренос на електрони, в която *задължително* присъстват окисление и редукция – двете полуреакции са свързани помежду си от пренос и баланс на електрони.

Не съществува само реакция на окисление или само реакция на редукция, а обща окислително-редукционна (redox) реакция.

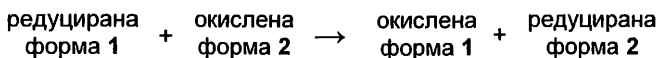
В реакцията задължително участват две redox-двойки и тя се осъществява между редуцираната форма (редуктора) на едната (1) и окислената форма (окислителя) на другата (2) двойка.

Пример: В окислително-редукционната реакция

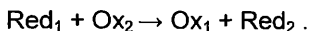


участват двойките Zn^{2+}/Zn и $2\text{H}^+/\text{H}_2$; реакцията се осъществява между редуктора на първата (Zn) и окислителя на втората двойка (H^+).

В общия случай окислително-редукционната реакция може да се запише:



или



Даден химичен елемент може да се намира в различно окислено или редуцирано състояние. Например желязото може да бъде под формата на атоми Fe (метал), йони Fe^{2+} или йони Fe^{3+} . На всяко едно от тези състояния на елемента съответства определена **степен на окисление (с.о.)**. Това е цяло положително или отрицателно число, което показва формалния заряд на даден химичен елемент в молекулата, приемайки, че електроните на всяка от неговите връзки с останалите елементи в същата молекула са преминали към по-електроотрицателния от тях.

За определяне на степента на окисление са в сила следните правила:

1. Степента на окисление на един елемент в състояние на *просто вещество* е нула.

Пример: $\text{Cu}^0, \text{Fe}^0, \text{Sn}^0, \text{Na}^0, \text{O}_2^0, \text{Cl}_2^0, \text{N}_2^0, \text{H}_2^0$ и др.

2. Степента на окисление на един елемент в състояние на *прост йон* е равна на алгебричната стойност на електричния заряд на този йон.

Пример: Na^+ (с.о.= +1); S^{2-} (с.о. = -2); Al^{3+} (с.о.= +3); F^- (с.о.= -1)

3. Алгебричната сума на степените на окисление на атомите, участващи в една *молекула*, е нула.

Пример: В молекулата на сярната киселина H_2SO_4 :

$$2\text{с.о.}(\text{H}) + \text{с.о.}(\text{S}) + 4\text{с.о.}(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 6 + 4 \cdot (-2) = 8 - 8 = 0$$

4. Алгебричната сума от степените на окисление на атомите, участващи в един *полиатомен йон*, е равна на алгебричната стойност на заряда на този йон.

Пример: В сулфатния йон (SO_4)²⁻ :

$$\text{с.о.}(\text{S}) + 4\text{с.о.}(\text{O}) = 6 + 4 \cdot (-2) = 6 - 8 = -2$$

5. Редица елементи проявяват постоянна степен на окисление в съединенията си, което се използва при определяне степента на окисление на други елементи. Например:

- кислородът има степен на окисление -2 (с изключение на пероксидите, където тя е -1);
- водородът има степен на окисление $+1$ (с изключение на металните хидриди като NaH , KH и др., където тя е -1);
- металите от IA група имат степен на окисление $+1$;
- металите от IIA група имат степен на окисление $+2$;
- степента на окисление на Al е $+3$ и др.

С въвеждане на понятието степен на окисление определението за процесите окисление и редукция се разширява:

Окисление е процес на отдаване на електрони и повишаване на степента на окисление; редукция е процес на приемане на електрони и понижаване на степента на окисление.

Съществуват два принципно различни механизма за *спонтанно* (самопроизволно, без външно въздействие) протичане на окислително-редукционния процес:

1. *Химичен механизъм*, при който реакцията се извършва при непосредствен контакт между окислителя и редуктора.

Пример: Zn пластинка, потопена в разтвор на CuSO_4 . Йоните Zn^{2+} , получени в резултат на окислението, преминават в разтвора, докато Cu^{2+} , привлечени от освободените електрони, се придвижват до *металната повърхност*, където приемат тези електрони – т.е. извършва се процесът редукция. Получената метална мед се отлага на *повърхността* на цинковата пластинка.

2. *Електрохимичен механизъм*, при който реакцията се извършва при *пространствено разделяне* на процесите на окисление и на редукция, а преносът на електрони се извършва по метален проводник, в резултат на което *протича електричен ток*. Електрохимична верига, в която в резултат на протичане на химична реакция се получава електрична енергия, се нарича **гальваничен елемент** (ГЕ).

1. Равновесен електроден потенциал

Практическа реализация на една полуреакция (или окислително-редукционна двойка) се осъществява чрез метална пластинка, потопена във воден разтвор на сол на този метал (т.е. съдържащ йони на същия метал). Такава комбинация метал–електролит (т.е. проводник от I род – проводник от II род) се нарича *електрод* или *полуелемент* и се записва във вида $\text{Red} | \text{Ox}$ (вертикалната черта изразява наличието на фазова граница между метала и електролита).

Когато полуреакцията включва газ или и двете форми (окислена и редуцирана) се намират в разтвора, електродът се конструира, като в електролита се поставя инертен електропроводим материал – например платина, графит, неръждаема стомана и др., върху чиято повърхност се извършва разглежданата полуреакция.

Всеки метал може да се разглежда най-опростено като конструиран от решетка от положителни йони и "електронен газ", който може да се премества по отношение на тези йони. При потапяне на метал M в разтвор, съдържащ полярен разтворител (например вода), под действието на молекулите на този разтворител йоните от повърхността на метала M^{n+} преминават в разтвора, оставяйки в метала некомпенсирани електрони, а металната повърхност се зарежда отрицателно. Заредената метална повърхност привлича положителните йони от разтвора (в случая металните йони от разтворената сол), в резултат на което в непосредствена близост до металната повърхност се образува слой от йони. Установява се равновесието $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$.

Положителните заряди на тези йони в разтвора и отрицателните на металната повърхност образуват *двоен електричен слой*. Натрупването на електрични заряди на граничната повърхност метал – електролит води до появата на електрично напрежение по отношение обема на разтвора, наречено *равновесен потенциал на електрода* $E_{\text{равн}}$.

По аналогичен начин се определя понятието "равновесен потенциал на електрода" за неметални елементи. Всеки електрод, включващ окислената и редуцираната форма на една redox-двойка, има определен електроден потенциал E , характеризиращ тази двойка.

Пример: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

В системата SI мерната единица за потенциал е тази на електричното напрежение – Волт, V. За да се уточни за потенциала на кой електрод (коя redox-двойка) става въпрос, след символа за потенциал E в скоби се поставя redox-двойката.

Пример: За полуреакцията $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ изразът за потенциала има вида $E(\text{Ox}/\text{Red})$; за реакцията $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$ изразът за потенциала е $E(M^{n+}/M)$.

Реалната стойност на потенциала не може да бъде определена,

тъй като не съществува метод за директно измерване на потенциала на електрода. Обикновено се определят относителни стойности на потенциалите на електродите. За тази цел се конструира *гальваничен елемент* (фиг.2), в който единият електрод е този, чийто потенциал се търси, а другият е с познат потенциал (наречен сравнителен електрод). С помощта на волтметър се измерва падът на напрежението (разликата в потенциалите) между двата електрода. При отворена верига (през системата не протича ток) тази разлика е максимална и се нарича *електродвижещо напрежение* (ЕДН). ЕДН е реална физична величина и като такава **има положителна стойност**.

Търсеният потенциал се определя от зависимостта

$$E_{ДН} = E_+ - E_- ,$$

където E_+ и E_- са потенциалите на положителния и отрицателния електрод в така конструирания гальваничен елемент.

Тъй като в *гальваничните елементи* положителният електрод се нарича *катод*, а отрицателният – *анод*, изразът за ЕДН може да бъде записан още във вида

$$E_{ДН} = E_{к} - E_{д}.$$

За да могат да бъдат сравнявани, стойностите на потенциалите на различните електроди (окислително-редукционни двойки) са измерени спрямо един и същи сравнителен електрод при еднакви условия, наречени *стандартни условия*. Стандартните условия включват: концентрация на йоните $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ и при наличие на газова фаза – налягане на газа $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ ($\approx 1 \text{ atm}$). Като сравнителен електрод е избран т.нар. *стандартен водороден електрод*, съответстващ на двойката $2\text{H}^+/\text{H}_2$. За тази двойка по международна конвенция е прието, че нейният потенциал при *стандартни условия* е нула, т.е. $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

В такъв случай ЕДН на един гальваничен елемент, съставен от водороден електрод и друг (чийто потенциал се търси), и двата при стандартни условия, по дефиниция е равно на стандартния потенциал E° на последния електрод. Така определените потенциали могат да бъдат положителни и отрицателни в зависимост от това дали изследваната двойка е по-силен или по-слаб редуктор от двойката $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Потенциалът приема знак, еднакъв със знака на полюса, който има електродът в гальваничния елемент (другият електрод е водородният), така че $E_{ДН} > 0$. Стандартният потенциал има точно определена стойност за всяка окислително-редукционна двойка.

Стандартните потенциали на някои окислително-редукционни двойки, определени по този начин при температура 25°C ($T = 298 \text{ K}$), са показани в табл.3. В тази таблица redox-двойките са подредени в посока на нарастване на потенциала, което отговаря на нарастване на окисли-

* За измерването е необходимо да се използва волтметър с високо входно съпротивление или цифров (дигитален) волтметър, тъй като той черпи пренебрежимо малък ток

телната и намаляване на редукционната активност. Тази таблица може да бъде използвана за:

- предвиждане на възможността за спонтанно (самопроизволно) протичане на окислително-редукционни реакции;
- изчисляване на ЕДН на галваничен елемент;
- предвиждане на реакциите върху електродите при електролиза.

Стандартният водороден електрод има сложна конструкция, което затруднява неговото широко използване в практиката. В лабораторни условия обикновено той се замества от друг сравнителен електрод. Често като такъв се използва т.нар. *каломелов електрод*, стандартният потенциал на който е $E^\circ = 0,24V$ спрямо стандартния водороден електрод.

За условия, различни от стандартните, равновесният потенциал на полуреакцията $\alpha O_x + n e \rightleftharpoons \beta Red$ зависи от концентрацията на йоните, температурата, и природата на двойката O_x/Red съгласно закона на Нернст (Nernst):

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta},$$

където: R – универсалната газова константа, $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$;
 T – абсолютната температура, $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$;
 F – константа на Фарадей (Faraday), $F \approx 96\,500 \text{ C/mol}$;
 n – брой електрони, обменен между O_x и Red ;
 a – активност (ефективна концентрация), която отчита взаи-

модействието на йоните помежду им и с молекулите на разтворителя. За разредени разтвори може да се приеме, че активността съвпада с концентрацията на йоните, т.е. $a_{Ox} \approx C_{Ox}$

След преработване на израза чрез заместване на натуралния логаритъм с десетичен и обединяване в един израз на константите R и F , както и на коефициента на превръщане на логаритмите ($2,3 \cdot \lg x = \ln x$), за температура $25^{\circ}C$ ($T = 298 \text{ K}$), се получава по-използваната форма на закона на Нернст:

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}^\alpha}{C_{Red}^\beta}$$

За *метални електроди* реакцията има вида $M^{n+} + n e \rightleftharpoons M$, а уравнението на Нернст е

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,059}{n} \lg C_{M^{n+}},$$

тъй като в случая $C_{Red} = C_M = 1 \text{ mol/L}$ (концентрацията на чистите метали се приема за единица).

Таблица 3.

Стандартни електродни потенциали (във водни разтвори) при 25°C

Уравнение на полуреакцията $Ox + ne \rightleftharpoons Red$		Стандартен потенциал $E^{\circ}(Ox/Red), V$
Нараства силата на окислителя ↓	$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na$	-2,71
	$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg$	-2,38
	$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	-1,66
	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	-0,76
	$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	-0,74
	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0,44
	$2H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^{-}$ (pH = 7)	-0,41
	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0,40
	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$	-0,23
	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$	-0,14
	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0,13
	$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0,04
	$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0,00
	$Sn^{4+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
	$Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$	0,16
	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,34
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightleftharpoons 4OH^{-}$ (pH = 14)	0,40
	$Cu^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,52
	$I_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2I^{-}$	0,54
	$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,80
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightleftharpoons 4OH^{-}$ (pH = 7)	0,82
	$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pd$	0,99
	$Pt^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pt$	1,20
	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$ (pH < 7)	1,23
	$Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1,36
$Au^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Au$	1,69	
$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01	

силни

редуктори

Нараства силата на редуктора

силни

окислители

За водородния електрод реакцията е $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$; уравнението на Нернст има вида

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Имайки предвид, че $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2)=0$ и $p\text{H} = -\lg C_{\text{H}^+}$, уравнението добива вида

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \lg C_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 p\text{H},$$

т.е. потенциалът на водородния електрод зависи от рН на средата.

Задача: Цинкова пластинка е потопена в разтвор на ZnSO_4 с концентрация 0,1 mol/L. Изчислете потенциала на този електрод.

Решение: Реакцията на цинковия електрод е $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$. В този случай уравнението на Нернст има вида

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

Замествайки в това уравнение стойността на стандартния потенциал E° (от таблицата) и дадената в условието концентрация на разтвора, получаваме:

$$\begin{aligned} E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -0,76 + 0,03 \cdot \lg(0,1) = -0,76 + 0,03 \cdot \lg 10^{-1} = -0,76 + 0,03 \cdot (-1) = \\ &= -0,76 - 0,03 = -0,79 \text{ V}, \end{aligned}$$

т.е. при концентрация на металните йони в разтвора 0,1 mol/L потенциалът на електрода е $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,79 \text{ V}$.

2. Неравновесен (корозионен) електроден потенциал

В случаите, когато металът е потопен в разтвор, който не съдържа йони на същия метал, равновесието $\text{Mn}^+ + \text{ne} \rightleftharpoons \text{M}$ не може да се установи. В този случай потенциалът, който се установява, се нарича неравновесен или корозионен потенциал $E_{\text{кор}}$. За него уравнението на Нернст не е валидно.

Лабораторно упражнение

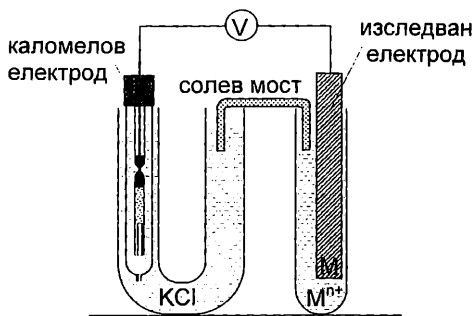
Електродни потенциали

Цел на упражнението: Запознаване на студентите с начина за измерване на електродните потенциали.

Опит 1. Определяне на равновесни електродни потенциали

Начин на работа: Определят се равновесните потенциали на електроди от Cu, Ni, Pb, Fe, Zn в 1M разтвори на техни соли.

* Обикновено при изчисления 0,059 се закръгля до 0,06



Фиг. 2. Схема на измерване на електродни потенциали

Определянето се свежда до измерване на ЕДН на галваничен елемент (ГЕ), в който единият полуелемент е изследваният електрод, а другият – сравнителен електрод с познат потенциал. В случая се използва *наситен каломелов електрод*. Връзката между електролитите на двата електрода се осъществява чрез *солев мост* (стъклена тръбичка, пълна с желиран електролит), който позволява преминаване на йони в двете

пространства и затваряне на електричната верига (фиг.2). Двата електрода се свързват с волтметъра по такъв начин, че измерваното чрез волтметъра ЕДН да има положителна стойност. В такъв случай електродът, свързан с отрицателния полюс на волтметъра, е отрицателен електрод в галваничния елемент, а този, свързан с положителния полюс – положителен електрод в галваничния елемент.

Търсеният потенциал се изчислява по формулата

$$E_{ДН} = E_{+} - E_{-} = E_{К} - E_{А}$$

Изчислените по този начин стойности на потенциалите се отнасят спрямо стандартен водороден електрод, което дава възможност те да бъдат сравнявани със стойностите от таблица 3.

Опитни резултати: Получените резултати се представят в следната таблица:

Електрод	(+) полюс на ГЕ	(-) полюс на ГЕ	ЕДН, V	$E_{равн.}$ на електрода, V
Пример: Zn Zn ²⁺	каломелов	цинков	1,050	-0,810

Изчисление: $1,050 = 0,240 - E_{-} \Rightarrow E_{-} = 0,240 - 1,050 = -0,810$ V

Изводи: Въз основа на получените резултати се правят изводи за редукционните свойства на разглежданите електроди.

Опит 2. Определяне на неравновесни (корозионни) електродни потенциали

Начин на работа: Определят се корозионните потенциали $E_{кор}$ на металите от Опит 1 в корозионна среда (разтвор на NaCl).

Начинът на работа е както при Опит 1. Определените потенциали са различни по природа от равновесните и могат да имат различни стойности от тези в Опит 1.

Опитни резултати: Получените резултати се представят в следната таблица:

Електрод	(+) полюс на ГЕ	(-) полюс на ГЕ	ЕДН, V	$E_{кор}$ на електрода, V

Изводи: Получените стойности за корозионните потенциали се сравняват със стойностите на равновесните потенциали от Опит1 за същите метали.

Опит 3. Влияние на концентрацията на разтвора върху равновесния потенциал

Начин на работа: В четири епруветки са поставени Zn пластинки в разтвори на $ZnSO_4$ с концентрация 1 M; 0,1 M; 0,01 M и 0,001 M.

Следвайки начина на работа в Опит 1, се определят потенциалите на тези електроди. Получените стойности за потенциала се сравняват с изчислените по уравнението на Нернст.

Опитни резултати: Получените резултати се представят в таблица и в графичен вид $E = f(\text{концентрацията})$.

Концентрация на Zn^{2+}	1 M	0,1 M	0,01 M	0,001 M
$E(Zn^{2+}/Zn), V$ – измерен				
$E(Zn^{2+}/Zn), V$ – изчислен				

Изводи: Направете извод за влиянието на концентрацията върху стойността на потенциала.

Въпроси за самоконтрол:

1. Кои реакции са окислително-редукционни?
2. Кой процес се нарича окисление и кой – редукция?
3. Кои вещества се наричат окислителни и кои – редуктори?
4. Използвайки уравнението на Нернст, определете как ще се изменя потенциалът на електрода, ако концентрацията на йоните нарасне.
5. Кои са факторите, от които зависи електродният потенциал?
6. Изчислете потенциала на двойката Cu^{2+}/Cu при концентрация на медните йони 0,01 mol/L.

НЯКОИ ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛИТЕ

Спонтанно протичане на окислително-редукционните реакции

Термодинамичен критерий за спонтанно (самопроизволно, без външно въздействие) протичаща химична реакция е знакът на изменението на енергията на Гибс (ΔG). Термодинамично възможен, т.е. спонтанно протичащ процес е този, за който $\Delta G < 0$. В случай, че $\Delta G = 0$, системата е в термодинамично равновесие, а при $\Delta G > 0$ процесът е термодинамично невъзможен.

В случай на галванични елементи (респективно окислително-редукционни процеси), изразът за ΔG има вида

$$\Delta G = -nFE,$$

където в случая E е ЕДН на галваничния елемент или реакцията.

От условието за спонтанно протичане на процеса $\Delta G = -nFE < 0$ следва, че ЕДН трябва да бъде положителна величина, откъдето

$$E_{ДН} = E_{К} - E_{А} > 0.$$

Следователно условието за спонтанно протичане на един окислително-редукционен процес е

$$E_{К} > E_{А} \text{ или } E_{Ox} > E_{Red}$$

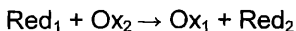
Това правило може да бъде приложено за предвиждане на възможността за спонтанно протичане на окислително-редукционната реакция, използвайки таблицата на стандартните електродни потенциали (табл. 3).

Както вече беше показано, във всяка спонтанно протичаща окислително-редукционна реакция участват две окислително-редукционни двойки, като реакцията се осъществява между редуктора на едната и окислителя на другата двойка.

Най-общо, единствената възможна реакция между две окислително-редукционни двойки е тази между окислителя от двойката с по-положителен потенциал и редуктора от двойката с по-отрицателен потенциал.

По-просто казано, една окислително-редукционна реакция е възможна, ако потенциалът на редуктора е по-отрицателен от потенциала на окислителя.

Пример: Реакцията между двойките Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 :



е възможно да протече само ако $E^\circ(Ox_1/Red_1) < E^\circ(Ox_2/Red_2)$.

Пример: Реакцията между двойките Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76 V$) и Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34 V$) има две възможности за протичане:

- $Zn (Red_1) + Cu^{2+} (Ox_2) \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ и
- $Cu (Red_1) + Zn^{2+} (Ox_2) \rightarrow Zn + Cu^{2+}$

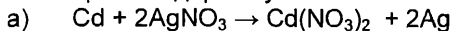
В реакция (а) условието $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) < E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ е изпълнено, т.е. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, и следователно реакцията е възможна; в реакция (б) редутор е Cu, за нея $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$, т.е. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, и следователно тази реакция не е възможно да протече.

Някои химични свойства на металите

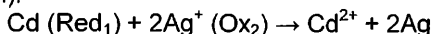
Разгледаното правило може да се приложи към някои свойства на металите, като например:

1) *Взаимодействие на металите с разтвори на соли*

Пример: Възможно ли е посочените реакции да се извършват спонтанно при стандартни условия?

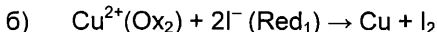


Тук реакцията се свежда до взаимодействие между Cd (редуктор) и Ag^+ (окислител):



$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$$

Условието $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) < E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ в случая има вида $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$; то е изпълнено и следователно реакцията е възможна.



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}; E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54\text{V}$$

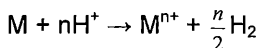
В този случай условието $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) < E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ **не е** изпълнено, тъй като $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, и следователно реакцията **не е** възможна.

2) *Взаимодействие на металите с киселини*

Съществуват два вида киселини – с неокислително (напр. HCl, разредена H_2SO_4) и с окислително действие (HNO_3 , концентрирана H_2SO_4 при загряване).

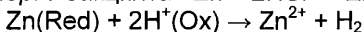
Съгласно теорията на електролитната дисоциация киселините са вещества, които във воден разтвор се дисоциират на водородни катиони (H^+) и киселинен анион.

При взаимодействие на *активните метали* (с потенциал, отрицателен от този на водорода – т.е. редутори спрямо водорода) с неокислително действащи киселини (в повечето случаи разредени разтвори) *водородният йон H^+ действа като окислител*. При това взаимодействие водородът се отделя под формата на газ, а металът образува сол на киселината. В общия случай реакцията има вида



и е възможна, ако $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) < E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2)$.

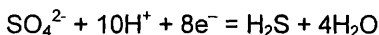
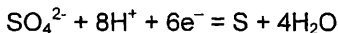
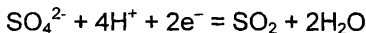
Пример: Реакцията $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ се свежда до



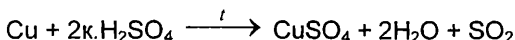
Реакцията е възможна, защото $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ е по-малък от този на водорода $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

Всички метали, чиито стандартни окислително-редукционни потенциали са по-отрицателни от този на водорода, взаимодействат с неокислително действащи киселини, като се образуват сол на метала и газообразен водород. Металите с потенциал, по-положителен от водородния, не могат да взаимодействат с такива киселини по тази реакция.

Сярната киселина проявява окислителни свойства в концентриран разтвор (при загряване) за сметка на сярата в степен на окисление +6 по една от следните реакции:

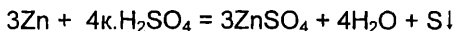


Взаимодействието на концентрирана H_2SO_4 със *слабоактивни метали* (с потенциал, по-положителен от този на водорода) води до образуване на серен диоксид:



Металите с потенциали, по-положителни от този на водорода, могат да се разтварят само в окислително действащи киселини.

Активните метали редуцират концентрираната сярна киселина до сярна или сероводород:



Лабораторно упражнение Някои химични свойства на металите

Цел на упражнението: Да се изучат някои химични свойства на металите

Опит 1. Взаимодействие на металите с разтвори на соли.

Начин на работа: В гнездата на порцеланова плочка се капват поотделно по няколко капки от разтвори на ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuSO_4 , AgNO_3 и PdCl_2 и в тях се поставя по една гранула Zn. След 5 +10 минути се отчита в кои случаи се извършва реакция. Опитът се повтаря по същия начин, като вместо Zn се поставят последователно парченца Pb, Fe и Cu.

Опитни резултати: Наблюдава се в кои случаи протича реакция и се попълва приложената таблица, като се написват уравненията на реакциите.

Разтвор Метал	ZnSO ₄	Pb(CH ₃ COO) ₂	CuSO ₄	AgNO ₃	PdCl ₂
Zn					
Pb					
Cu					
Fe					

Изводи: Наблюдаваните резултати се обясняват с помощта на стандартните окислително-редукционни потенциали.

Опит 2. Взаимодействие на металите с неокислително действащи киселини.

Начин на работа: В пет епруветки се наливат по 3 + 5 mL разредена (15÷20%) H₂SO₄ и в тях се поставят поотделно пластинки от Zn, Al, Cu, Fe и Mg (прах). В продължение на няколко минути се наблюдава дали се извършва реакция. Ако е необходимо, за по-бързо протичане на реакциите епруветките може да се нагреят.

Опитни резултати: Резултатите се нанасят в следната таблица:

Метал	Външна проява на реакцията	Уравнение на реакцията	Обяснение на резултата
Mg			
Al			
Zn			
Fe			
Cu			

Изводи: Получените резултати се обясняват със стойностите на потенциалите на металите и на водорода.

Опит 3. Взаимодействие на металите с окислително действащи киселини

Начин на работа: В епруветка с концентрирана H₂SO₄ (3 ÷ 4 mL) се потапя медна пластинка. Внимателно се нагрева на спиртна лампа и се наблюдава реакцията.

Опитни резултати: Попълва се следната таблица:

Уравнения на реакцията	Външна проява на реакцията	Обяснение на резултата

Изводи: Външната проява на реакцията се обяснява с етапите, през които тя преминава.

Опит 4. Взаимодействие на някои метали с основи

Някои метали (напр. Zn, Al, Sn, Pb) могат да взаимодействат не само с киселини, но и с основи. Тези метали се наричат **амфотерни**.

Начин на работа: В две епруветки се поставят по 3 + 4 mL 15%NaOH и в тях се потапят поотделно пластинки от Zn и от Al. Ако е необходимо, епруветките се нагреват.

Опитни резултати: Уравненията на наблюдаваните реакции се представят в следната таблица:

Метал	Уравнение на реакцията	Външна проява на реакцията
Zn	$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$	
Al	$2Al + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$	

Опит 5. Определяне на мед и никел в сплави чрез качествен анализ

Начин на работа: В едното от две парчета сплави се съдържа мед, а в другото – никел. За да се докаже наличието на тези метали в сплавите, се следва процедурата:

Повърхността на двете сплави се почиства с шкурка. На почистените места се поставят 1+2 капки HNO₃, а след минута се добавят няколко капки NH₄OH. На единия образец се наблюдава тъмносино оцветяване. На другия образец се добавят няколко капки индикатор за Ni²⁺ (диметилглиоксим).

Опитни резултати: Появата на тъмносино оцветяване е доказателство за наличие на мед в сплавта. Появата на червено оцветяване е доказателство за наличието на никел в сплавта.

Въпроси за самоконтрол:

Използвайки стандартните потенциали, определете кои реакции са възможни и довършете уравненията. Обосновайте отговорите си.

- Zn + SnCl₂ →
- Ag + KCl →
- Pd + H₂SO₄ →
- Mg + HCl →

ЕЛЕКТРОЛИЗА. ХИМИЧНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ТОК

Извършването на всяка окислително-редукционна реакция е съпроводено с преминаване на електрони от редуктора към окислителя. При обикновени условия реакцията протича по химичен механизъм, т.е. електронният преход се осъществява при непосредствения контакт между реагиращите вещества, и енергията на химичната реакция се превръща в топлина. Процесите на окисление и редукция могат да бъдат и пространствено разделени, като електроните преминават от редуктора към окислителя по метален проводник. В този случай се казва, че реакцията протича по електрохимичен механизъм в *електрохимична верига* (фиг. 3, 4, 5). Електрохимичната верига представлява два електрода, поставени в контакт помежду си, върху чиито повърхности се извършва обменът на електрони.

В зависимост от извършващите се върху електродите полу-реакции, те се наричат анод и катод.

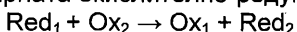
Анод се нарича електродът, върху който се извършва окислението. На него редукторът с най-отрицателен потенциал отдава електрони, които по външната електрична верига се насочват към катода.



Катод е електродът, върху който се извършва редукцията. На него електроните, идващи от анода, се приемат от окислителя с най-положителен потенциал.



Сумарната окислително-редукционна реакция



се извършва при *работа на електрохимичната верига*, т.е. когато през нея протича ток. В този случай електродните потенциали се отместват от равновесните си стойности, и то толкова повече, колкото по-силен е протичащият през веригата електричен ток. Това явление се нарича *поляризация*, а протичащият през веригата ток е пропорционален на скоростта на протичане на реакцията.

Галваничен елемент

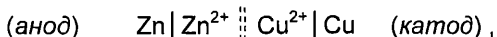
Електрохимична верига, която произвежда електрична енергия за сметка на извършващи се в нея спонтанни окислително-редукционни реакции, се нарича **галваничен елемент**.

Свойствата на галваничните елементи могат да бъдат илюстрирани чрез елемента на Даниел-Якоби*. Той се състои от два електрода (фиг.3): цинков $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ (цинкова пластина, потопена в разтвор на ZnSO_4) и меден $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ (медна пластина, потопена в

* В западната литература се използва названието елемент на Даниел

разтвор на CuSO_4), свързани в електрохимична верига с помощта на солев мост.

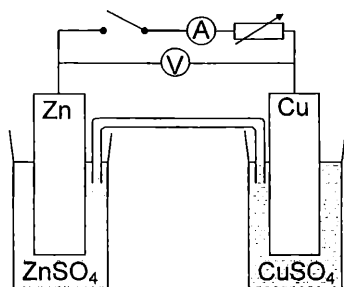
Схематично елементът на Даниел-Якоби се записва по следния начин:



където вертикалната черта означава граница между две фази, а \parallel – граница между две течни фази.

При **отворена верига** (фиг.3–а), когато през системата не протича ток, върху двата електрода се установяват равновесни потенциали, а потенциалната разлика между тях е максимална и се нарича електродвижещо напрежение (ЕДН). Потенциалът на цинковия електрод е значително по-отрицателен от този на медния, поради което той е отрицателният полюс на галваничния елемент и играе роля на анод, а медта е положителният полюс.

а) При отворена верига
(през веригата не протича ток)

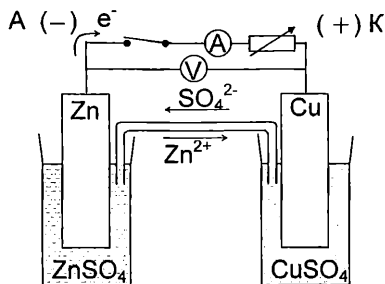


Равновесни потенциали:

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$\text{ЕДН}^\circ = 1,1 \text{ V}$$

б) При затворена верига
(при протичане на ток)



Потенциалната разлика U
намалява ($U < \text{ЕДН}$)

Фиг. 3. Схематично представяне на елемента на Даниел-Якоби

Стойността на ЕДН зависи от концентрацията на двата електролита. ЕДН на елемента на Даниел-Якоби се изчислява по следния начин:

$$\text{ЕДН} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Равновесните потенциали се изчисляват по уравнението на Нернст:

$$E(\text{M}^{n+}/\text{M}) = E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{M}^{n+}}$$

За медния електрод ($\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$): $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$

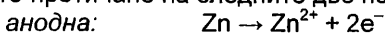
при стандартни условия: $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

За цинковия електрод ($\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$): $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$

при стандартни условия: $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

$$\begin{aligned} E_{\text{ДН}} &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - \left(E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} \right) = \\ &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \end{aligned}$$

При **затворена верига** (фиг.3–б), когато двата електрода са свързани с външен проводник, през електрохимичната верига протича ток в резултат на насочено движение на електроните по проводника от цинковия електрод към медния. Електричният ток е резултат от спонтанното протичане на следните две полуреакции:



Следователно външната верига осигурява извършването на сумарната окислително-редукционна реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, чиято химична енергия се превръща в електричен ток.

Електролиза

Електролизата е окислително-редукционен процес, който се извършва в електрохимична верига под действие на външен електричен ток. Електрохимичните вериги, които по този начин преобразуват електричната енергия в химична, се наричат **електролизни клетки** или електролизьори.

Процесът върху съответния електрод зависи от стойностите на електродните потенциали на присъстващите в електрохимичната верига (електролит и електроди) вещества, способни да приемат или отдават електрони. От няколко възможни реакции ще протече тази, за чието извършване се изразходва най-малко количество енергия. Това означава, че на катода, К(-), ще приема електрони окислителят (катиони или молекули от електролита) с най-положителния потенциал, а на анода, А(+), електроните ще се отдават от най-добрия редуктор, т.е. този с най-отрицателен потенциал (металът, изграждащ анода, аниони или молекули от електролита).

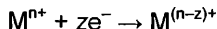
Електролизата може да се извърши с *разтворими* и с *неразтворими (инертни) аноди*. Като неразтворими аноди най-често се използват платина, олово, неръждаема стомана и др., които не се

окисляват по време на процеса. При работа с неразтворими аноди се налага непрекъснато обновяване на електролита или провеждане на периодичен контрол и коригиране на състава му.

В практиката най-често използваните електролити са водни разтвори, поради което е възможно и самата вода да участва в електродните реакции под формата на йони или недисоциирани молекули в зависимост от рН на средата.

Катодът, К(-), при електролиза е свързан с минуса на външния източник на ток и следователно е отрицателен полюс на електрохимичната верига. На катода са възможни следните реакции:

- редуциране на метални йони до метал или до йони с по-ниска степен на окисление:



- отделяне на водород

Равновесният потенциал на отделяне на водород зависи от рН на средата по зависимостта

$$E(2H^{+}/H_2) = -0,059pH.$$

Така при рН = 0

$$E^{\circ}(2H^{+}/H_2) = 0 \text{ V,}$$

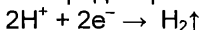
при рН = 7

$$E(2H^{+}/H_2) = -0,41 \text{ V,}$$

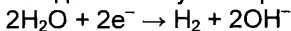
при рН = 14

$$E(2H^{+}/H_2) = -0,83 \text{ V.}$$

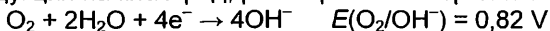
В кисели среди протича реакцията



Тъй като в неутрални и алкални среди концентрацията на водородните йони H^{+} е много ниска, на катода се отделя водород от редукция на водни молекули по реакцията



- редукция на кислород, разтворен в електролита от въздуха:



Когато в електролита присъстват йони на метал с потенциал, положителен от потенциала на отделяне на водород, на катода ще се редуцират металните йони (Cu^{2+} , Ag^{+} , Au^{+}) до метал. Ако потенциалът на метала е близък до този на отделяне на водород (напр. за металите Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), на катода обикновено става съвместно отделяне на метал и водород. Метали със силно отрицателен потенциал (Al, Ca, Na) е невъзможно да бъдат получени чрез електролиза на водни разтвори.

Анодът, А(+), при електролиза е свързан с плюса на външния източник на ток и следователно е положителен полюс на електрохимичната верига. На анода са възможни три различни процеса в зависимост от това дали електролизата се провежда с разтворими или с неразтворими (инертни) аноди:

- окисление на аниона на солта;
- при разтворими аноди е възможно разтваряне на метала на самия анод по реакцията $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$, ако потенциалът на метала е по-отрицателен от този на кислорода;

- отделяне на кислород

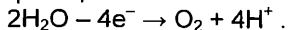
Равновесният потенциал на отделяне на кислород зависи от рН на средата по зависимостта

$$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

Така при рН = 0	$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 1,23 \text{ V},$
при рН = 7	$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,82 \text{ V},$
при рН = 14	$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}.$

В алкални среди отделянето на кислород се извършва по реакцията
 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

В неутрални и кисели среди концентрацията на хидроксидните йони OH^- е много ниска, поради което отделянето на кислород се извършва основно по реакцията

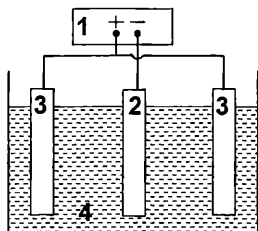


Процесът електролиза протича само когато върху електрохимичната верига е приложено достатъчно високо напрежение (повисоко от ЕДН), необходимо за преодоляване на поляризацията и на пада на напрежението в електролита.

Приложение на електролизата. Галванични метални покрития

Електролизата има широко приложение. Единствено чрез нея се получават метали със силно отрицателен потенциал (като Na, K, Al и др.) от стопилка на техни съединения. Електролизата се използва и за получаване на метали с висока чистота (електрорафиниране), метални прахове, тънки метални слоеве (метал, сплави или композити), анодно измеряване и т.н.

Един от методите за получаване на метални покрития е чрез електролиза от водни разтвори, съдържащи йони на отлагания метал. Процесът протича в електрохимична верига (галванична вана), съдържаща два анода, поставени успоредно на катода, към който се свързва образецът за метализиране (фиг. 4).



Фиг. 4. Схематично представяне на галванична вана за отлагане на метално покритие

- 1 – източник на постоянен ток ;
- 2 – обект за метализиране - катод;
- 3 – аноди ;
- 4 – електролит.

Получаването на електрохимични метални покрития може да стане с разтворими (Ni, Cu, Zn) или неразтворими (Cr) аноди. Всеки електролит има определен състав и концентрация на компонентите,

работна температура, катодна плътност на тока j_k , A/dm^2 , и притежава определена разсейвателна способност.

За получаване на качествено покритие е необходимо точно регулиране на скоростта на отлагане на метал, а тя се определя от плътността на тока j .

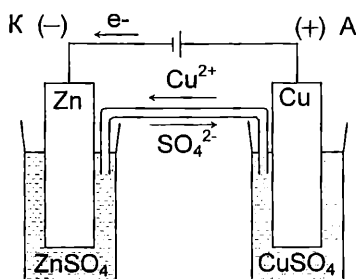
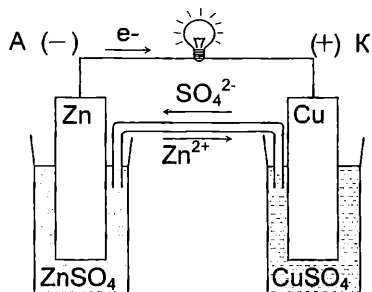
$$j = \frac{I}{S}, \quad \text{където } I \text{ е големина на електричния ток, A, а } S - \text{повърхност за метализиране, } dm^2.$$

За отлагане на качествено покритие е от значение и разсейвателната способност на електролита, особено за детайли със сложен профил. *Разсейвателната способност* представлява способността на електролита да отлага равномерно по дебелина покритие върху силно профилирана повърхност.

Сравнение между галваничен елемент и електролизатор

а) Галваничен елемент

б) Електролизна клетка



Фиг. 5. Схематично представяне на разликата между галваничен елемент и електролизна клетка.

Галваничният елемент е генератор на ток (фиг.5-а). При работата му протичат спонтанни реакции, чиято химична енергия се преобразува в електрична.

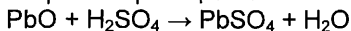
Електролизната клетка е консуматор на електрична енергия (фиг.5-б). Електролизните реакции не могат да протекат спонтанно, а само под действие на външна електрична енергия.

Химични източници на ток

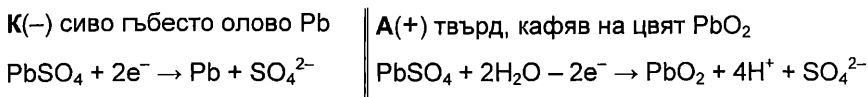
В зависимост от обратимостта на електродните реакции химичните източници на ток се делят на първични (галванични и горивни елементи) и вторични (акумулатори).

В **първичните източници на ток** електродните реакции са необратими, поради което тези източници на ток не се зареждат и се използват еднократно.

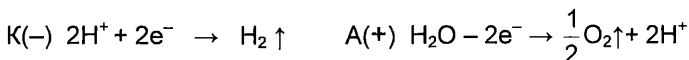
Акумулаторите са електрохимични вериги, в които електродните реакции са обратими. Това позволява те да работят последователно като източници на електричен ток при разреждане (спонтанно протичане на токообразуващата реакция) и като електролизна клетка при зареждане с външен източник на ток. Като пример може да се разгледа оловният акумулатор. Той е съставен от електроди – оловни решетки, отворите на които са запълнени с активна маса, която съдържа оловен оксид, прахообразно олово, сулфати, сажди, силикагел и др. Като електролит се използва 27÷38% H₂SO₄. При контакт на активната маса с електролита протича реакцията



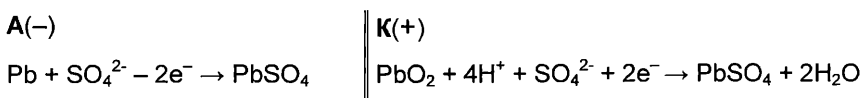
При зареждане акумулаторът работи като електролизьор. Върху електродите се получават активните вещества по реакциите:



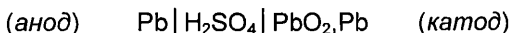
При презареждане на акумулатора се наблюдава т.нар. “кипене” – нежелан процес, при който върху електродите се отделят газовете H₂ и O₂ от електролизно разлагане на водата. Поради тази причина се налага периодично доливане в акумулатора на дестилирана вода за поддържане на необходимата концентрация и ниво на електролита.



При разреждане (работа на акумулатора като химичен източник на ток) и върху двата електрода се образува PbSO₄, а електролитът H₂SO₄ се разрежда:



Схемата на оловния акумулатор при работата му като източник на ток е



Лабораторно упражнение

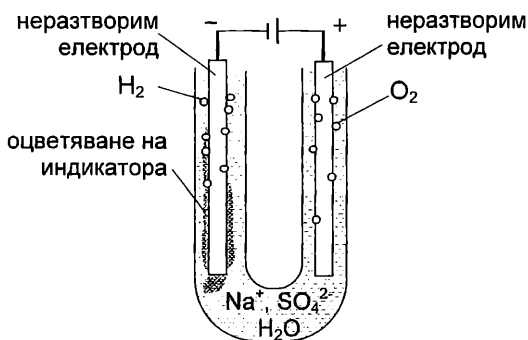
Електролиза. Химични източници на ток

Цел на упражнението: Запознаване с основните процеси, протичащи в електрохимичните вериги под действие на външен източник на ток и при работата им като химични източници на ток.

I. Електролиза с неразтворими и разтворими аноди

Опит 1. Електролиза на воден разтвор на натриев сулфат

Начин на работа: Електролизата се провежда в U-видна тръба, в чиито колена се налива воден разтвор, съдържащ 1 mol/L Na_2SO_4 (pH=7) и

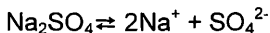


индикатор фенолфталеин. Индикаторът показва характера на средата чрез смяна на цвета си. В неутрална и кисела среда е безцветен, а в алкална – розово-червен. Във всяко коляно се потапя по един неразтворим електрод (фиг.6). Изводите им се свързват с източник на постоянен електричен ток. След 10 минути се наблюдават и описват настъпилите изменения в електролита и върху повърхността

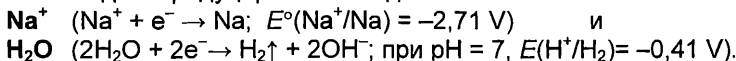
Фиг. 6. Електролиза на воден разтвор на Na_2SO_4

на електродите.

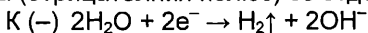
Опитни резултати: Натриевият сулфат (Na_2SO_4) е електролит и при разтварянето във вода дисоциира по уравнението



Катодна полуреакция: Водният разтвор на Na_2SO_4 съдържа две частици, способни да се редуцират на катода:

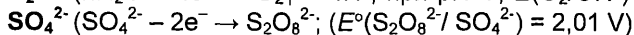
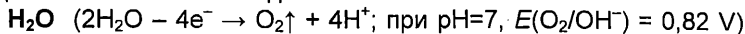


Водните молекули по-лесно приемат електрони в сравнение с Na^+ , тъй като имат значително по-положителен потенциал ($-0,41 \text{ V} > -2,71 \text{ V}$) и на катода (отрицателния полюс) се отделя H_2 :

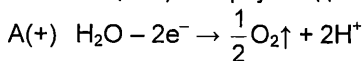


В електролита около катода концентрацията на OH^- расте и средата променя характера си от неутрален към основен – разтворът придобива розово-червен цвят.

Анодна полуреакция: Водният разтвор на Na_2SO_4 съдържа две частици, способни да се окисляват на анода:

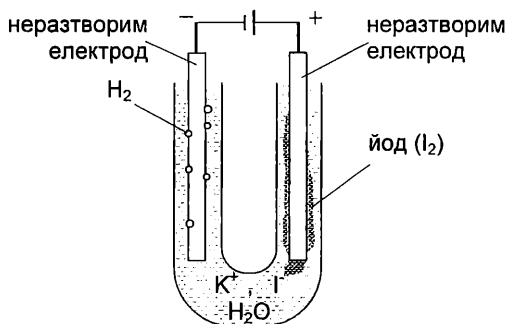


При сравняване на стойностите на електродните потенциали се вижда, че водните молекули по-лесно отдават електрони (при по-отрицателен потенциал) и върху анода се отделя O_2 .



Опит 2. Електролиза на воден разтвор на калиев йодид

Начин на работа: В U- видна тръба се налива воден разтвор, съдържащ 1 mol/L KI (pH=7) с добавен фенолфталейн. Във всяко коляно се потапя по един инертен електрод. Изводите им се свързват с източник на постоянен електричен ток (фиг.7). След 10 минути се наблюдават и описват настъпилите изменения в цвета на електролита и върху повърхността на електродите (отделяне на мехурчета газ). След изключване на електролизната клетка, в електролита около анода се капват 3+4 капки разтвор на скорбяля (нишесте).



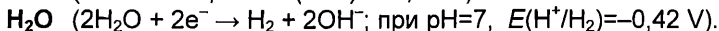
Фиг. 7. Електролиза на воден разтвор на KI

Опитни резултати:

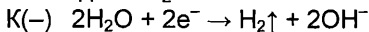
Калиевият йодид (KI) при разтварянето си във вода дисоциира по уравнението



Катодна полуреакция: Водният разтвор на KI съдържа две частици, способни да се редуцират на катода:

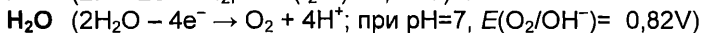
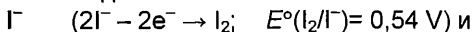


Водните молекули по-лесно приемат електрони в сравнение с K^+ , тъй като имат значително по-положителен потенциал ($-0,42 \text{ V} > -2,93 \text{ V}$), и на катода се отделя H_2 :

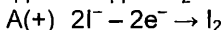


В електролита около катода концентрацията на OH^- расте и средата променя характера си от неутрален към основен (фенолфталейнът променя цвета си – разтворът порозовява).

Анодна полуреакция: Водният разтвор на KI съдържа две основни частици, способни да се окисляват:



Йодидните йони по-лесно отдават електрони поради отрицателния си потенциал в сравнение с този на водата ($0,54 \text{ V} < 0,82 \text{ V}$) и върху анода се отделя I_2 :



В резултат на отделения йод разтворът около анода се оцветява в жълто-кафяво. След добавяне на скорбяла се получава тъмносиньо до виолетово оцветяване (качествена реакция за доказване на йод).

Извод: Направете извод за възможността да се получи метал със силно отрицателен потенциал (например Na или K) чрез електролиза на водни разтвори, съдържащи йони на този метал.

Опит 3. Електрохимично никелиране и помедняване

Начин на работа: Стоманена пластинка се обработва по следния начин:

1) Механично почистване с фина шкурка за отстраняване на механични отложения и корозионни продукти.

Следва измиване с течаща вода.

2) Електрохимично обезмасляване в алкален разтвор за 5 минути при $j = 5 \text{ A/dm}^2$.

Следва измиване с течаща вода.

3) Байцване на стоманената повърхност за 30 s в 20% сярна или солна киселина.

Следва измиване с течаща вода.

4) Електрохимично отлагане на Ni във ваната за електрохимично никелиране (фиг.4) – на катодната щанга, за 7÷10 min.

Състав на електролита за никелиране:

Никелов сулфат, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300 g/L
Натриев хлорид, NaCl	10÷15 g/L
Борна киселина, H_3BO_3	25÷30 g/L
Блясъкообразувател (захарин и др.)	0,05÷2,5 g/L
pH	4,5÷5,5
Температура на разтвора	20°C
Катодна плътност на тока (j_k)	0,8÷2 A/dm ²

В състава на електролита за никелиране присъстват Ni^{2+} , Cl^- (последният йон играе ролята на депасиватор на никеловите аноди), SO_4^{2-} и други йони (pH = 4,5 ÷ 5,5). За аноди се използват никелови пластини.

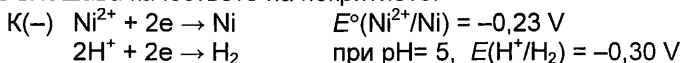
Никелираната повърхност се измива обилно с течаща вода и може да бъде помеднена електрохимично.

5) Електрохимично отлагане на Cu в електролит със следния състав и режим на работа:

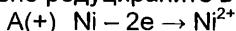
Меден сулфат, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250 g/L
Сярна киселина, H_2SO_4 (отн.пл. 1,84)	50 g/L
Блясъкообразувател Б-72-11*	4+5 mL/L
Температура на разтвора	20°C
Катодна плътност на тока (j_k)	1,8 A/dm ²
Времетраене	7+10 min

Помеднената пластинка се измива обилно с течаща вода и може да бъде никелирана повторно за кратко време.

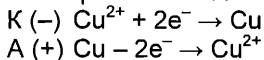
Опитни резултати: Върху катодната повърхност (стоманената пластина) протичат едновременно два редуционни процеса, от които първият е с предимство, а вторият (отделяне на водород) е нежелан, тъй като се влошава качеството на покритието.



Анодният процес при електролизата е електрохимично разтваряне на анода, при което получените никелови йони компенсират количествено редуцираните върху катода йони –



При електрохимичното помедняване анодният и катодният процес са:



II. Химични източници на ток

Опит 4. Галваничен елемент на Даниел-Якоби

Начин на работа: В чаша от 50 mL се налива разтвор на CuSO_4 с концентрация 1 mol/L и в него се потапя предварително почистена медна пластинка. В друга чашка от 50 mL се налива разтвор на ZnSO_4 с концентрация 0,001 mol/L и в него се потапя предварително почистена цинкова пластинка. Двата разтвора се съединяват с помощта на солев мост (фиг.3–а). Чрез на волтметър се измерва ЕДН на така конструирания галваничен елемент на Даниел-Якоби и стойността се записва. Във веригата се свързва външен консуматор на електрична енергия и се отчитат показанията на волтметра (U) (фиг.3–б).

Опитни резултати: Записват се схемата на елемента на Даниел-Якоби, общата токообразуваща реакция и електродните полуреакции при работа на галваничния елемент.

* Б-72-11 се произвежда в БАН

Изчислява се стандартното ЕДН° и ЕДН на галваничния елемент на Даниел-Якоби за концентрации на електролитите, съответстващи на опита (1 mol/L CuSO₄ и 10⁻³ mol/L ZnSO₄):

$$\text{ЕДН}^\circ = \dots\dots\dots \text{V} \qquad \text{ЕДН}_{\text{изчислено}} = \dots\dots\dots \text{V}$$

Записва се опитно измереното ЕДН на конструирания галваничен елемент на Даниел-Якоби и се сравнява с теоретично изчисленото:

$$\text{ЕДН}_{\text{опитно}} = \dots\dots\dots \text{V}$$

Записва се стойността на напрежението (*U*) между електродите при работа на галваничния елемент на Даниел-Якоби и се сравнява с ЕДН_{опитно}:

$$U = \dots\dots\dots \text{V}$$

Изводи:

- 1) Като се сравни теоретично изчислената стойност на ЕДН на галваничния елемент на Даниел-Якоби при стандартни условия и тази, изчислена за условията на експеримента, да се направи извод за влиянието на концентрацията на електролита при анода върху стойността на ЕДН. Да се коментира степента на съвпадение на теоретично изчислената и експериментално получената стойност на ЕДН.
- 2) Да се направи извод за изменението на напрежението между електродите на галваничния елемент при отворена верига (ЕДН) и при работа (*U*). Да се обясни на кое явление се дължи промяната на напрежението.

Опит 5. Електролитно окисление на олово. Оловен акумулатор

Начин на работа: Двата електрода на модела на оловен акумулатор се поставят в стъклена чаша, пълна със сярна киселина (25% H₂SO₄). Електродите се свързват към източника на постоянен ток. След две минути (или при отделяне на газове от електродните повърхности) веригата се изключва. Върху отрицателния електрод се наблюдава сив цвят, а на положителния – кафяв. С помощта на волтметър се измерва ЕДН на така заредения акумулатор и стойността се записва.

Опитни резултати: Като резултати се записват електродните полуреакции в таблица:

	Полуреакции	
	Положителен електрод	Отрицателен електрод
Зареждане (електролиза)		
Разреждане (галваничен елемент)		

$$\text{ЕДН}_{\text{опитно}} = \dots\dots\dots \text{V}$$

Въпроси за самоконтрол:

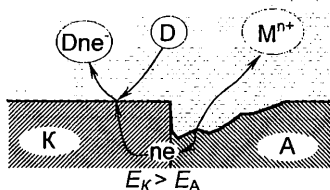
1. Възможно ли е да се получи алуминий (Al) от воден разтвор на $Al_2(SO_4)_3$ чрез електролиза с неразтворими аноди? Обосновайте отговора си, като напишете електродните реакции.
2. Кои са основните компоненти в сулфатните електролити за никелиране и помедняване?
3. С какви електроди се работи при никелиране и помедняване?
4. Кои са основните процеси (катоден и аноден) при никелиране с разтворими аноди?
5. Какво представлява катодната плътност на тока?
6. Какво се разбира под разсейвателна способност на един електролит?
7. Как ще се измени ЕДН на елемента на Даниел-Якоби при повишаване на концентрацията на Zn^{2+} в електролита на цинковия електрод? А при добавяне на меден сулфат ($CuSO_4$) към медния електрод?
8. За галваничен елемент със схема:
 $Fe | Fe^{2+}(1 \text{ mol/L}) || Pb^{2+}(1 \text{ mol/L}) | Pb$
 - напишете електродните потенциали;
 - определете полярността на електродите;
 - изчислете ЕДН на елемента;
 - напишете сумарната токообразуваща реакция и електродните полуреакции.

Корозията е спонтанен процес на разрушаване на металите в резултат на физикохимичното им взаимодействие със заобикалящата ги среда. В зависимост от механизма на протичане на окислително-редукционната корозионна реакция корозията се разделя на химична и електрохимична.

Химичната корозия се извършва само в сухи газови среди (обикновено при високи температури) или в среди на неелектролити (смазочни материали, нефтопродукти). **Електрохимичната корозия** се

извършва във всички случаи, в които металът контактува с електролит – атмосфера, почва, природни или индустриални води и водни разтвори и др. Общият окислително-редукционен корозионен процес при електрохимичната корозия се разделя на два едновременно протичащи, но пространствено разделени процеса (фиг. 8):

електролит



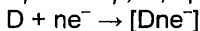
Фиг. 8. Схематично представяне на работата на корозионен галваничен елемент

метал (проява на корозионното поражение). При протичане на анодния процес в метала остават еквивалентен брой електрони и повърхността се поляризира.



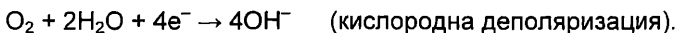
който е свързан винаги със загуба на

- **катоден процес**, при който излишните електрони се приемат от окислително действащ агент от корозионната среда, наречен **деполяризатор**, D, при което поляризацията намалява.



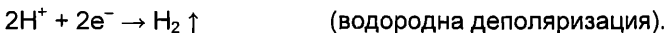
Видът на деполаризатора зависи от конкретната корозионна среда. Най-често срещаните в природата и индустриалната практика деполаризатори са разтвореният в електролита кислород (O_2) от въздуха и водородните йони (H^+).

В неутрални и алкални среди ($pH \geq 7$) (атмосфера, почва, морска вода и т.н.) най-вероятната катодна деполаризираща реакция е



С кислородна деполаризация могат да кородират металите, чийто потенциал е по-отрицателен от този на кислорода. За златото и някои други благородни метали това условие не е изпълнено, поради което те се срещат в природата и в самородно метално състояние.

В кисели среди ($pH < 7$) основната деполаризираща реакция е



С водородна деполяризация кородират всички метали, чийто потенциал е по-отрицателен от този на водорода.

Тъй като при електрохимичната корозия в процеса на обмен между метала и разтвора участват не само йоните на дадения метал, но и други частици (йони, молекули или атоми), върху кородиращата повърхност се установява *корозионен (неравновесен) потенциал*, чиято стойност зависи от:

- вътрешни фактори (свързани със самия метал) – природа на метала, структура, състояние на повърхността, наличие на оксидни слоеве, продукти на корозия, адсорбирани йони, механични напрежения и деформация.
- външни фактори, свързани с електролита и физичните условия – природа, концентрация и температура на средата, скорост на движение, налягане на разтвора и др.

Отделните фактори могат да променят потенциала на даден метал от няколко миливолта до няколко волта.

На повърхността на реалните метали и сплави обикновено съществуват значителен брой различаващи се по химични или физични свойства участъци с различни потенциали, върху които се съсредоточават съответно анодният и катодният процес. По този начин електрохимичната корозия е аналогична с работата на галваничен елемент, при който отрицателният електрод (анод) се разтваря, а на положителния електрод се извършва редукция на вещество от корозионната среда. Ето защо електрохимичната корозия се разглежда като резултат от работа на **корозионни галванични елементи**.

Размерът и локализацията на анодните и катодните участъци определя характера на корозионните поражения. Когато нееднородността на металната повърхност засяга отделни атоми или атомни групи, анодните и катодните участъци не са устойчиви във времето, извършва се непрекъсната промяна в местоположението им върху металната повърхност, поради което разрушението е относително равномерно. При формиране на постоянни във времето аноди работата на микро- и макрокорозионни елементи води до силно изразена локална корозия. Причини за формиране на стабилно работещи *микророзизионни елементи* са нееднородна структура, граници на зърна, пори в защитните слоеве на металите и др. *Макрокорозионните галванични елементи* възникват най-често при контакт на два различни метала (контактна корозия), при нееднородност на външните условия и др.

При електрохимичната корозия крайният продукт от разтварянето на метала обикновено преминава в корозионната среда. В някои случаи, когато се образува малко разтворимо химично съединение, то остава на повърхността на метала. Ако така образуваният повърхностен слой е

плътен, механично и химично устойчив в условията на корозия, той се нарича *пасивен*, защото поддържа метала в пасивно по отношение на корозионните агенти състояние, а скоростта на корозия значително се понижава. Явлението се нарича **пасивиране на металната повърхност**. Типичен пример за пасивни слоеве са тези, образуващи се върху алуминий в неутрални среди.

В корозионна среда, съдържаща определени йони, наречени **активни йони**, е възможно разрушаване на пасивния слой и ускоряване на корозията. Най-широко разпространените активни йони са хлоридните, които се съдържат в морската вода, почвата и атмосферата в крайбрежните морски райони, в продукти, отделяни от човешкото тяло, както и в редица индустриални и битови среди.

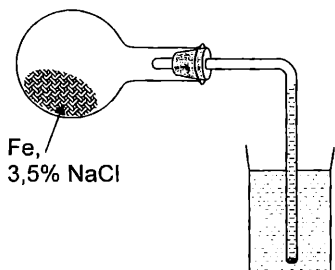
Лабораторно упражнение

Корозия на металите

Цел на упражнението: Запознаване с основните процеси на електрохимична корозия и причините за локализиране на корозионната атака.

Опит 1. Корозия с кислородна деполяризация

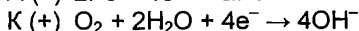
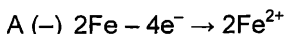
Начин на работа: В облодънна колба се поставят железни стружки. Омократ се с 3,5 % разтвор на NaCl, след което колбата се закрепва на статив. Изолира се добре от околния въздух, като се запушва с гумена тапа, в която е монтирана стъклена тръбичка. Краят на тръбичката се потапя в оцветен разтвор (фиг. 9). След около 10 минути се наблюдава нивото на течността в тръбичката, а резултатът се описва и обяснява.



Фиг. 9. Експериментална постановка към Опит 1.

Опитни резултати: Използваният разтвор на NaCl е моделна среда на морска вода. Процесите върху микроанодните и микрокатодните участъци на желязо в контакт с морска вода са

следните:



В резултат на протичане на корозия с кислородна деполяризация количеството на атмосферния кислород, затворен в колбата, намалява. Налягането на газовата фаза в колбата се понижава (създава се

вакуум), в резултат на което нивото на течността в тръбичката, потопена в оцветения разтвор, се повишава.

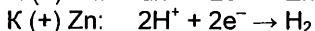
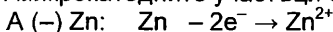
Извод: Направете извод за деполяризиращия агент в неутрални природни корозионни среди.

Опит 2. Корозия с водородна деполяризация. Галванична (контактна) корозия

Начин на работа: В стъклена чашка от 50 mL се налива до около 2/3 от обема ѝ разреден разтвор на сярна киселина. Предварително механично почистените пластинки от цинк и от мед се потапят в корозионната среда, без да се допират (фиг.10–а). Двете повърхности се наблюдават. След това пластинките се поставят в контакт една с друга (фиг.10–б). Металните повърхности се наблюдават отново. Обръща се внимание върху коя се отделя газ (водород) преди контакта между двата метала и след него.

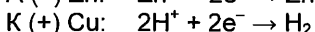
Опитни резултати: В кисела среда основният деполяризатор са водородните йони H^+ , поради което в нея кородира само цинкът, тъй като неговият потенциал е по-отрицателен от този на водорода – $E(Zn^{2+}/Zn) < E(H^+/H_2)$. Медта има по-положителен потенциал от този на водорода, поради което не взаимодейства с $p.H_2SO_4$ (вж. Опит 2, стр. 29), т.е. тя не кородира с водородна деполяризация.

При *отсъствие на контакт* между металите се наблюдава отделяне на мехурчета газ само върху цинковата повърхност. Корозионните процеси, извършващи се върху микроанодните и микрокатодните участъци от повърхността на цинка, са:

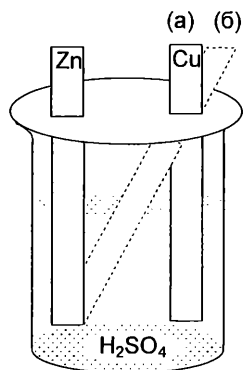


Схемата на този микрокорозионен елемент е $Zn | H_2SO_4 | H_2, Zn$.

При *създаване на контакт* между пластинките се формира *макрокорозионен* галваничен елемент, в който цинкът играе роля на анод, а медта – на инертен електрод, върху повърхността на който се извършва катодният процес на отделяне на водород:



Схемата на този макрокорозионен елемент е $Zn | H_2SO_4 | H_2, Cu$.



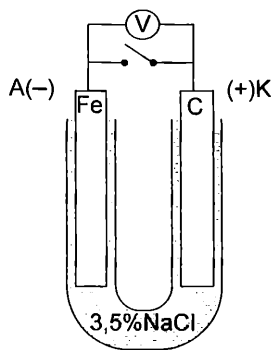
Фиг. 10. Експериментална постановка към Опит 2.

Поради увеличаването на ЕДН при така формирания макрокорозионен галваничен елемент скоростта на корозия на цинка значително се увеличава в сравнение с тази при отсъствие на контакт между металите.

Извод: Направете извод коя частица играе роля на деполяризатор в кисели среди и за влиянието на контакта между различни метали върху скоростта на корозия.

Опит 3. Влияние на количеството на деполяризатора върху корозионния процес

Начин на работа: В U-видна тръба се налива разтвор на 3,5% NaCl, като в двете ѝ колена се добавят по 3 ÷ 4 капки фенолфталеин като индикатор на OH⁻ йони и индикатор за Fe²⁺.



В едното коляно на тръбата се потапя предварително почистен стоманен електрод, а в другото – графитов. Двата електрода се свързват с волтметър и се измерва първоначалното напрежение между тях (фиг.11). След записване на стойността двата електрода се свързват накъсо. След 15 минути се наблюдават и отбелязват настъпилите изменения в цвета на електролита и се отчита второто напрежение след поляризацията. След отбелязването му, без да се прекъсва веригата, към катода се добавят 3÷4 капки водороден пероксид (H₂O₂) и отново се отчита стойността на напрежението.

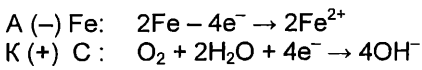
Фиг. 11. Опитна постановка към Опит 3.

Опитни резултати: Записват се отчетените стойности на напрежението между стоманения и графитовия електрод преди контакта между тях и след 15 минути поляризация (поради намаляване на концентрацията на O₂ в разтвора):

$$U_{\text{начално}} = \dots\dots\dots V$$

$$U_{\text{след поляризация}} = \dots\dots\dots V$$

Описва се и се обяснява промяната на цвета на електролита при катода и при анода, като се знае, че извършващите се процеси в така формирания макрокорозионен галваничен елемент са:



* Като индикатор за Fe²⁺ се използва калиевият хексацианоферат (червена кръвна сол), който реагира с Fe²⁺ до синьо на цвят съединение (берлинско синило) по реакцията: Fe²⁺ + K₃[Fe(CN)₆] → KFe[Fe(CN)₆] + 2K⁺.

Записва се отчетеното напрежение между двата електрода след добавяне на H_2O_2 (увеличаване на концентрацията на деполяризатора):

$$U_{\text{след добавяне на H}_2\text{O}_2} = \dots \dots \dots \text{V}$$

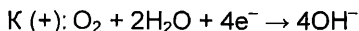
Извод: След сравняване на трите измерени стойности на напрежението да се направи извод за влиянието на количеството на деполяризатора върху корозията в неутрални среди. Направете извод за влиянието на водородния пероксид върху корозията на желязна сплав, съдържаща катодни въглеродни включения (ускорява или забавя).

Опит 4. Възникване на макрокорозионен галваничен елемент поради различен достъп на кислород

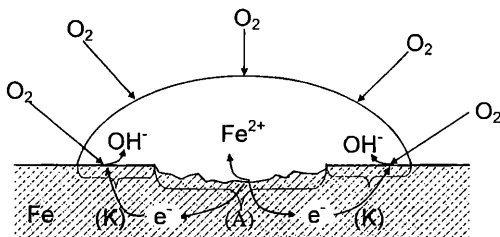
Начин на работа: Върху предварително почистена и суха стоманена повърхност се капват 1 ÷ 2 капки от разтвор на 3,5% NaCl, съдържащ индикатор за хидроксидни йони (OH^-) фенолфталеин и индикатор за корозионните продукти на желязото (Fe^{2+}). След около 10 минути капката се разглежда внимателно.

Опитни резултати: Корозията на желязо в неутралния разтвор на натриев хлорид протича с кислородна деполяризация. Процесите са следните: А (-): $2\text{Fe} - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$

$\text{Fe}^{2+} + \text{индикатор} \rightarrow$ синьо оцветяване на разтвора при анодния участък



$\text{OH}^- + \text{индикатор} \rightarrow$ почервяване на разтвора при катодния участък



Фиг. 12. Схематично представяне на работата на макрокорозионен галваничен елемент, възникнал поради различен достъп на кислород

Кислородът от въздуха се разтваря в електролита и достига до повърхността на Fe по-лесно в периферните участъци на капката, където слойт електролит е по-тънък. В резултат на това там с предимство започва да протича катодната деполяризация, а повърхността се обособява като катод в макрокорозионен галваничен елемент. В центъра на капката слойт електролит е с по-голяма дебелина и поради затруднения достъп на деполяризатора там се

обособява анодният участък – разтваряне на желязото (фиг.12). Добавените в разтвора индикатори потвърждават възникването на макрокорозионен галваничен елемент, като показват разположението на анодния и на катодния участък от повърхността под корозионния разтвор – в центъра на капката разтворът се оцветява в синьо, а по периферията – в розово-червено.

Извод: Направете извод за местоположението (или за концентрацията на деполяризатора) на най-заstraшените участъци от металната повърхност при възникване на макрокорозионен галваничен елемент поради различен достъп на кислород.

Опит 5. Защитно действие на пасивни слоеве. Действие на активни йони

Най-разпространените в природата активни йони, ускоряващи корозията, са хлоридните. Дори в минимални количества те се адсорбират върху пасивните слоеве на металите, изместват кислородните йони и на тези места се открива незащитена метална повърхност. Като резултат корозията се локализира (съсредоточава се върху малки по площ участъци), а скоростта ѝ нараства.

Начин на работа: Алуминиева пластина се потапя в разтвор на 1 mol/L Al^{3+} . С помощта на наситен каломелов електрод (с $E = 0,24$ V) и волтметър опитно се определя потенциалът на електрода $Al|Al^{3+}$ (вж. Опит 1, стр. 23). Получената стойност за равновесния потенциал се записва.

Алуминиевата пластина се измива и поставя в контакт с разтвор на 1 mol/L NaCl. Корозионният потенциал на електрода $Al|NaCl$ се определя по горе описания начин.

Алуминиевата пластина се потапя в разтвор, съдържащ $CuSO_4$. Наблюдава се дали протича реакция, след което се добавят 3 + 4 капки разтвор на NaCl. След около 1 минута се разглежда внимателно повърхността на алуминия и цветът на разтвора в контакт с него и наблюдаването се описва. След изваждането на алуминиевата пластинка от разтвора тя се измива обилно с вода и повърхността ѝ се сравнява с тази на друга, необработена алуминиева пластинка.

Опитни резултати:

1) Резултати за електрод $Al|Al^{3+}$:

$$E_{ДН} = \dots\dots\dots V \quad E_{\text{равн. (опитно)}} = 0,24 - E_{ДН} = \dots\dots\dots V$$
$$E^{\circ}_{\text{теоретично}} = \dots\dots\dots V$$

Опитно определен потенциал на алуминиевия електрод $Al|Al^{3+}$ е значително по-положителен от стандартния, което показва силно понижена активност на този метал поради съществуване на пасивен слой корозионен продукт (Al_2O_3).

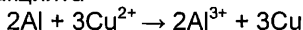
2) Резултати за електрод Al | NaCl :

$$E_{ДН} = \dots\dots\dots V$$

$$E_{кор.} = 0,24 - E_{ДН} = \dots\dots\dots V$$

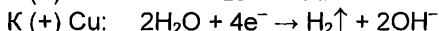
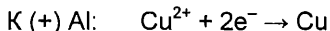
При контакт със среда, съдържаща активни йони (Cl⁻), корозионният потенциал на алуминия е значително по-отрицателен от опитно определените в предходната среда. Тази стойност показва повишената му активност поради нарушаване на пасивния слой върху повърхността на алуминия.

3) При контакт с корозионна среда, съдържаща метални йони Cu²⁺, различни от йоните на алуминия, върху повърхността на електрода се установява корозионен потенциал. При сравняване на стандартните потенциали (табл. 3) на окислително-редукционните двойки Al³⁺/Al и Cu²⁺/Cu се вижда, че при контакт на Al с разтвор, съдържащ Cu²⁺, теоретично протича реакцията



В действителност контактно отделяне на мед не се наблюдава, което се обяснява с наличието на пасивен слой върху алуминия, който блокира контакта между метала и медните йони в разтвора.

След добавянето на активни йони (Cl⁻) пасивният слой на алуминия на отделни места се нарушава, което дава възможност за проникване на електролита до незащитената повърхност и осъществяване на реакцията. Наблюдава се протичане на следните реакции:



Медта се отлага с предимство върху повърхностните дефекти (ръбове, драскотини, прегънати участъци), където пасивният слой е бил с най-слаби защитни свойства.

Извод: Да се обясни значително по-положителната стойност на опитно определения потенциал на електрода Al | Al³⁺ в сравнение с теоретичната. Като се има предвид по-отрицателната стойност на потенциала на алуминия в среда на NaCl, да се направи извод за влиянието на активните йони върху корозионната устойчивост на алуминия.

Въпроси за самоконтрол:

1. Кои от изброените метали Al, Zn, Fe, Cu, Au и Pt могат да кородират с водородна деполяризация? Кои от тях са чувствителни към атмосферна корозия (вж. табл. 3 на равновесните потенциали)?
2. Кои са анодният и катодният процес при корозия на стомана в оцетна киселина?
3. Кои са анодният и катодният процес при корозия на мед в морска вода?

ЗАЩИТА НА МЕТАЛИТЕ ОТ КОРОЗИЯ

Корозията на металите и сплавите нанася големи щети на икономиката на всяка страна. Загубите са преки (стойност на загубения вследствие корозия метал, стойност на заменяните метални детайли, ремонти, разходи за защита от корозия и др.) и косвени (престои, аварии, нарушения на технологичния процес, на обема и качеството на продукцията). Съществени са и екологичните аспекти на проблема. Това определя голямото внимание, което се отделя на методите за борба с корозията, тяхното непрекъснато усъвършенстване и развитие.

За намаляване на загубите от корозия се прилагат различни методи. При избора на подходящ метод се вземат предвид природата и предназначението на средата, конструкцията на системата, както и икономическата му целесъобразност.

Методите на защита могат да бъдат систематизирани в няколко основни групи:

1. Защита чрез легиране – към основния метал се добавят примеси от други метали или неметали, които подобряват корозионната му устойчивост.
2. Защита чрез обработване на корозионната среда.
3. Електрохимична защита.
4. Защитни покрития – метални и неметални (органични и неорганични).
5. Избор на подходящ корозионноустойчив материал при проектирането на съоръженията и рационално конструиране.

Защита на металите от корозия чрез обработване на корозионната среда

Методът има за цел намаляване на агресивността на корозионната среда. Прилага се за среда с ограничен обем. Съществува в две разновидности:

A. Намаляване съдържанието на деполяризатора. Цели се въздействие върху катодния процес. Ако се намали неговата скорост, се постига намаляване на скоростта на корозия като цяло. В практиката това може да се постигне чрез:

- деаериране – отстраняване на деполяризатора O_2 – чрез продухване на течната среда с инертен газ или чрез нагряване на водата, при което се отделят разтворените в нея газове; химично обезкислородяване – чрез внасяне в средата на редуктор, който свързва кислорода;
- неутрализация на кисели среди при корозия с водородна деполяризация – при защита на тръбопроводи от кисели руднични и промишлени води, в кисели почви и др.

B. Добавяне на инхибитори (забавители) в корозионната среда.

Инхибиторната защита се основава на свойството на някои химични съединения или смеси от съединения да забавят или почти напълно да подтискат корозионния процес при въвеждането им в *незначителни* количества в средата.

В зависимост от *средата*, в която се използват, инхибиторите се разделят на:

1. Инхибитори за кисели среди – това са предимно органични съединения, съдържащи азот или сяра в молекулата си. Действието на повечето от тях се свързва с адсорбцията им на повърхността на метала. Намират приложение при киселинно байцване на метали, при киселинни промивки и снемане на окалината от котли и друга топлообменна апаратура, при транспорт и съхранение на киселини в метални цистерни и др.

2. Инхибитори за защита във вода и неутрални водни разтвори – използват се окислителни – пасиватори (хромати, бихромати, нитрити, молибдати и др.) и филмообразуватели (фосфати, полифосфати, силикати и др.). Токсичността на тези ефективни инхибитори не позволява използването им за битови води.

3. Инхибитори за защита от атмосферна корозия – биват летливи и нелетливи (контактни). Контактните инхибитори се нанасят на повърхността на метала или на опаковъчния материал. Летливите инхибитори имат висок парен натиск, бързо запълват въздушната атмосфера и адсорбират се върху метала, го защитават.

Ефективността на инхибиторите се определя чрез показателите степен на защита Z , % и коефициент на защита γ :

$$Z = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \cdot 100, \%$$

$$\gamma = \frac{v_0}{v_i}, \text{ където } v_0 \text{ е скоростта на корозия на метала без}$$

инхибитор, а v_i – скоростта на корозия в присъствие на инхибитор.

Електрохимична защита

Тази защита е най-ефективна при изделия с големи габарити в корозионна среда с голям обем и добра електропроводимост – разтвори на електролити, почва, морска вода и др.

Електрохимичната защита се основава на възможността за въздействие върху скоростта на корозия чрез *изменение на потенциала на метала*. Тя се осъществява чрез:

- изместване на потенциала на защитаваното съоръжение в *отрицателна* посока (*катодна поляризация*) до стойности, при които скоростта на анодната реакция намалява силно или аноден процес не протича (т.е. металът, приемайки електрони,

се превръща в катод и следователно не трябва да кородира) – **катодна защита**;

- изместване на потенциала на съоръжението в *положителна посока (анодна поляризация)* до стойности, при които металът се пасивира – **анодна защита**.

А. Катодна защита. Катодната защита е най-разпространеният вид електрохимична защита. Прилага се главно за въглеродни стомани, мед, алуминий и техни сплави в умерено агресивни електролитни среди при корозия с кислородна деполяризация. Най-голямо приложение има за защита на подземни съоръжения (тръбопроводи, кабели, газопроводи, резервоари и др.), съоръжения и съдове в морска вода и речна вода, заводска апаратура в контакт с вода и неутрални технологични среди. Катодната защита се осъществява по два начина:

1. Катодна защита с външен ток – в този случай защитаваният метал се свързва с отрицателния полюс на външен източник на постоянен ток (обикновено токоизправител), а положителният полюс – с помощен анод, най-често отпадъчен метал, който е поставен в същата корозионна среда и кородира в резултат на протичащ електролизен процес.

Тази защита е с висока ефективност, но изисква по-големи начални капиталовложения.

2. Протекторна защита – използва се в случаите, когато защитата може да се осъществи с нисък външен ток или при трудности с реализирането на електрозахранването. Защитаваната метална конструкция се поставя в контакт с по-активен метал (с по-отрицателен електроден потенциал от този на защитавания метал), с който образува макрокорозионен галваничен елемент. Конструкцията играе роля на катод, а протекторът – на анод, който се разтваря.

Изисквания към протекторите са да бъдат активни, непасивиращи се метали с ниска себестойност. Обикновено като протектори за стомана се използват металите цинк, алуминий, магнезий и техни сплави.

Протекторната защита се прилага като допълнително средство, напр. към изолационни органични покрития, за защита на подземни съоръжения и комуникации, както и на метални конструкции и съдове в морска и речна вода.

Б. Анодна защита. Анодната защита на съоръженията се осъществява посредством пасивиране на металната повърхност, която е в контакт с течна електролитна среда, чрез анодна поляризация с външен източник на постоянен ток.

Потенциалът на защитаваното съоръжение се измества в положителна посока и се поддържа в определена област, наречена област на пасивно състояние. Когато потенциалът на защитаваното съоръжение е в тази област, върху повърхността му започва да се

изгражда пасивен защитен слой, който го изолира от средата и прави скоростта на корозия незначителна.

Анодната поляризация на съоръжението се извършва с помощта на специално устройство за задаване и поддържане на постоянен потенциал – потенциостат, при което защитаваното съоръжение се свързва с положителния полюс на източника, а отрицателният му полюс – с помощен катод.

Чрез анодна защита се защитават само метали, които могат да се пасивират в дадената електролитна корозионна среда.

Защитни метални покрития

Металните покрития намират широко приложение в антикорозионната практика. Тези покрития не само защитават от корозия, но и придават на повърхността редица ценни свойства – твърдост, износоустойчивост, електропроводимост, запояемост, добър външен вид и т.н.

В зависимост от стойността на потенциала на покритието спрямо този на защитавания метал металните покрития се разделят на катодни и анодни. Катодните покрития при дадените условия имат по-положителен, а анодните – по-отрицателен потенциал в сравнение с потенциала на метала, върху който са нанесени. Напр. катодни по отношение на въглеродните стомани са покрития от мед, никел, хром, злато, сребро, а анодни – цинкови и кадмиеви.

Катодните покрития защитават метала механично, като го изолират от корозионната среда. При наличието на пори или пукнатини в покритието откритите участъци от основния метал ще бъдат подложени на усилена корозия, тъй като ще бъдат активни аноди, а покритието ще играе роля на катод в създадения корозионен макрогальваничен елемент. Основни изисквания към този вид покрития са: добро сцепление към основата, плътност и безпорестост.

Анодните покрития защитават главно електрохимично (протекторно). Откритите участъци на основния метал (в порите) са катоди и не се разрушават, докато покритието е аноден участък на корозионния макрогальваничен елемент и ще се разрушава, т.е. ще поеме корозията върху себе си. Следователно необходимо е покритието да е с достатъчна дебелина, докато порестостта не е от съществено значение.



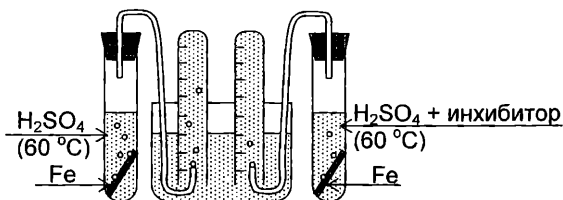
Защита на металите от корозия

Цел на упражнението: Изследване защитното действие на инхибитори върху скоростта на корозия на въглеродна стомана. Запознаване с един от методите на електрохимична защита – катодна защита в двете му разновидности: катодна защита с външен ток и протекторна защита. Изследване на защитните свойства на катодни и анодни покрития.

Опит 1. Влияние на инхибиторите върху скоростта на корозия на стомана

Начин на работа: Използват се две епруветки (фиг. 13) – в едната се налива приблизително 1/3 от обема ѝ 20% H_2SO_4 , а в другата – същото количество 20% H_2SO_4 и няколко капки разтвор на инхибитор (тиокарбамид $CS(NH_2)_2$, уротропин или формалдехид).

Две стоманени пластинки с еднакъв размер се поставят по една във всяка епруветка. Епруветките се затварят плътно с тапи, свързани с каучукови тръбички. Каучуковите тръбички се поставят в отворите на два градуирани в cm^3 и напълнени с вода мерителни цилиндри, потопени в съд с вода с отворите надолу. Включва се хронометър.



Фиг. 13. Опитна постановка към опит 1.

Ако количеството на отделяния водород в двете епруветки при стайна температура е достатъчно голямо, не се налага нагряване, ако е едва забележимо, се използва нагряване на водна баня с цел ускоряване процеса на корозия (не по-висока от $60^\circ C$).

Като указание за скоростта на процеса корозия служи количеството на отделяния се водород за единица време. Количеството на водорода в двата мерителни цилиндъра се отчита през равни интервали от време, подбрани в зависимост от скоростта на корозия. Необходими са 4 ÷ 5 измервания.

Опитни резултати: Резултатите се оформят в таблица. В нея V_0 е обемът на отделения водород от разтвора на H_2SO_4 без инхибитор в cm^3 , V_i е обемът на отделения водород от разтвора на H_2SO_4 с инхибитор в cm^3 , а $Z, \%$ е стойността на степента на защита на

инхибитора (вместо скорост на корозия във формулата за $Z, \%$ се използва обем на отделения водород), а t – времето на отчитане в минути.

Време, min	$t_1 = \dots$	$t_2 = \dots$	$t_3 = \dots$	$t_4 = \dots$	$t_5 = \dots$
V_0, cm^3					
V_i, cm^3					
$Z, \%$					

Въз основа на данните от таблицата да се построи графика на зависимостите $V_0 = f(t)$ и $V_i = f(t)$.

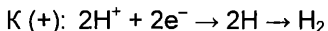
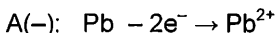
Опит 2. Защита на олово с протектор цинк

Начин на работа: В две чаши с обем 100 mL се наливат приблизително по 50 mL 0,4M оцетна киселина CH_3COOH и се добавят по 10 +15 капки 4% калиев йодид KI.

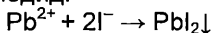
Закрепеният на стойка оловен електрод се спуска и потапя в разтвора на едната чаша. Другите два електрода – оловен и цинков (предварително почистени), доведени в контакт чрез свързване накъсо, се спускат и потапят едновременно в корозионната среда.

Опитни резултати: Незащитеният оловен електрод кородира в оцетна киселина с водородна деполяризация, тъй като на повърхността му възникват микрокорозионни галванични елементи.

На микроанодните и микрокатодните участъци се извършват процесите:

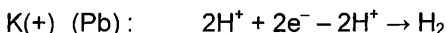


Преминалите в разтвора Pb^{2+} йони влизат в реакция с I^- йони на калиевия йодид:



Образува се жълта утайка от малко разтворимия оловен йодид PbI_2 .

Във втория случай при създаден контакт на оловото с цинка възниква макрокорозионен галваничен елемент. Протекторът цинк кородира, а върху оловото се отделя водород:



Жълта утайка от PbI_2 не трябва да се получи или ако се получи, да е в по-малко количество в сравнение с тази при незащитеното олово.

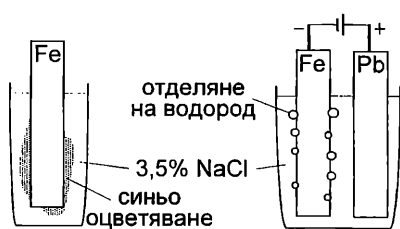
Изводи: Да се направи извод относно действието на протектора. В протокола да се представят реакциите на катода и на анода в случай на незащитено олово и олово с протектор цинк.



Фиг. 14. Протекторна защита на олово.

Опит 3. Катодна защита на стомана

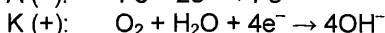
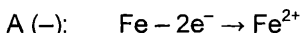
Начин на работа: В две чаши с обем 100 mL се наливат по 50 mL 3,5% разтвор на NaCl и се добавят по 3 + 4 капки разтвор на $K_3[Fe(CN)_6]$, индикатор за Fe^{2+} (фиг. 15).



Фиг. 15. Катодна защита с външен източник на ток.

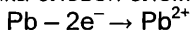
Закрепеният на метална стойка единичен стоманен електрод се спуска и потапя в разтвора на едната чаша. Другите два електрода – стоманен и оловен, се спускат и потапят едновременно в корозионната среда, като стоманеният електрод се свързва с отрицателния полюс на източник на постоянен ток ($U = 2V$), а оловният – с положителния полюс на източника.

Опитни резултати: В неутрална среда незащитената стомана се разтваря в резултат на електрохимична корозия с кислородна деполяризация:



Наличието на Fe^{2+} йони в разтвора се установява по синьото оцветяване на индикатора.

Във втория случай се разтваря свързаният с положителния полюс на източника оловен електрод, играещ ролята на анод:



Свързаният с отрицателния полюс на източника стоманен електрод практически не кородира.

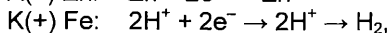
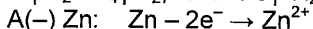
Изводи: Да се направи извод относно надеждността на катодната електрохимична защита като метод за предпазване от корозия. В протокола да се представят процесите на анодния и катодния участък при незащитена и защитена стомана.

Опит 4. Анодни и катодни покрития

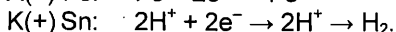
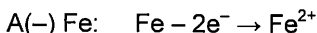
Начин на работа: В едното гнездо на порцеланова плочка се поставят късчета от покалаена, а в другото – късчета от цинкована стомана, като и в двата случая целостта на покритията е нарушена. Прибавят се по няколко капки 15% H_2SO_4 (да се покрие пластинката) и 2+3 капки 3% $K_3[Fe(CN)_6]$, който при наличие на железни йони дава синьо оцветяване.

Опитни резултати: Наблюдава се при коя от двете пластинки се променя цветът на разтвора в синьо. Установява се кое от двете покрития защитава желязото от корозия – калаеното или цинковото. Процесите на

катода и анода за двата възникващи макрокорозионни галванични елемента $Zn | H_2SO_4 | H_2, Fe$ и $Fe | H_2SO_4 | H_2, Sn$ са:



съответно



Изводи: Да се обясни наблюдаваният експериментален резултат, като се сравни стойността на стандартния електроден потенциал на желязото с тази на цинка и калая.

Въпроси за самоконтрол:

1. Кои са основните методи за защита на металите от корозия?
2. Кои метали са катодно покритие по отношение на стоманата?
3. Кои метали могат да се използват като протектори за стомана?
4. В какво се състои същността на метода електрохимична защита на металите от корозия?

ПОЛИМЕРИ

Основни понятия и видове

Съединения, молекулите на които са изградени от стотици хиляди атоми, свързани с химични връзки и молекулна маса от порядъка на $10^4 - 10^6$, се наричат **високомолекулни**.

Полимерите (πολύ—много и μέρος—част) са високомолекулни съединения. Те са изградени от голям брой повтарящи се (еднакви или различни) атомни групи — *мономерни звена*, свързани помежду си с *ковалентни* химични връзки.

Мономерите (μόνος—един) са нискомолекулни съединения, които трябва да съдържат сложна връзка (двойна или тройна), нестабилен пръстен или реакционно способни функционални групи, които се разкъсват по време на синтеза, за да осигурят свързването им в *макромолекули*. Броят на мономерните звена в една макромолекула се нарича *степен на полимеризация (n)*. Независимо от молекулната структура винаги се откроява една *основна верига* от атоми — обикновено най-дългата или носещата най-висшата по ранг функционална група (по IUPAC*).

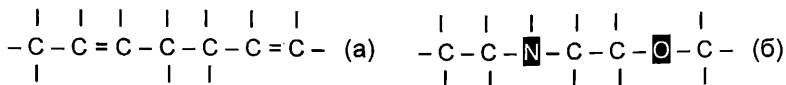
Олигомерите (ὀλίγος—малък, незначителен) заемат междинно място между мономерите и полимерите със степен на полимеризация $n = 500 \div 2000$. Те са аморфни вещества, наречени смоли: *природни* (кехлибар, колофон) и *синтетични* (епоксидна, полиестерна смола).

* IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Международен съюз за чиста и приложна химия

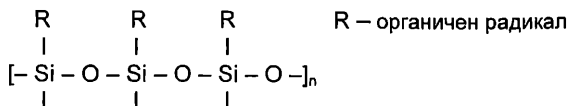
Различаваме следните **видове полимери** в зависимост от химичния състав на основната им верига:

а) **Неорганични**. Макроверигите им не съдържат въглеродни атоми (неорганични стъкла, кварц, глина, азбест, пластична сяра и др.)

б) **Органични**. Съдържат *само атоми* на **C, H** или в съчетание малки количества атоми на **N, O, S** и *халогенидите* (елементи от VII група). *Карбоверижни* (а) са, когато в основната верига са включени само въглеродни атоми, и *хетероверижни* (б), когато в нея са включени и разнородни атоми (**N, O, S**).



в) **Елементорганични**. Основната верига е изградена от атоми на **Si, Al, Ti, Sn** и др. с прикачени към нея странични органични радикали.



Органосилициев полимер (*силикон*[®])
Силоксанов каучук

Синтетични органични полимерни материали

Синтетичните полимерни материали, получени чрез синтез от нискомолекулни съединения (полиетилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, синтетичен каучук, епоксидни смоли и др.), се срещат във всички области на техниката и бита и заместват не само естествените материали като дърво, кожа, памук, коприна, стъкло и метали, но притежават предварително зададени свойства, които при естествените липсват. Докато в миналото предимствата им са били определяни в сравнение с тях, сега те се разглеждат като отделна група материали със самостоятелни свойства.

Полимеризацията и *поликондензацията* са методи за получаване на синтетични полимери.

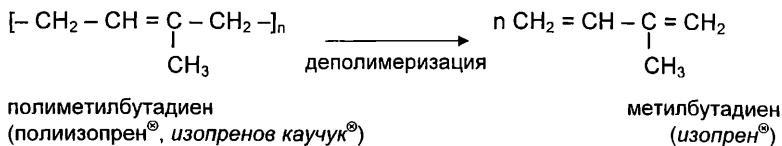
Полимеризацията е химичен процес за получаване на полимери чрез навързване на голям брой еднакви мономерни звена вследствие на разкъсване на сложни (двойни или тройни) връзки или нестабилни пръстени, без отделяне на нискомолекулни странични продукти, при което съставът на полимера отговаря на този на мономера. Могат да участват и няколко вида различни по строеж и състав мономерни – в този случай протича *съвместна полимеризация* или т.нар. *съполимеризация* (Табл.4). Големината на макромолекулите се изразява чрез **степената на**

полимеризация n или чрез **молекулната маса** M , които са свързани с уравнението: $M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{мономера}}$.

Тъй като един полимер е изграден от молекули с най-различна големина, молекулната маса е *среднестатистическа величина*.

Поликондензацията е химичен процес на взаимодействие между функционалните групи ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и др.) на мономера, при което се образува полимер и се отделят странични нискомолекулни съединения (като H_2O , NH_3 , HCl и др.). В този случай съставът на полимера не отговаря на този на мономера

Деполимеризацията е разграждане (деструкция) на макромолекулите до изходните мономери.



Когато тя протича спонтанно, под действие на околната среда, се нарича *стареене*. *Целенасочена* деструкция се провежда с цел получаване на изходните суровини при оползотворяване на отпадъчни материали (Опит 2).

Полимер или полимерен материал

Полимерът е химически чист продукт, с точно определени характеристики на синтеза – *строеж*, *степен на полимеризация*, *молекулна маса* и др.

Полимерният материал представлява сложен *състав* от различни по функция добавки, като най-важната от тях е *полимерът*, който играе роля на свързващо вещество или на т.нар. матрица. Много малко полимерни материали са хомогенни, т.е. съдържат само полимер.

Голямото разнообразие в свойствата на полимерните материали се дължи на това, че масово произвежданите полимери се преработват посредством целенасочено съчетаване на множество *добавки* (хетерогенни смеси) или се модифицират под действие на *високоенергийни полета*. Добавките придават нови свойства на основния полимер, внасят се в различни съотношения и са от различно естество: пълнители, пластификатори, стабилизатори, оцветители, втвърдители, антистатичи, вещества против вредители и такива, които предизвикват саморазпадане на полимерите след употреба. При радиационно облъчване на полиетилен се получава материал с голяма повърхностна твърдост, който носи названието "физически омрежен ПЕ" и се използва за тръби и други конструкционни цели.

* Тривиални, технически или фирмени названия са означени със $^\ominus$.

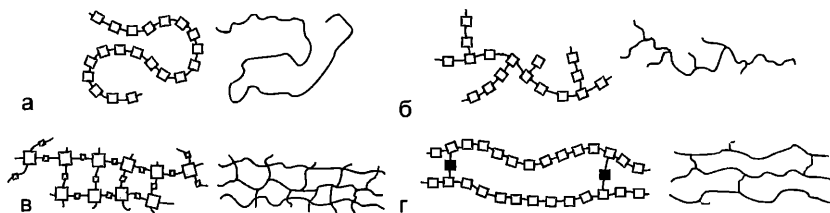
Новост в химичната технология са **биоразграждащи се материали** (биопластмаси). Някои от тях се саморазпадат в сметищата, без да са биоразградими, а друга част подлежат на *биорециклиране* (компостиране).

Понятията *полимер* и *полимерен материал* (пластмаса, изкуствен материал) често се употребяват еднозначно. Най-подходящо е понятието *пластмаса* да се употребява, когато на преден план стоят техническите характеристики на конкретно изделие.

Връзка между структурата и свойствата на полимерните материали

В зависимост от *геометричната форма* на главната верига макромолекулите могат да бъдат **линейни** – неразклонени (нишковидни) (а) и разклонени (б), и **пространствено омрежени** или триизмерни молекули с *плътна* в) и *рехава* г) мрежеста структура (фиг. 16).

Молекулите от тип (а) и (б) изграждат термопластите, от тип (в) – реактопластите и от тип (г) – еластомерите.



Фиг. 16. Геометрична форма на макромолекулите: линейни (а, б); пространствено омрежени (в, г).

В рамките на една макромолекула действат два вида сили на привличане: *първични* – химични, и *вторични* – междумолекулни сили, които са по-слаби от първичните. Първични са атомните връзки, т.е. главните валентни връзки, а вторични са Вандерваалсовите сили и водородните връзки. Тези две различни по *сила взаимодействия* и *гъвкавостта* на макроверигите са причина за формирането на **надмолекулни структурни образувания** в органичните полимери. За разлика от нискомолекулните съединения свойствата на полимерите освен от химичния състав в много по-голяма степен зависят от структурата на макромолекулите и групирането им в надмолекулни структури. При един и същи състав и строеж на молекулите на полимера, но при различни условия на преработка, се образуват *различни* надмолекулни структури, в резултат на които изделията от него придобиват различни

свойства, т.е. различно поведение при механични, топлинни, електрични и други поледи въздействия.

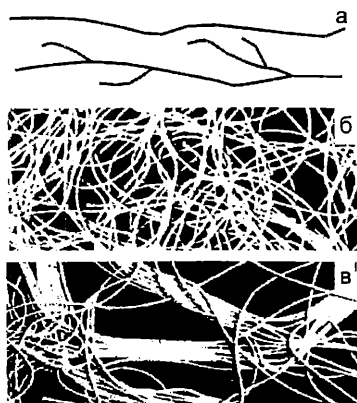
Според вътрешната си структура, свойства и отнасянето им при нагриване полимерните материали се делят на **термопласти** (пластомери), **реактопласти** (дуромери) и **еластомери** (каучуци и гуми).

Термопласти (термопластични полимери)

Термопластите при нагриване преминават обратимо от твърдо състояние в стопилка (ПЕ, ПП, ПС). Те са изградени от линейни (неразклонени или разклонени) макромолекули, между които действат Ван-дерваалсови и дипол-диполни сили (водородни мостове) (фиг. 16-а), но не са омержени – липсват химични връзки помежду им.

Агрегатните състояния на термопластите са две – *твърдо* и *течно* (стопилка), като *липсва* газообразно. Преди да го достигнат, те се разлагат (деструктират). Особеност е, че преходът от едно агрегатно състояние в друго се характеризира с *температурна област* (интервал) на прехода (например $\Delta T_{\text{стапяне}}$) вместо с точно определена *температура* (в случая $T_{\text{стапяне}}$), както е при нискомолекулните вещества. Това се дължи на различната дължина на макромолекулите, която е *среднестатистическа величина*. Тези дълги молекули (10^{-6} до 10^{-3} mm) се преплитат в обема на полимера подобно на разхвърлени влакна (кече). Това състояние се нарича *аморфно* (безпорядъчно) (фиг. 17-б). Макромолекулите на някои полимери (полиетилен) могат да се подреждат успоредно една на друга в снопчета (пачки). Тези области се наричат *кристални*, а образуванията – *кристалити* (фиг. 17-в). Аморфните материали са прозрачни (полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат), а съдържащите кристални области (до 80 об.%) – мътни и непрозрачни. Чрез промяната на прозрачността на прозрачно фолио можем да съдим например за вътрешната му структура, а оттук и за възрастта му: новият материал е прозрачен, т.е. аморфен, а този, който е бил изложен дълго време на слънце, е мътен и трошлив, тъй като са се образували кристалити.

В зависимост от вътрешната си подредба термопластите могат да съществуват в три **физични състояния**, които зависят от температурата на околната среда. При бавното ѝ повишаване преминават през следните физични състояния: *стъкловидно*, *високоеластично* и *вискозно-течно* (стопилка) и накрая изгарят (деструктират), без да

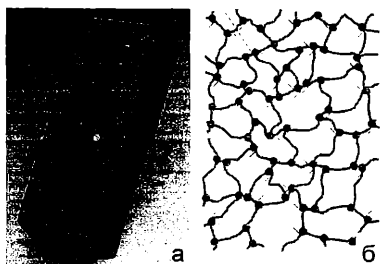


Фиг. 17. Термопласт: а) линейни молекули; б) аморфна; в) частично кристална структура

достигнат газообразно състояние. След охлаждане на стопилката възвръщат механичната си якост. Цикълът стапяне – охлаждане лежи в основата на преработката им чрез леене под налягане, пресуване и екструзия. Този цикъл може да се повтаря многократно, но води до частично разграждане (скъсяване, деструкция) на молекулите и след определена граница свойствата на материала се влошават.

Реактопласти (реактопластични полимери, дурупласти)

Реактопластите са полимери, които при нагряване в определен температурен интервал преминават необратимо в *нетопимо* и



Фиг. 18. Реактопласт: а) изделие; б) плътна мрежеста структура

неразтворимо състояние в резултат на протекли химични взаимодействия между макромолекулите им. Получават се при омрежване (втвърдяване) на реакционно способни *олигомери* (фенолни смоли, аминопласти, епоксидни смоли, полиуретани и др.) с линейна структура и молекулна маса $500 \div 1000$.

След завършване на формовъчния процес те стават твърди, но крехки, което се дължи на плътно омрежената им пространствена структура (бакелит^{*}). При нея макромолекулите са свързани помежду си с *ковалентни връзки* и *загубват подвижността си*, т.е. реактопластите се състоят от една-единствена гигантска молекула (фиг. 18).

Под действие на топлината те *не преминават* във вискозно-течно състояние, не се формоват пластично, не могат да се заваряват. За разлика от термопластите те са по-твърди и по-крехки. Запазват свойствата си почти до температурата на разлагане, когато се разкъсват атомните връзки.

Еластомери (каучуци, гуми)

Еластомерите[†] са полимери и материали на тяхна основа, притежаващи високоеластични свойства в целия температурен интервал на експлоатация (т.е. експлоатират се във високоеластично състояние). Типични еластомери са каучуците и гумите. Те са смеси, чиято основна съставка (свързващото вещество) е *естествен* или *синтетичен каучук* (Табл. 4).

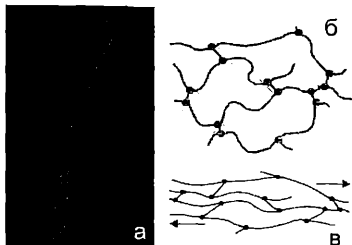
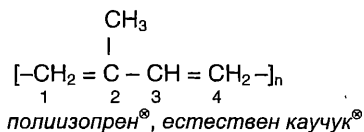
^{*} Бакелит – фирмена марка на първия произведен реактопластичен материал.

[†] Еластомери с нисък модул на еластичност $E < 10 \text{ MPa}$ се наричат *еластопласти*, а тези с $E > 10 \text{ MPa}$ – *каучуци*.

Каучуците са високомолекулни съединения, молекулите на които най-често съдържат двойни (π) връзки. Те са аморфни полимери с голяма еластичност и гъвкавост. Преди вулканизацията са неизползваеми – нямат устойчива форма, поради това се подлагат на *вулканизация* в съчетание с различни добавки.

Вулканизираните каучуци (гуми) имат *пространствено омрежена* структура, но много *по-слабо омрежена* (по-рехава) от тази на реактопластите, което определя еластичността им (фиг. 19). Подобно на тях те *не се стапят*.

Каучуците са делят на *естествени* и *синтетични*. **Естественият** каучук се съдържа в млечния сок на някои растения и е полимер на *изопрена*[®] с $n = 4000 \div 10000$ (Табл. 4). По негово подобие са синтезирани десетки видове каучуци.



Фиг. 19. Еластомер: а) изделие; б) рехава мрежеста структура; в) материал, подложен на опън.

Най-важните **синтетични каучуци** са *полимери* на бутадиена и на хлорбутадиена или *съполимери* на бутадиена със стирена и акрилонитрила (Табл. 4). Висококачествените каучуци, проявяват специфични свойства – като маслоустойчивост, по-висока механична якост и електроизолационно съпротивление и др.

Отделна група материали, притежаващи еластични свойства, са *термоеластопластите*. Това са каучуци, от които се получават гуми без вулканизация.

Като пример за **отражението на структурата** на макромолекулите **върху свойствата** на изделията може да служи сравнението между двата каучука – бутадиенстиренов (Buna S) и бутадиенакрилонитрилов (Buna N) (Табл. 4). Поради големия обем на бензеновото ядро ($-\text{C}_6\text{H}_5$) изделията от бутадиенстиренов каучук имат по-неплътна, по-рехава пространствена структура, тъй като макромолекулите не могат да се доближат и да се подредят плътно една до друга. В свободните пространства между тях лесно навлизат молекули на масла и разтворители – каучукът набъбва и губи свойствата си. Нитрилната група ($-\text{CN}$) е с малък обем, позволява плътна структура и затова акрилонитриловият каучук е *маслоустойчив* (Опит 2, задача 2).

[®] Buna произлиза от Butadien-Natrium. Натрият е бил използван като първия катализатор при производството на този каучук.

	Изходни вещества: мономер	Продукт на реакцията: полимер
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow$ <p>бута-1,3-диен*</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\sigma}{\overset{\pi}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \right]_n$ <p>Полибутадиен Бутадиенов каучук</p>
	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow$ <p>2-метил-бута-1,3-диен (изопрен®)</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \right]_n$ <p>Полиметилбутадиен Метилбутадиенов каучук (Изопренов каучук®)</p>
	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow$ <p>2-хлор-бута-1,3-диен (хлоропрен®)</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \right]_n$ <p>Полихлорбутадиен Хлорбутадиенов каучук (Хлоропренов каучук®)</p>
СЪПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \end{array} \rightarrow$ <p>бута-1,3-диен стирен</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right]_n$ <p>Полибутадиенстирен Бутадиенстиренов каучук (Буна-S®)</p>
	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \end{array} \rightarrow$ <p>бута-1,3-диен акрилонитрил</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$ <p>Полибутадиенакрилонитрил Бутадиенакрилонитрилов каучук (Буна-N®)</p>

* Наименованията и числата над въглеродните атоми са по номенклатурата на IUPAC.

Каучуците се преработват със следните добавки: *вулканизиращи агенти* – сяра, S_2Cl_2 , тиурам или кислородосъдържащи съединения за каучуците, които не съдържат двойни връзки (*безсярна вулканизация*); *ускорители и активатори*; *стабилизатори*; *пълнители* – креда, сажди; *пластификатори*; *оцветители и др.*, които се смесват и накрая се подлагат на вулканизация.

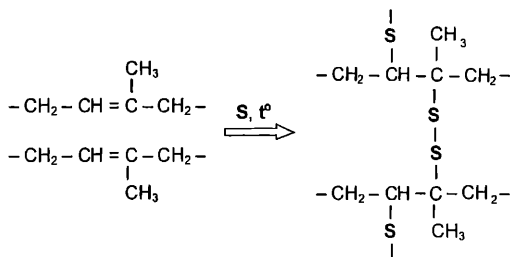
Вулканизацията е технологичен процес, протичащ както на горещо ($130+160^\circ C$), така и на студено, при който каучуковите молекули преминават в пространствени структури, като частично се свързват под действие на *вулканизиращи агенти*, образувайки при определени технологични норми *рехава пространствена мрежа* (фиг. 16–г, 19–б, –в и 20). Полученият високоеластичен (отн. деформация до 700+1000%), сравнително термоустойчив материал (до $120^\circ C$) носи названието *гума*. Пример за вулканизация със сяра е даден на фиг. 20, където се виждат *серните мостове* (присъединени атоми сяра на местата на отваряне на двойните връзки – т.нар. *свързана сяра*).

В невулканизираните каучукови смеси *сярата е свободна* (несвързана), но наличието ѝ в крайното изделие е нежелано. Свободна сяра се установява и когато вулканизационните процеси не протичат докрай. При кабелните изолации например тя води до бързо стареене на обвивката. То се дължи на загряването вследствие на образуващия се на повърхността на медното жило меден сулфид (CuS), който повишава съпротивлението му. За да се избегне окислението, се използват каучуци без двойни връзки, които подлежат на *безсярна вулканизация*. В този случай вулканизиращият агент е съединение, което съдържа кислород (оксиди и пероксиди).

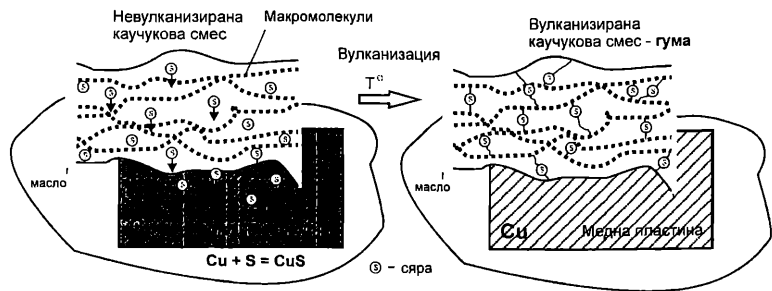
Окислението на медната повърхност до меден сулфид (CuS) и потъмняването ѝ може да се използва като качествена реакция за установяване на свободна сяра в подложените на вулканизация смеси (Фиг. 21) (Опит 1, Задача 1).

Вулканизираните каучуци не се разтварят в органични неполярни течности (спирт, бензин), а само набъбват. Някои набъбват в маслени среди, други са *маслоустойчиви* (Опит 1, Задача 2).

Както се вижда от фигури от 16 до 19, полимерните материали се различават много по своя вътрешен строеж, поради което имат силно различаващи се свойства при експлоатация.



Фиг. 20. Вулканизация на изопренов каучук



Фиг. 21. Несвързана и свързана сяра

Връзката между структурата и свойствата им може да се наблюдава при **поведението им при нагряване**, което се използва като метод за експресно идентифициране на полимерен материал (Опит 4).

Лабораторно упражнение Органични полимерни материали

Цел на упражнението: Придобиване на опит в различаването на трите групи полимерни материали и техни основни свойства.

Опит 1. Каучуци. Качествени реакции за определяне на свободна сяра и маслоустойчивост

Задача 1. Да се различи *вулканизирана каучукова смес* (гума) от *невулканизирана*, като се използва способността на несвързаната сяра да окислява медна повърхност.

Задача 2. Да се установи коя проба е от *маслоустойчив* каучук посредством сравнение на повърхността на образци след престоя им в масло при екстремни условия ($100 \div 120^\circ\text{C}$).

Начин на работа: В четири гнезда на порцеланова плочка се подреждат изследваните четири смеси: по едно късче каучук от всяка. Маркират се местата на пробите: под проби 1 и 2 (вулканизиран и невулканизиран каучук) се поставя по една медна пластинка с блестяща повърхност. Проби 3 и 4 са за изследване на маслоустойчивост и не се поставят върху медни пластинки.

Върху четирите проби се капват по 5 капки трансформаторно масло. Плочката престоява 30 min в термошкаф при $100 \div 120^\circ\text{C}$. След изтичане на времето тя се изважда и с помощта на стъклена пръчка каучуковите късчета се отместват от медните пластинки. Наблюдава се

промяната на цвета на металната повърхност. Състоянието на повърхността на останалите проби се установява чрез натиск със стъклена пръчка.

Опитни резултати от задача 1: Наблюдаваме промяната в цвета на медните пластинки от проба 1 и 2. Едната от тях е потъмняла поради образуващия се меден сулфид по реакцията $\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$.

Невулканизираните каучукови смеси съдържат *свободна сяра*. В маслена среда *несвързаната* (свободна) *сяра* се придвижва между макромолекулите (Фиг. 21). Медната повърхност се окислява според реакцията $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

Следователно потъмнялата медна пластинка показва къде се намира невулканизираната каучукова смес.

Извод: Банка №... съдържа невулканизирана каучукова смес. Образоването на меден сулфид е нежелано явление при процеса на вулканизацията и експлоатацията на кабели с каучукова изолация. То причинява повишаване на *електричното съпротивление* на медното жило, поради което изолацията се загарява и старее, т.е. става крехка и губи изолационните си качества.

Опитни резултати от задача 2: При притискане със стъклена пръчка на проби 3 и 4 се установява силно разめкване на едната от тях (станала е леплива). След престоя в маслото другата почти не се е променила, а само леко е набъбнала.

Неустойчивостта на каучуковата смес в масло се дължи на стиреновото ядро ($-\text{C}_6\text{H}_5$) (Табл. 4). Каучукът става леплив.

Маслоустойчивостта на каучука се дължи на нитрилната група ($-\text{CN}$), която е с много по-малък обем и каучуковите молекули се подреждат в плътна структура, поради което маслото не навлиза между тях и не се наблюдава размекване.

Извод: Проба №... е от маслоустойчив каучук. Да се напишат наименованието и структурната му формула. Каучуковата смес от проба №... е неустойчива в маслена среда. Да се напишат наименованието и структурната формула на каучука.

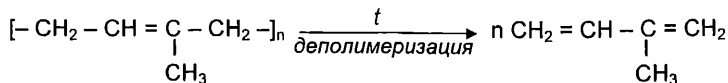
Опит 2. Депенмеризация на каучук. Установяване на двойни връзки.

Задача: Да се подложи на *депенмеризация* естествен каучук и да се докаже, че отделящото се вещество е мономерът *изопрен*.

При нагриване макромолекулата на изопреновия каучук се накъсва на съставните си части (мономерните звена) – протича термична деструкция (*депенмеризация*) и се получава изходният мономер *изопрен* (безцветна течност, $T_{\text{кипене}} = 34^\circ\text{C}$).

Той има 2 *двойни връзки*. Ако се установи, че получаващото се, неизменно съединение има такива връзки (каквито има в изопреновата

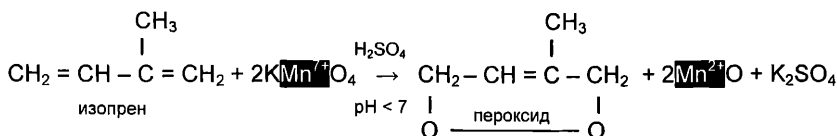
молекула), може да се твърди, че протича деполимеризация.



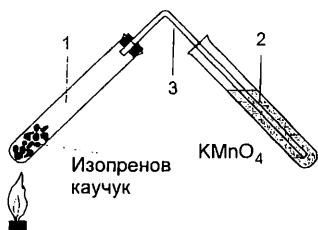
полиметилбутадиен
(полиизопрен[®], *изопренов каучук*[®])

метилбутадиен
(*изопрен*[®])

Двойни връзки се доказват чрез *присъединителна реакция на кислород* под действие на калиев перманганат (KMnO₄). Изопренът се окислява до пероксид, а Mn⁺⁷ (виолетов) се редуцира до Mn⁺² (слабо розов в кисела среда). Тази *цветна промяна* на разтвора на KMnO₄ показва наличие на изопрен в епруветката приемник. Обезцветяването на KMnO₄ става по следната реакция:



Начин на работа: В епруветка 1 се поставят няколко късчета изопренов (естествен) каучук, като отворът ѝ плътно се затваря с тапа, снабдена с газоотводна тръбичка 3. Епруветка 1 се нагрява до 90 + 95°C. Да се избягва овъгляването на материала! Краят на тръбичката се потапя в епруветка 2 с 4+5 mL бледовиолетов разтвор на калиев перманганат KMnO₄ (Фиг. 22).



Фиг. 22. Деполимеризация на изопрен

се променя до бледорозов.

Цветната промяна на KMnO₄ се дължи на редукцията на мангановия йон (Mn⁺⁷ + 5e⁻ → Mn⁺²). Отделящото се при нагряването на каучука органично вещество съдържа **двойни връзки** – това е *мономерът изопрен*, който обезцветява разтвора. Следователно наблюдаваният процес е *деполимеризация*.

Представете с химично уравнение деполимеризацията на полиизопрена (естествения каучук).

Извод: При нагряване изопреновият каучук деполимеризира до изходния мономер, който съдържа двойни връзки.

Опит 3. Разпознаване на основни групи полимерни материали

Задача: Да се наблюдават промяната във *външния вид* и *разликите в свойствата* при стайна температура и при нагряване на детайли от *термопласт*, *реактопласт* и *еластопласт* и да се определи номерът на банката, в която се намира съответният материал.

Начин на работа: Свойствата на трите групи материали се сравняват чрез упражняване на *механични* и *топлинни* въздействия върху късчета от полимерни материали 1, 2 и 3 с помощта на пинсета, ладийка и спиртна лампа (Табл. 5).

Таблица 5.
Разпознаване на термопласти, реактопласти и еластомери

Въздействия	Пластмаси		Еластопласти (еластомери, каучуци, гума)
	Термопласти	Реактопласти (дуропласти, бакелит)	
Механични с помощта на пинсета: точков натиск върху повърхността на образците, опън, огъване, усукване.	а) конструкционни: Повърхностно твърди, бегъл отпечатък върху пробата. Яки, трудно се огъват и усукват. Не се разтягат. б) листове, фолиа и уплътнители: Меки и еластични като гума. Забележим отпечатък, който се запазва за кратко.	Повърхностно по-твърди от конструкционните термопласти. При това натоварване върху образците не се образува отпечатък. Крежки, не се огъват, възможно е надраскване.	Меки и еластични. Отпечатъкът се запазва за кратко. При опън силно се деформират, а при отпускане възвръщат първоначалното си състояние.
Топлинни: бавно нагряване на <i>много малки!</i> късчета с помощта на ладийка директно в пламъка на спиртна лампа. Ако се стопят, се продължава до запалване.	Стапят се, преди да се запалят. След охлаждане възвръщат механичните си свойства (при натиск с пинсета) и запазват новата си форма.	Не променят механичните си свойства почти до деструкцията. Горят, без да се стапят. Последна фаза – деструкция.	Първоначално набъбват, след което изгарят. Характерна миризма на гума.
Резултати от опита:	Банка №	Банка №	Банка №

Опитни резултати: На най-долния ред на табл. 5 се записва предположението за това кой материал в коя банка се намира.

Изводи: Обобщете свойствата на трите групи полимерни материали с по две-три думи.

Опит 4. Идентифициране на термопластичен полимер чрез нагряване

Задача 1. Да се наблюдава поведението при нагряване на следните четири вида термопластични полимерни материали: *полиетилен* (ПЕ, PE), *полистирол* (ПС, PS), *полиамид* (ПА, PA), *поливинилхлорид* (ПВХ, PVC).

При нагряване термопластите преминават през три физични състояния: *стъкловидно, високоеластично, вискозно-течно* и накрая изгарят. Процесът на горене на полимер е реакция на взаимодействието му с атмосферния кислород (окисление), при която се получават едни и същи продукти. Поради това по продуктите, отделящи се при горенето, и по начина на горене може да се определи еднозначно видът на изследвания полимер. За тази цел се използват справочни таблици с точно описание на начина на горене (Табл. 6).

Начин на работа: В края на алуминиева ладийка се поставят една + две гранули от изпитвания материал и с помощта на пинсета се внася в пламъка на спиртна лампа. Регулира се разстоянието на гранулите до пламъка, така че те *постепенно да се разтопят*, преди да се запалят.

Опитни резултати: Наблюдението се извършва с помощта на таблица 5, като се стремим да запомним характерните особености в поведението на материала. Тези знания ще са необходими за откриване на вида на неизвестен полимер от следващата Задача 2.

Таблица 6.
Поведение на полимерни материали при нагряване

Наименование по IUPAC	Поведение при нагряване	Цвят на пламъка и продукти на горенето
1. Полиетен [– CH ₂ – CH ₂ –] _n (<i>Полиетилен</i> [®] , ПЕ, PE, Hostalen [®] -Германия Mirathen [®] и Lupolen [®] САЩ)	Гори бавно във и извън пламъка, стапя се и прокапва. Капките продължават да горят! При потапяне на телче в стопилката се изтегля нишка, която е жилава.	Отначало синкав пламък, който става жълтеникав със синя зона в основата. След загасване – мирис на загасена парафинова свещ.

<p>2. Полипропен</p> $\left[-\text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \right]_n$ <p>(<i>Полипропилен</i>[®], ПП, РР, Daplen[®]-Австрия, Hostalen РР[®]-Германия, Melitek[®]-Дания)</p>	<p>Лесно се запалва. Стапя се и прокапва. Гори бавно във и извън пламъка. При потапяне на телче в стопилката се изтегля нишка, която е жилава.</p>	<p>Светъл пламък, син в основата с жълто по края. Сладникава миризма, след загасване – мирис на загасена парафинова свещ.</p>
<p>3. Полистирен</p> $\left[-\text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{\text{CH}} - \right]_n$ <p>(<i>Полистирол</i>[®], ПС, PS, Luran[®]-Германия, Полистирол[®] - Русия, Styropor[®]-BASF)</p>	<p>Лесно се запалва. Гори във и извън пламъка. Изтеглената нишка е крехка след изстиване.</p>	<p>Жълт, пушлив пламък. Черен, гъст дим с отделяне на едри сажди. Характерна плодова миризма, идваща от бензеновото ядро.</p>
<p>4. Поливинилхлорид</p> $\left[-\text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{Cl}}}{\text{CH}} - \right]_n$ <p>(ПВХ, PVC, Vinidur[®], Hostalit[®], Ekadur[®], Trovidur[®], Decelith[®], Igelit[®])</p>	<p>Трудно се запалва, гори в пламъка и гасне извън него. Поради наличието на Cl след загасване се отделя бял дим. Проба за наличие на хлор с медна тел**.</p>	<p>Яркожълт с тясна зелена зона в основата. Парлива остра миризма на хлороводород.</p>
<p>5. Полиамид</p> $\left[-\text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \right]_n \text{ (капрон)}$ <p>(<i>полиамидна смола</i>[®], ПА, РА, Perlon[®]-Германия, Nylon[®]-САЩ)</p>	<p>Трудно се запалва, бързо гасне извън пламъка, гори с припламване. Изтеглената нишка е много здрава и жилава след изстиване.</p>	<p>Тъмносин пламък, жълт по края. Разлага се с отделяне на амоняк с мирис на горен рог или вълна.</p>
<p>6. Политетрафлуоретен</p> $\left[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \right]_n$ <p>(<i>Политетрафлуоретилен</i>[®], ПТФЕ, РТФЕ, Teflon[®]-САЩ, Hostafion[®]-Германия, Heydeflon[®])</p>	<p>Не се запалва, при нагряване до червена жар се разлага, без да се предхожда от стапяне.</p>	<p>Остра миризма на флуор. Газовете са отровни!</p>

** Проба за хлорни атоми (на Байлщайн): Медно телче се накалява до червено и се допира до полимерния образец, така че да се покрие със стопилка, и отново се внася в пламъка на лампата. При наличие на хлор пламъкът се оцветява в яркозелено, тъй като се образува CuCl_2 (зелен) по реакцията $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Задача 2. Да се определи *видът* на термопластите (гранули), поставени в банки 1, 2, 3 и 4.

Начин на работа: Както в задача 1.

Опитни резултати: Попълва се по-долу посочената таблица. Резултатите се сравняват с данните от Табл. 6, за да се установи *видът* на изследвания термопласт.

Идентифициране на термопласти

Банка №	Поведение при нагряване	Цвят на пламъка и продукти на горенето	Наименование и структурна формула
1			
2			
3			
4			

ГАЛВАНИЗИРАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИЦИ

Галванизираниите пластмасови изделия имат широко приложение в много области на електронната индустрия и бита. Те съчетават красивия външен вид и специфичните свойства на металните повърхности с относително ниската маса на полимерите и една достъпна и евтина технология. Технологията за галванизирание е част от индустриалните технологии за производство на печатни платки.

Всеки диелектрик може да се галванизира при условие, че *повърхността му бъде предварително микроограпавена* по подходящ начин. Това е възможно при наличието на поне две фази в структурата му, едната от които се разтваря повърхностно в подходящ байцващ електролит.

Най-често на галванизирание се подлагат специално създадени за тази цел присадени ABS-съполимери (акрилнитрил-бутадиен-стирен), които в структурно отношение представляват трикомпонентна двуфазна система в аморфно състояние. Едната фаза оформя твърдата стиренакрилнитрилна матрица (SAN), която е съполимер на стирена и акрилонитрила, а втората – каучуковата (полибутадиеновата) фаза, разпределена равномерно в матрицата под формата на глобули с размери $0,1 \div 1 \mu\text{m}$. Тази структура е много добра предпоставка за равномерно микроограпавяване на повърхността и оттам – за добрата адхезия на металното покритие към основата.

Повишената адхезия на металното покритие към пластмасата се обяснява с механичното закотвяне на покритието в микрокаверните, формирани при байцването на диелектричната повърхност. При този процес се изменя не само микрогеометрията, но и химичната природа

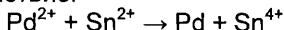
на повърхностния слой, което е определящо за доброто сцепление на отложеното покритие.

Основни процеси при галванизирание на ABS-съполимери:

- **Байцване** на ABS-съполимер. Става във водни разтвори на сярна и хромена киселина с високи концентрации, при висока температура. SAN-матрицата остава незасегната по време на байцването, докато каучуковият компонент на повърхността на образеца се окислява и деструктира. В резултат на това по повърхността на пластмасата остават микрокаверни, в които се закотвя металното покритие.
- **Активирание**. При този процес върху повърхността се формират зародиши от благородни метали в атомно състояние, играещи ролята на каталитично активни центрове, около които се заражда и нараства отлагачното се метално покритие.

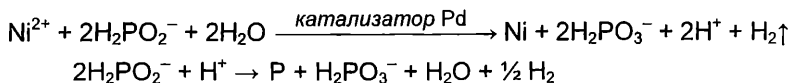
Активирането може да се извърши по два начина – йонно или колоидно.

За галванизирание на пластмаси, тъкани, керамика, се предпочита колоидният метод. Използват се силно солнокисели разтвори за получаването на Pd-Sn золни частици с размери $2 \div 10$ nm, които се адсорбират върху диелектричната повърхност. При следващата операция – редукция (акселериране), се разтварят стабилизиращите йонни обвивки на колоидните частици. Между двата метални йона, изграждащи ядрото, се извършва окислително-редукционно взаимодействие:



Атомите Pd се задържат върху диелектрика, а Sn^{4+} под формата на хидролизни продукти се отмиват с течаща вода.

- **Метализиране**. Активираната повърхност се никелира в разтвори, съдържащи Ni^{2+} , редуктор (натриев хипофосфит NaH_2PO_2 или борсъдържащо съединение), стабилизатори, буферирани вещества, блясъкообразуватели и други добавки. Протичат следните основни процеси:



Съгласно втората химична реакция в изграждащото се покритие се включва и фосфор. Съдържанието му варира от 6÷7% при алкалните електролити и до 15% при киселите.

При използване на борсъдържащи редуктори в никеловото покритие са включва бор.

Химично отложените покрития са тънки и се налага удебеляване по електрохимичен път.

Метализиране на тъкани

Метализираните тъкани намират приложение в медицината като защитни екрани при прилагане на различни лъчения с терапевтична цел. При химичното никелиране в зависимост от използвания редутор (натриев хипофосфит или боросъдържащо съединение) се формират сплавни Ni-P или Ni-B-покрития. Именно първите притежават качествата на защитни екрани. Покритието се нанася най-често върху ацетатна и полиестерна коприна.

При тъканите не се налага микрограпавяване, тъй като реалната повърхност е над 100 пъти по-голяма от геометричната. Достатъчно е да се проведе обезмасляване в разтвор на NaOH при 60°C за около 10 min. Всяка следваща операция е идентична с тези при галванизирание на ABS-съполимери.

Лабораторно упражнение

Галванизирание на диелектрици

Цел на упражнението: Да се демонстрира на студентите технологията за химично метализиране на диелектрични материали (пластмаса, тъкани и др.)

Опит 1: Галванизирание на ABS-съполимери

Начин на работа: Технологичната схема за галванизирание на ABS-съполимери включва следните операции:

1. Байцване – в разтвор с високо съдържание на CrO_3 и H_2SO_4 при температура $60 \div 65^\circ\text{C}$ и продължителност на процеса $12 \div 15$ min.

Следва измиване с течаща вода.

2. Преактивиране – в 3 M HCl при стайна температура и времетраене на процеса от $1 \div 3$ min. Предназначението на тази операция е удължаване на живота на активирания разтвор, чието разреждане с вода води до коагулацията му.

Междинно измиване не се прави.

3. Активиране – в колоиден паладиево-калай-хлориден разтвор при стайна температура за $3 \div 5$ min.

Следва измиване с течаща вода.

4. Редукция – в 1 M NaOH при стайна температура за $3 \div 4$ min. Образците се измиват с течаща вода.

5. Химично никелиране – извършва се в кисел (pH 4,6 ÷ 4,8) или алкален електролит (pH 9 ÷ 9,5) при температури 60 ÷ 65°C за киселия и при 30°C за алкалния за 10 ÷ 12 min.

След никелирането образците се измиват с течаща вода и се подсушават.

Опитни резултати: Получават се химично никелирани образци от ABS-съполимер. Видът им е на изработени от метал.

Изводи: Метализираните по химичен път диелектрични изделия могат да заменят тежките и скъпоструващи метални изделия. Металните покрития придават на изделието нови повърхностни свойства като топло- и електропроводност, оптични и магнитни свойства, податливост на запояване и пр. Те повишават топло- и светлинната устойчивост, забавяйки стареенето на диелектричния материал.

Опит 2: Галванизиране на тъкани

Начин на работа: Работи се по следната технологична схема:

1. Обезмасляване

Натриева основа, NaOH	200 g/L
Температура	60+65°C
Времетраене	15 min

Следва измиване с течаща вода

2. Предактивиране

Солна киселина, HCl (отн.пл. 1,19)	250 mL/L
Температура	18+25°C
Времетраене	15 min

3. Активиране

Концентрат А-75-11	100 mL/L
Солна киселина, HCl	250 mL/L
Температура	18+25°C
Времетраене	3 min

Следва обилно измиване с течаща вода.

4. Редукция

Концентрат Х-75-4	100 mL/L
Температура	18+25°C
Времетраене	3 min

Измиване с течаща вода.

5. Химично никелиране – в кисел или алкален електролит.

Кисел електролит:

Част А: NS-75-5	44 mL/L
-----------------	---------

Част В: NR-75-8	27 mL/L
Част С: NK-79-2	250 mL/L
pH	4,6÷4,8
Температура	55÷65°C

Алкален електролит:

Част А: NS-75-5	56 mL/L
Част В: NR-75-8	37 mL/L
Част С: N-75-6	125 mL/L
pH	9 ÷ 9,5
Температура	30°C

Концентратите А-75-11, X-75-4, NS-75-5, NR-75-8, NK-79-2 и N-75-6 са разработени и се произвеждат в ТУ-София.

Въпроси за самоконтрол:

1. Защо е необходимо байцване на полимерната повърхност преди химично метализиране?
2. Защо при химично метализиране на тъкани не се прави байцване, а само обезмасляване на повърхността?
3. Как се постига каталитично активиране на диелектричната повърхност? Какви продукти се получават след активиране и след редукция?
4. От какви електролити се отлага химично никелово покритие?
5. Какви сплавни покрития се получават при химично никелиране в електролити, съдържащи редуктор натриев хипофосфит или боросъдържащо съединение?

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Ганчева, Е. Добрева, И. Яначкова, *Ръководство за лабораторни упражнения по химия*, Наука и изкуство, София, 1990.
2. П. Динев, Ч. Димитров, Л. Пиндева, Н. Ганева, М. Вичева, М. Ръсовска, А. Аламиноф, *Ръководство по технологичен практикум*, Нови знания, 2004.
3. А. Цветанова, С. Калчева, М. Мачкова, А. Попова, И. Каназирски, *Практикум по физикохимия и колоидна химия*, изд. ХТМУ, 2005.
4. Л. Генев, М. Манева-Петрова, *Неорганична химия, I и II част*, Наука и изкуство, София, 1990.
5. Х. Петров, М. Енчева, *Обща химия*, Техника, София, 1999.
6. И. Ненов, *Основи на електрохимията*, Техника, 1989.
7. Р. Райчев, *Корозия и защита на материалите*, Нови знания, 2001.
8. Т. Ганчева, *Структура и свойства на конструкционните полимерни материали*, Техника, София, 1982.
9. П. Велев, *Преработване на пластмаси*, София, изд. ХТМУ, 2005.
10. И. Маркова-Денева, *Материали за електрониката и микроелектрониката*, изд. ВХТИ, София, 1995.
11. W. Amann, W. Eisner, P. Gietz u.a., *Elemente Chemie II*, Ernst Klett, 2003.
12. H. R. Christen, *Einführung in die Chemie*, Moritz Diesterweg, Frankfurt am Main, 1984.
13. А. Гуров, Ф.Бадаев, Л. Овчаренко, В. Шаповал, *Химия*, изд. МГТУ им. Баумана, Москва, 2007.
14. T. Brown, H. Eugene Le May Jr., B. Bursten, *Chemistry – The central Science*, Prentice Hall, 2000.
15. D. Ebbing, *General Chemistry*, Houghton Mifflin Company, 1996.
16. P. Arnaud, *Chimie physique*, DUNOD, Paris, 1998.
17. B. Tzaneva, Y. Marchéva, *Travaux pratiques de chimie*, изд. ТУ-София, 2008.
18. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Second edition, 1993.
19. БДС- ISO 2079 *Повърхностна обработка и метални покрития. Обща класификация на термините.*
20. БДС- ISO 8044 *Корозия на металите и сплавите. Речник.*

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

Предговор	3
Правила за безопасна работа в химична лаборатория	4
Прибори и пособия, използвани в химичната лаборатория	5
ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ. ХИДРОЛИЗА НА СОЛИ	6
<u>Лабораторно упражнение:</u> Електролитна дисоциация. Хидролиза на соли	13
ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ	15
ЕЛЕКТРОДЕН ПОТЕНЦИАЛ	19
<u>Лабораторно упражнение:</u> Електродни потенциали	23
НЯКОИ ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛИТЕ	26
<u>Лабораторно упражнение:</u> Някои химични свойства на металите	28
ЕЛЕКТРОЛИЗА. ХИМИЧНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ТОК	31
<u>Лабораторно упражнение:</u> Електролиза. Химични източници на ток	38
КОРОЗИЯ НА МЕТАЛИТЕ	44
<u>Лабораторно упражнение:</u> Корозия на металите	46
ЗАЩИТА НА МЕТАЛИТЕ ОТ КОРОЗИЯ	52
<u>Лабораторно упражнение:</u> Защита на металите от корозия	56
ПОЛИМЕРИ	59
<u>Лабораторно упражнение:</u> Органични полимерни материали	68
ГАЛВАНИЗИРАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИЦИ	74
<u>Лабораторно упражнение:</u> Галванизирание на диелектрици	76
Литература	79