

Московский государственный технический университет  
имени Н.Э. Баумана

---

**П.В. Слитиков, А.А. Гуров, А.М. Голубев**

**Выполнение домашних заданий  
по курсу общей и неорганической химии**

*Методические указания*

*Часть 2*



Москва  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МГТУ им. Н. Э. Баумана  
2015

УДК 54  
ББК 24.1  
С 47

Издание доступно в электронном виде на портале *ebooks.bmstu.ru*  
по адресу: <http://ebooks.bmstu.ru/catalog/111/book1133.html>

Факультет «Фундаментальные науки»  
Кафедра «Химия»

*Рекомендовано Редакционно-издательским советом  
МГТУ им. Н. Э. Баумана в качестве методических указаний*

**Слитиков, П. В.**

С47

Выполнение домашних заданий по курсу общей и неорганической химии : методические указания. — Ч. 2 / П. В. Слитиков, А. А. Гуров, А. М. Голубев. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. — 36, [4] с.

ISBN 978-5-7038-4176-1

Методические указания содержат два домашних задания по модулям «Коррозия металлов и защита металлов от коррозии» и «Химия элементов и их соединений». Приведены примеры решения типовых задач и рассмотрены требования для написания реферативно-исследовательской работы. В приложении представлены необходимые справочные материалы.

Для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки «Технология проектирования радиоэлектронных устройств» и изучающих курс «Общая и неорганическая химия».

УДК 54  
ББК 24.1

ISBN 978-5-7038-4176-1

© МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015  
© Оформление. Издательство  
МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Представленные методические указания являются сборником задач для выполнения домашних заданий по курсу «Общая и неорганическая химия» для бакалавров направления подготовки «Технология проектирования радиоэлектронных устройств». Изучаемая дисциплина состоит из двух модулей: «Коррозия металлов и защита металлов от коррозии» и «Химия элементов и их соединений», последний из которых предполагает в качестве домашнего задания не только решение ряда задач, но и выполнение реферативно-поисковой работы по теме «Металлы». Такой подход еще не был реализован в рамках преподавания данной дисциплины.

Решение домашних заданий способствует формированию следующих компетенций.

Дисциплинарные компетенции:

- владение основами теории фундаментальных разделов общей и неорганической химии;
- умение определять, сравнивать и анализировать основные физико-химические характеристики веществ, используя табличные данные.

Общекультурные компетенции:

- владение культурой мышления, способностью к постановке цели и выбору путей ее достижения, к восприятию информации, ее анализу и обобщению;
- умение логично, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь;
- понимание социальной значимости будущей профессии;
- способность к приобретению новых знаний с использованием современных образовательных и информационных технологий;
- способность работать самостоятельно, целенаправленно применять базовые знания в области естественных наук в профессиональной деятельности;
- способность к познавательной деятельности.

После решения предложенных домашних заданий студент должен иметь представление о:

- закономерностях протекания химических и электрохимических процессов в растворах, окислительно-восстановительных реакций, электрохимических процессов в гальваническом элементе и при электролизе, об областях применения электрохимических процессов;
- химической и электрохимической коррозии, особенностях коррозии в естественных условиях, методах защиты металлов от коррозии (металлические защитные покрытия, протекторы);
- общих свойствах металлов, особенностях их строения, физических и химических свойствах, областях применения;
- химических свойствах и вариантах получения основных соединений  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -элементов, области их применения.

## ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ № 1

### Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии

#### Примеры решения задач

**Задача 1.** Магний и цинк корродируют в морской воде по электрохимическому механизму с плотностью коррозионного тока  $i_{\text{корр}} = 0,034 \text{ А/м}^2$ . Какой из металлов корродирует быстрее? Ответ подтвердить расчетами глубинного показателя  $r_{\text{глуб}}$  скорости коррозии. К какой группе коррозионной стойкости относятся эти металлы? Какой балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости соответствует им? Рассчитать для них массовый показатель  $r_{\text{масс}}$  скорости коррозии.

*Решение.* Плотность коррозионного тока связана с массовым и глубинным показателями скорости коррозии следующими соотношениями:

$$i_{\text{корр}} = r_{\text{масс}} \frac{Z_M}{24M_M} 26,8, \quad i_{\text{корр}} = r_{\text{глуб}} \frac{Z_M \rho_M}{365 \cdot 24M_M} 26,8,$$

где  $\rho_M$  — плотность металла,  $\text{кг/м}^3$ ;  $M_M$  — молярная масса атомов,  $\text{г/моль}$ ;  $Z_M$  — зарядовое число ионов металла. Следовательно,

$$r_{\text{масс Mg}} = \frac{24M_{\text{Mg}} i_{\text{корр}}}{26,8 Z_{\text{Mg}}} = \frac{24 \cdot 24,30 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2} = 0,37 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{сут});$$

$$r_{\text{глуб Mg}} = \frac{365 \cdot 24M_{\text{Mg}} i_{\text{корр}}}{26,8 Z_{\text{Mg}} \rho_{\text{Mg}}} = \frac{365 \cdot 24 \cdot 24,30 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2 \cdot 1737} = 0,078 \text{ мм/год};$$

$$r_{\text{масс Zn}} = \frac{24M_{\text{Zn}} i_{\text{корр}}}{26,8 Z_{\text{Zn}}} = \frac{24 \cdot 65,39 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2} = 1,00 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{сут});$$

$$r_{\text{глуб Zn}} = \frac{365 \cdot 24M_{\text{Zn}} i_{\text{корр}}}{26,8 Z_{\text{Zn}} \rho_{\text{Zn}}} = \frac{365 \cdot 24 \cdot 65,39 \cdot 0,034}{26,8 \cdot 2 \cdot 7133} = 0,051 \text{ мм/год}.$$

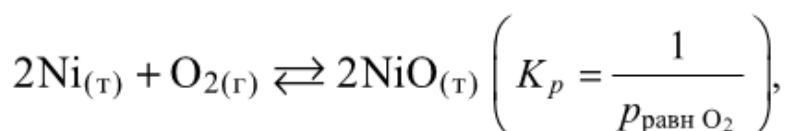
Глубинный показатель скорости коррозии можно также рассчитать и через массовый. Они связаны между собой соотношением

$$r_{\text{глуб}} = r_{\text{масс}} \frac{365}{\rho_{\text{М}}}.$$

Таким образом, быстрее корродирует магний, так как  $r_{\text{глуб Mg}} > r_{\text{глуб Zn}}$ . По значению глубинного показателя скорости коррозии магний и цинк принадлежат к группе стойких металлов, но магнию соответствует 4-й, а цинку 5-й балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости (см. табл. П1 в приложении).

**Задача 2.** Подтвердить термодинамическую возможность газовой коррозии (высокотемпературного окисления) никелевого изделия при  $T = 700$  К в газовой смеси, парциальное давление кислорода в которой равняется 0,01 атм, если коррозия сопровождается образованием на поверхности изделия оксида NiO. Вычислите парциальное давление кислорода, ниже которого коррозия прекратится при заданной температуре. Определите температуру, выше которой коррозия станет невозможной при стандартных состояниях компонентов.

*Решение.* Для подтверждения возможности газовой коррозии, описываемой уравнением



рассчитывают значение энергии Гиббса протекающего процесса при  $T = 700$  К. Для этого используют уравнение изотермы Вант-Гоффа, которое для рассматриваемого процесса выглядит как

$$\Delta_r G_{700} = \Delta_r G_{700}^0 + R \cdot 700 \ln \frac{1}{\tilde{p}_{\text{O}_2}}.$$

Стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G_{700}^0$  находят по приближенной форме уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta_r G_{700}^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 - 700 \Delta_r S_{298}^0.$$

Значение энтальпии реакции  $\Delta_r H_{298}^0$  вычисляют по следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298 \text{ NiO}}^0 - 2\Delta_f H_{298 \text{ Ni}}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ O}_2}^0 = \\ &= 2(-239,7) - 2 \cdot 0 - 0 = -479,4 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Аналогично по справочным значениям стандартной энтропии  $S_{298}^0$  находят энтропию химической реакции  $\Delta_r S_{298}^0$ :

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298 \text{ NiO}}^0 - 2S_{298 \text{ Ni}}^0 - S_{298 \text{ O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 37,9 - 2 \cdot 29,9 - 205,0 = -189,0 \text{ Дж/К.}\end{aligned}$$

В итоге

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{700}^0 &= -479,4 - 700(-189,0 \cdot 10^{-3}) = -347,1 \text{ кДж;} \\ \Delta_r G_{700} &= -347,1 - 8,31 \cdot 700 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 0,01 = -373,9 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Так как  $\Delta_r G_{700} < 0$ , то газовая коррозия изделия из никеля в данных условиях термодинамически возможна. Она не будет протекать, если

$$\Delta_r G_{700} = \Delta_r G_{700}^0 + R \cdot 700 \ln \frac{1}{\tilde{p}_{\text{O}_2}} > 0,$$

$$\ln \tilde{p}_{\text{O}_2} < \frac{\Delta_r G_{700}^0}{R \cdot 700} \text{ и}$$

$$\tilde{p}_{\text{O}_2} < \exp\left(\frac{-347100}{8,31 \cdot 700}\right) \text{ или } p_{\text{O}_2} < 1,22 \cdot 10^{-26} \text{ атм.}$$

Температуру, выше которой коррозия будет невозможна при стандартных состояниях компонентов, можно найти из неравенства

$$\Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 > 0.$$

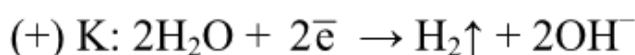
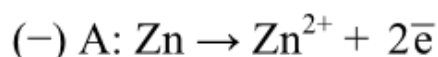
Подставив значения  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$ , получим

$$T > \frac{479400}{189} = 2536,5 \text{ К.}$$

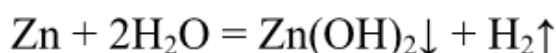
**Задача 3.** Расчетами ЭДС  $E_{298}$  коррозионного элемента и энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}$  коррозионного процесса подтвердите возможность электрохимической коррозии при температуре 298,15 К изделия из цинка, находящегося в деаэрированной воде с  $\text{pH} > 7$ .

Предполагается, что коррозия протекает с выделением водорода и образованием  $\text{Zn(OH)}_2$ , произведение растворимости которого при  $T = 298,15 \text{ К}$  составляет  $3,1 \cdot 10^{-15}$ .

*Решение.* Вначале возможные электродные процессы описывают уравнениями:



складывая которые, получают суммарное уравнение, описывающее коррозионный процесс в целом:



Далее по адаптированному для  $T = 298,15 \text{ К}$  уравнению Нернста рассчитывают потенциал анода — цинкового электрода:

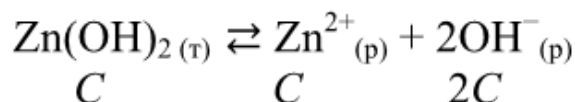
$$\varphi_a = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\widetilde{\text{Zn}}^{2+}],$$

где  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$  — стандартный потенциал цинкового электрода (справочная величина). Относительное значение концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  есть

$$[\widetilde{\text{Zn}}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^0},$$

где  $[\text{Zn}^{2+}]$  — абсолютное значение концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $C^0 = 1 \text{ моль/л}$  — стандартная молярная концентрация.

Равновесную концентрацию ионов цинка  $[\text{Zn}^{2+}]$  находят по значению произведения растворимости  $\text{ПР}_{\text{Zn(OH)}_2}$ . В водном растворе малорастворимого вещества, которым является  $\text{Zn(OH)}_2$ , устанавливается равновесие, описываемое уравнением



По определению

$$\text{ПР}_{\text{Zn(OH)}_2} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = C(2C)^2 = 4C^3,$$

где  $C$  — молярная концентрация насыщенного водного раствора  $\text{Zn(OH)}_2$  или растворимость последнего. Следовательно,



$$[\text{Zn}^{2+}] = C = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,1 \cdot 10^{-15}}{4}} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$[\widetilde{\text{Zn}}^{2+}] = 9,2 \cdot 10^{-6},$$

$$[\text{OH}^-] = 2C = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

После подстановки найденного значения в уравнение Нернста получают

$$\varphi_a = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg(9,2 \cdot 10^{-6}) = -0,912 \text{ В}.$$

Из приведенного уравнения катодного процесса следует, что это уравнение водородного электрода, адаптированного для  $T = 298,15 \text{ К}$ , форма уравнения Нернста для которого имеет вид

$$\varphi_k = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}.$$

Поскольку в процессе коррозии среда (вода) подщелачивается (см. уравнение катодного процесса) и pH среды становится больше 7, его значение находят через ионное произведение воды  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$  и рассчитанную из  $\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2}$  равновесную концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, или}$$

$$[\widetilde{\text{H}}^+] = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда

$$\text{pH} = -\lg[\widetilde{\text{H}}^+] = -\lg(5,6 \cdot 10^{-10}) = 9,3.$$

Относительное значение парциального давления водорода  $\tilde{p}_{\text{H}_2}$  в атмосфере Земли составляет  $5 \cdot 10^{-7}$ . После подстановки значений pH и  $\tilde{p}_{\text{H}_2}$  в адаптированную форму уравнения Нернста получают

$$\varphi_k = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 9,3 - 0,0295 \cdot \lg(5 \cdot 10^{-7}) = -0,360 \text{ В}.$$

Далее,

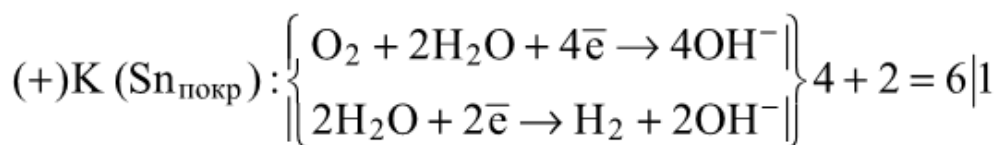
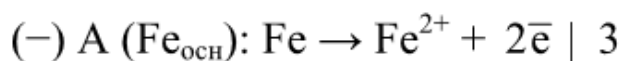
$$E_{298} = E_{298} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = -0,360 - (-0,912) = 0,552 \text{ В},$$

$$\Delta_r G_{298} = -nFE = -2 \cdot 96485,3 \cdot 0,552 = -106,52 \text{ кДж}.$$

Поскольку  $E_{298} > 0$  и  $\Delta_r G_{298} < 0$ , то коррозия изделия из цинка в данных условиях с выделением  $\text{H}_2$  и образованием  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  возможна.

**Задача 4.** Изделие из луженого железа с нарушением целостности покрытия подверглось электрохимической коррозии в водном растворе с  $\text{pH} = 7$ . При этом поглотилось 305 мл  $\text{O}_2$  и выделилось 122 мл  $\text{H}_2$ , измеренных при стандартных условиях. Приведите уравнения анодного и катодного процессов. Рассчитайте массу прокорродировавшего при этом металла.

*Решение.* Сравнивая значения стандартных электродных потенциалов железа и олова (табл. П2), можно видеть, что  $\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В} < \varphi^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$ . Следовательно, оловянное покрытие на железном изделии является катодным и защищает его только механически, а электрохимически оно его разрушает. В соответствии с механизмом защитного действия будет протекать разрушение основы, т. е. железа. По условию задачи на катоде протекают две реакции: одна с поглощением  $\text{O}_2$  (кислородная деполяризация), другая с выделением  $\text{H}_2$  (водородная деполяризация). Таким образом, анодный и катодный процессы описывают уравнения



Число молей эквивалентов поглощенного  $\text{O}_2$  и выделившегося  $\text{H}_2$  на катоде

$$n_{\text{экв O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{экв O}_2}} = \frac{305 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{6,1 \text{ л / моль экв O}_2} = 0,05 \text{ моль экв O}_2,$$

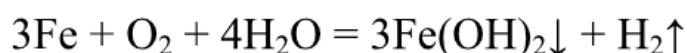
$$n_{\text{экв H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{экв H}_2}} = \frac{122 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{12,2 \text{ л / моль экв H}_2} = 0,01 \text{ моль экв H}_2,$$

где  $V_{\text{экв O}_2}$  и  $V_{\text{экв H}_2}$  — молярные объемы химических эквивалентов при стандартных условиях кислорода и водорода соответственно. Суммарное число молей эквивалентов газов, подвергшихся превращению на катоде:  $n_{\text{экв } \Sigma} = 0,05 + 0,01 = 0,06$  моль экв. Согласно закону эквивалентов, такое же число молей эквивалента железа прокорродировало. Следовательно, масса железа составит

$$m_{\text{Fe}} = M_{\text{экв Fe}} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{M_{\text{Fe}}}{Z_{\text{экв Fe}}} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{55,9}{2} 0,06 = 1,68 \text{ г},$$

где  $M_{\text{экв Fe}}$  и  $Z_{\text{экв Fe}}$  — молярная масса химического эквивалента железа и его эквивалентное число соответственно.

Складывая уравнения анодного и катодного процессов, предварительно уравнив с помощью коэффициентов 3 и 1 число отдаваемых и принимаемых электронов, получаем уравнение, описывающее коррозионный процесс:



Вторым продуктом коррозии является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . В соответствии с законом эквивалентов, его масса составляет

$$m_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = M_{\text{экв Fe}(\text{OH})_2} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{Z_{\text{экв Fe}(\text{OH})_2}} n_{\text{экв } \Sigma} = \frac{89,9}{2} 0,06 = 2,7 \text{ г},$$

где  $M_{\text{экв Fe}(\text{OH})_2}$  и  $Z_{\text{экв Fe}(\text{OH})_2}$  — молярная масса химического эквивалента  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и его эквивалентное число соответственно.

### Задачи для самостоятельного решения

Для решения задач используйте справочные данные, приведенные в приложении (табл. П1–П5).

**Задачи 1–10.** Рассчитайте глубинный показатель скорости коррозии  $r_{\text{глуб}}$  и плотность коррозионного тока  $i_{\text{корр}}$ , если известен массовый показатель скорости коррозии металла  $r_{\text{масс}}$  в морской воде. К какой группе коррозионной стойкости относится металл и какой балл десятибалльной шкалы коррозионной стойкости ему соответствует?

№ задачи	Металл	$r_{\text{масс}}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$	№ задачи	Металл	$r_{\text{масс}}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$
1	Pb	8,991	6	Cu	0,519
2	Fe	0,552	7	Al	0,492
3	Sn	7,714	8	Mg	0,963
4	Ni	0,321	9	Cd	0,765
5	Ti	1,008	10	Zn	1,000

**Задачи 11–18.** По фактору сплошности Пиллинга — Бедвордса определите, у какого из металлов ( $M_1$ ,  $M_2$ ) оксидная пленка ( $ОП_1$ ,  $ОП_2$ ) на поверхности обладает лучшими защитными свойствами против коррозии. Определите температуру, выше которой у каждого из указанных металлов защитные свойства пленки перестанут существовать.

№ задачи	Металл $M_1$	Оксидная пленка $ОП_1$	Металл $M_2$	Оксидная пленка $ОП_2$
11	Cu	CuO	Sn	SnO
12	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	MgO
13	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	NiO
14	Zn	ZnO	Pb	PbO
15	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	WO <sub>3</sub>
16	Co	CoO	Cu	Cu <sub>2</sub> O
17	Mo	MoO <sub>3</sub>	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
18	Pb	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe	FeO

**Задачи 19–28.** Определите термодинамическую возможность окисления металла  $M$  кислородом при стандартных условиях. Рассчитайте значение парциального давления кислорода, ниже которого невозможно окисление металла  $M$ . Приведите уравнение соответствующей реакции.

№ задачи	Металл $M$	Продукт окисления	№ задачи	Металл $M$	Продукт окисления
19	Zn	ZnO	24	Mg	MgO
20	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	Co	CoO
21	Ag	Ag <sub>2</sub> O	26	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22	Cu	CuO	27	Sn	SnO
23	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	Pb	PbO

**Задачи 29–36.** Расчетами стандартных энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  процесса и ЭДС  $E^0$  коррозионного элемента подтвердите возможность коррозии металла, согласно приведенному уравнению. Запишите уравнения соответствующих электродных процессов.

№ задачи	Уравнение процесса
29	$4\text{Ag}_{(т)} + 2\text{CO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Ag}_2\text{CO}_{3(т)}$
30	$\text{Cu}_{(т)} + 2\text{FeCl}_{3(р)} = 2\text{FeCl}_{2(р)} + \text{CuCl}_{2(р)}$
31	$2\text{Cu}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_{3(т)}$
32	$2\text{Fe}_{(т)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{O}_{2(г)} + 4\text{CO}_{2(г)} = 2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2(р)$
33	$2\text{Zn}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{ZnCO}_{3(т)}$
34	$2\text{FeCl}_{3(р)} + \text{Fe}_{(т)} = 3\text{FeCl}_{2(р)}$
35	$2\text{Fe}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2(т)$
36	$2\text{Pb}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{PbCO}_{3(г)}$

**Задачи 37–48.** Расчетами стандартных ЭДС  $E^0$  коррозионного элемента и энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  коррозионного процесса подтвердите возможность электрохимической коррозии при  $T = 298$  К изделия из металла в аэрированном растворе с указанными значениями pH и активности ионов металла  $a_{\text{M}^{z+}}$ .

№ задачи	Металл М	pH	$a_{\text{M}^{z+}} \cdot 10^4$ , моль/л	№ задачи	Металл М	pH	$a_{\text{M}^{z+}} \cdot 10^4$ , моль/л
37	Mg	6,0	15	43	Sn	8,0	5
38	Zn	8,0	62	44	Pb	6,0	77
39	Ag	3,0	8	45	Cu	3,0	3
40	Fe	5,5	13	46	Cd	5,0	25
41	Al	7,0	6	47	Co	5,0	38
42	Ni	6,0	46	48	Mn	6,0	92

**Задачи 49–60.** Контактирующие изделия, изготовленные из двух различных металлов ( $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ), находятся при 298 К в аэрированном растворе с указанными значениями pH и активности ионов корродирующего металла  $a_{\text{M}^{z+}}$ . Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при данном виде электрохимической коррозии,

и уравнение суммарной реакции. Рассчитайте ЭДС  $E$  коррозионного элемента и энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  коррозионного процесса.

№ задачи	Металл		pH	$a_{M^{z+}} \cdot 10^4$ , моль/л	№ задачи	Металл		pH	$a_{M^{z+}} \cdot 10^4$ , моль/л
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>				M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>		
49	Al	Fe	8,0	46	55	Ag	Ni	5,0	13
50	Zn	Cd	9,0	5	56	Pb	Al	7,0	6
51	Fe	Zn	6,0	77	57	Fe	Pb	7,0	8
52	Sn	Mg	7,0	3	58	Cd	Mg	5,0	12
53	Ni	Ag	5,0	25	59	Cu	Ag	3,0	7
54	Cu	Sn	4,0	8	60	Sn	Zn	9,0	25

**Задачи 61–66.** В результате атмосферной коррозии изделия из металла  $M$  образовалось  $m$  его гидроксида  $M(OH)_2$ . Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции данного вида коррозии. Вычислите массу проржавевшего металла и объем поглощенного при этом газа при стандартных условиях.

№ задачи	Металл $M$	$m_{M(OH)_2}$ , г	№ задачи	Металл $M$	$m_{M(OH)_2}$ , г
61	Sn	0,018	64	Fe	0,125
62	Pb	0,112	65	Zn	0,262
63	Cd	0,241	66	Mn	0,304

**Задачи 67–75.** Уравнениями опишите электродные процессы и суммарную реакцию, протекающую при коррозии железного изделия с указанным покрытием в случае нарушении целостности последнего. Рассмотрите случаи коррозии: а) во влажной атмосфере; б) в кислотной деаэрированной среде. К какому виду (анодное, катодное) относится данное покрытие и каков механизм его защитного действия?

№ задачи.....	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Металл покрытия.....	Sn	Zn	Mg	Ag	Pb	Ni	Cd	Cu	Au

**Задачи 76–85.** Какой металл коррозионной пары  $M_1$ – $M_2$  является протектором? Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции электрохимической коррозии указанной пары

для случаев аэрированной и деаэрированной сред с указанным значением pH.

№ задачи	Коррозионная пара $M_1-M_2$	pH	№ задачи	Коррозионная пара $M_1-M_2$	pH
76	Cu-Fe	6,0	81	Ag-Cu	4,0
77	Ni-Sn	9,0	82	Sn-Fe	6,0
78	Zn-Ag	8,0	83	Mg-Ni	5,0
79	Co-Pb	5,0	84	Fe-Zn	8,0
80	Cd-Mg	6,0	85	Pb-Fe	6,0

**Задачи 86–95.** Определите вид (анодное, катодное) и механизм защитного действия (механический, электрохимический) металлического покрытия на металлическом изделии. Приведите уравнения электродных процессов влажной атмосферной коррозии ( $pH = 7$ ) изделия с данным покрытием и рассчитайте значение ЭДС коррозионного элемента при  $T = 298$  К, если активность ионов корродирующего металла  $a$ .

№ задачи	Металл изделия	Металл покрытия	$a$ , моль/л
86	Al	Zn	$10^{-5}$
87	Zn	Ni	$10^{-6}$
88	Cr	Mg	$10^{-7}$
89	Fe	Sn	$10^{-5}$
90	Cd	Ag	$10^{-6}$
91	Ni	Cd	$10^{-7}$
92	Sn	Cu	$10^{-5}$
93	Cu	Zn	$10^{-6}$
94	Co	Pb	$10^{-5}$
95	Fe	Zn	$10^{-4}$

**Задачи 96–104.** Приведите по одному примеру металлов, которые можно использовать в качестве покрытия анодного и катодного типов для металлического изделия. Уравнениями опишите возможные электродные процессы электрохимической коррозии изделий с этими покрытиями в случае нарушения целостности последних, если они попадают в аэрированную среду: а) кислотную; б) нейтральную.

№ задачи.....	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Металл изделия....	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Cd	Ag	Co	Zn

**Задачи 105–112.** На металл М электрохимическим способом наносят покрытие. Зная плотность тока  $i$ , время проведения процесса  $\tau$  и выход по току  $\beta$ , определите толщину металлического покрытия на металле М. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарной реакции электролиза при известном электролите. Определите тип покрытия и механизм его защитного действия.

№ задачи	Металл М	Электролит	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$\tau$ , мин	$\beta$ , %
105	Ni	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	20	78
106	Fe	ZnSO <sub>4</sub>	1	15	82
107	Sn	AgNO <sub>3</sub>	1,5	30	88
108	Fe	NiSO <sub>4</sub>	2	40	91
109	Cd	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	2	15	86
110	Fe	SnSO <sub>4</sub>	1	10	95
111	Ni	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	25	80
112	Cu	AgNO <sub>3</sub>	1,5	20	77



## ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ № 2

### Кристаллы. Химические свойства металлов

#### Примеры решения задач

**Задача 1.** Определите, в какой сингонии кристаллизуется заданный металл, изобразите элементарную ячейку (ОЦК, ГЦК, ГПУ), укажите координационный многогранник и координационное число, рассчитайте плотность металла и сравните полученное значение со справочными данными. Принять  $\alpha = \beta = 90^\circ$ .

Металл	Z	Параметры элементарной ячейки: $a, b, c$ , нм; $\gamma, ^\circ$			
		$a$	$b$	$c$	$\gamma$
Ti	2	0,295	0,295	0,4686	120

*Решение.* По соотношению между параметрами элементарной ячейки определяем сингонию кристаллов:

1) поскольку параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$  равны, а угол  $\gamma$  составляет  $120^\circ$ , делаем вывод о гексагональной сингонии кристаллов;

2) к гексагональной сингонии с числом формульных единиц в элементарной ячейке  $Z = 2$  относится структурный тип ГПУ. Изображаем элементарную ячейку ГПУ, в которой координационное число равно 12 (шесть атомов окружают каждый атом в слое и еще по три атома находятся над этим слоем и под ним). Координационный многогранник (полиэдр) — гексагональный аналог кубооктаэдра;

3) для расчета плотности металла используем формулу

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{N_A V},$$

где  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  — число Авогадро.

Объем элементарной ячейки в данном случае рассчитывается как объем призмы, в основании которой находится ромб с углами  $120^\circ$  и  $60^\circ$ :

$$V = a^2 c \sin 120^\circ = 35,966 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 = 35,966 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Подставляем в формулу для расчета плотности значения  $Z = 2$ ,  $M_{\text{Ti}} = 47,90$  г/моль,  $V$  и  $N_A$ , тогда  $\rho = 4,503$  г/см<sup>3</sup>. Полученное значение несущественно отличается от справочного, равного  $4,54$  г/см<sup>3</sup>.

**Задача 2.** По данным, приведенным в таблице, определите эффективные радиусы атомов металлов, кристаллизующихся в кубической сингонии, и объясните их уменьшение, или увеличение на основании периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Металл	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Параметр элементарной ячейки $a$ , нм
Ba	3,50	0,5020
Ca	1,55	0,5576

*Решение.* Определить эффективный радиус металла можно, рассчитав кратчайшее расстояние между атомами. Для этого при известном параметре элементарной ячейки нужно знать структурный тип. Большинство металлов кристаллизуется в кубической сингонии по типу ГЦК ( $Z = 4$ ), ОЦК ( $Z = 2$ ) и алмаза ( $Z = 8$ ). Таким образом, для определения структурного типа необходимо рассчитать число формульных единиц в элементарной ячейке  $Z$ . Из формулы

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{N_A V}$$

получаем выражение для расчета  $Z$ :

$$Z = \frac{\rho N_A V}{M}.$$

Поскольку объем кубической элементарной ячейки равен  $a^3$ , то

$$Z = \frac{\rho N_A a^3}{M}.$$

В случае бария  $Z = 1,94 \approx 2$ . Значит, структура бария относится к типу ОЦК и кратчайшее расстояние  $d = a\sqrt{3}/2$ , а эффективный радиус  $R_{\text{эфф}} = d/2 = a\sqrt{3}/4 = 0,217$  нм.

В случае кальция  $Z = 4,04 \approx 4$ . Следовательно, структура кальция относится к типу ГЦК и кратчайшее расстояние  $d = a\sqrt{2}/2$ , а эффективный радиус  $R_{\text{эфф}} = d/2 = a\sqrt{2}/4 = 0,197$  нм.

Кальций и барий находятся в одной группе периодической системы Д.И. Менделеева. Изменение атомных радиусов при переходе от элемента к элементу с увеличением порядкового номера элемента происходит периодически: в периодах общая тенденция уменьшения радиуса, но с началом нового периода происходит увеличение радиуса и общая тенденция в группе — увеличение радиуса. При переходе от кальция к барию атомный радиус увеличивается, что характерно для группы с увеличением порядкового номера элемента. При переходе от бария к кальцию атомный радиус уменьшается, так как в этом случае порядковый номер уменьшается, а с уменьшением порядкового номера для элементов одной группы периодической системы атомный радиус уменьшается.

### Задачи для самостоятельного решения

**Задачи 113–137.** Определите, в какой сингонии кристаллизуется заданный металл, изобразите элементарную ячейку (ОЦК, ГЦК, тип алмаза, ГПУ), укажите координационный многогранник и координационное число, рассчитайте плотность металла и сравните полученное значение со справочными данными. Принять  $\alpha = \beta = 90^\circ$ .

№ задачи	Металл	Z	Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{ нм}; \gamma, ^\circ$			
			$a$	$b$	$c$	$\gamma$
113	Mo	2	0,3147	0,3147	0,3147	90
114	Th	4	0,5090	0,5090	0,5090	90
115	Zn	2	0,2649	0,2649	0,4947	120
116	La	2	0,3760	0,3760	0,6050	120
117	Al	4	0,4050	0,4050	0,4050	90
118	$\alpha$ -Fe	2	0,2867	0,2867	0,2867	90
119	Be	2	0,2286	0,2286	0,3584	120
120	Ag	4	0,4086	0,4086	0,4086	90
121	$\alpha$ -Pr	2	0,3670	0,3670	0,5950	120

Окончание табл.

№ задачи	Металл	Z	Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{ нм}; \gamma, ^\circ$			
			$a$	$b$	$c$	$\gamma$
122	Sr	4	0,6080	0,6080	0,6080	90
123	Ge	8	0,5650	0,5650	0,5650	90
124	$\alpha$ -Ni	2	0,2665	0,2665	0,4290	120
125	Nd	2	0,3660	0,3660	0,5890	120
126	$\alpha$ -Zr	2	0,3230	0,3230	0,5140	120
127	Pb	4	0,4949	0,4949	0,4949	90
128	V	2	0,3089	0,3089	0,3089	90
129	Pt	4	0,3926	0,3926	0,3926	90
130	$\alpha$ -Ru	2	0,2704	0,2704	0,4280	120
131	Au	4	0,4079	0,4079	0,4079	90
132	Mg	2	0,3209	0,3209	0,5212	120
133	$\alpha$ -Sn	8	0,6460	0,6460	0,6460	90
134	Y	2	0,3670	0,3670	0,5800	120
135	Cd	2	0,2979	0,2979	0,5615	120
136	Ir	4	0,3839	0,3839	0,3839	90
137	Ta	2	0,3296	0,3296	0,3296	90

**Задачи 138–163.** Определите эффективные радиусы атомов металлов, кристаллизующихся в кубической сингонии, и объясните их уменьшение или увеличение на основании периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

№ задачи	Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Параметр элементарной ячейки $a$ , нм
138	Na	0,97	0,420
	Cs	1,90	0,600
139	Pt	21,45	0,493
	Ta	3,31	0,330
140	Au	19,32	0,408
	Ag	10,50	0,408
141	Cu	8,90	0,362
	Ge	5,32	0,565
142	Pt	21,45	0,493
	W	19,20	0,316

Окончание табл.

№ задачи	Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Параметр элементарной ячейки $a$ , нм
143	Pb	11,34	0,495
	Au	19,32	0,408
144	Mo	10,20	0,315
	Cr	7,00	0,289
145	$\gamma$ -Fe	8,14	0,364
	Pt	21,45	0,493
146	Nb	3,47	0,330
	Rb	1,53	0,560
147	Au	19,32	0,408
	Cu	8,90	0,362
148	Ta	3,31	3,300
	V	6,10	3,040
149	Cu	8,90	3,620
	Ag	10,50	0,408
150	Cu	8,90	3,620
	Cr	7,00	2,890
151	Ta	3,31	0,330
	Nb	3,47	0,330
152	Cs	1,90	0,600
	Ba	3,75	0,502
153	Ge	5,32	0,565
	Pb	11,34	0,495
154	Ta	3,31	0,330
	Cs	1,90	0,600
155	Ag	10,50	0,408
	Rh	12,42	0,380
156	W	19,20	0,316
	Pt	21,45	0,493
157	Rb	11,34	0,495
	Li	0,53	0,350
158	Li	0,53	0,350
	Na	0,97	0,420
159	V	6,10	0,304
	Nb	3,47	0,330
160	$\gamma$ -Fe	8,14	0,364
	Cu	8,90	0,362
161	Cr	7,00	0,289
	$\gamma$ -Fe	8,14	0,364
162	Ag	10,50	0,408
	Cu	8,90	0,362
163	Cr	7,00	0,289
	V	6,10	0,304

**Задачи 164–187.** Определите структурный тип (ГЦК, ОЦК, тип алмаза), в котором кристаллизуется заданный металл, изобразите элементарную ячейку, укажите координационное число и координационный многогранник атомов металла.

№ задачи	Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Параметр элементарной ячейки $a$ , нм	№ задачи	Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Параметр элементарной ячейки $a$ , нм
164	Ce	6,77	0,515	176	$\gamma$ -Fe	8,14	0,364
165	Pd	12,10	0,389	177	Pt	21,45	0,493
166	Ge	5,32	0,565	178	$\beta$ -Zr	6,45	0,362
167	Th	11,78	0,509	179	Rh	12,42	0,380
168	Ag	10,50	0,408	180	V	6,10	0,304
169	Sn	5,75	0,646	181	Ir	22,40	0,384
170	Cu	8,90	0,362	182	Ni	8,91	0,352
171	Mo	10,20	0,315	183	Pb	11,34	0,495
172	Al	2,70	0,405	184	Nb	3,47	0,330
173	Nb	11,34	0,495	185	Cr	7,00	0,289
174	$\alpha$ -Fe	7,80	0,287	186	W	19,20	0,316
175	$\gamma$ -Mn	6,44	0,384	187	Au	19,32	0,408

**Задачи 188–212.** Определите химические формулы с целочисленными индексами для интерметаллидов, образованных указанными металлами. Принять  $\alpha = \beta = 90^\circ$ .

№ задачи	Металлы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$Z$	Параметры элементарной ячейки $a, b, c$ , нм; $\gamma, ^\circ$			
				$a$	$b$	$c$	$\gamma$
188	Ba, Bi	7,792	2	0,4819	0,7989	0,9982	90
189	Fe, Al	3,950	2	0,7656	0,6415	0,4218	90
190	Ni, As	8,750	6	0,6825	0,6825	1,2513	120
191	Al, Cu	4,348	4	0,6067	0,6067	0,4877	90
192	Eu, Ga	7,152	4	0,4646	0,7626	0,7638	90
193	Bi, Mg	13,950	1	0,4666	0,4666	0,7401	120
194	Ge, Ba	5,638	10	1,0727	0,9284	1,4794	90
195	In, Pt	18,328	1	0,3988	0,3988	0,3988	90

Окончание табл.

№ задачи	Металлы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Z	Параметры элементарной ячейки <i>a, b, c, нм; γ, °</i>			
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>γ</i>
196	Sn, Sr	6,595	4	0,4618	1,7372	0,7060	90
197	Zn, La	7,024	1	0,5465	0,5465	0,4257	120
198	Ga, Sr	5,735	2	0,4447	0,4447	1,0730	90
199	Hg, Na	5,662	4	0,8459	0,8459	0,7708	90
200	Ba, Sn	6,623	2	0,7228	0,7228	0,5469	120
201	Mn, Ga	3,580	2	0,8859	0,8859	0,2709	90
202	Pd, Bi	11,867	2	0,3362	0,3362	1,2983	90
203	Co, Sb	7,641	8	0,9038	0,9035	0,9035	90
204	Dy, Ni	9,564	6	0,4946	0,4946	3,6191	120
205	La, Zn	6,647	4	0,6340	1,0312	0,6122	90
206	As, Ni	6,970	2	0,3530	0,4780	0,5780	90
207	Cu, Mg	3,410	16	0,5275	0,9044	1,8328	90
208	Co, As	6,801	8	0,8189	0,8189	0,8189	90
209	Li, Zn	6,075	2	0,2771	0,2771	0,4379	120
210	Sn, Ti	7,184	8	0,5956	1,9964	0,7028	90
211	Cd, As	6,378	32	1,2633	1,2633	2,5427	90
212	Au, Cu	12,303	1	0,3740	0,3740	0,3740	90

## ПРИМЕР ВЫПОЛНЕНИЯ РЕФЕРАТИВНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрите элемент скандий по следующим пунктам.

### 1. Общие физические свойства металла.

1.1. Аллотропные модификации, виды их кристаллических решеток, характеристики элементарных ячеек.

1.2. Плотность, твердость, удельная магнитная восприимчивость, электрическое сопротивление, температурный коэффициент линейного расширения.

1.3. Температура плавления и кипения.

### 2. Общие химические свойства металла.

2.1. Электронная формула, валентные подуровни в ней, наличие или отсутствие эффекта «провала электрона», принадлежность к *s*-, *p*- или *d*-типу, валентные возможности атома.

2.2. Примеры оксидов и гидроксидов на основе валентных возможностей, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду этих соединений. Ответы аргументируйте уравнениями химических реакций.

2.3. Явление комплексообразования у атома (иона) данного металла. Примеры комплексных соединений с уравнениями реакций их получения. Значения констант нестойкости комплексов и их названия по систематической номенклатуре.

2.4. Отношение данного металла к атмосфере сухого воздуха при комнатной температуре и при нагревании, к влажной атмосфере в условиях аэрации и без нее; взаимодействие с другими элементарными окислителями.

2.5. Взаимодействие данного металла с неокислительными и окислительными кислотами (как на «холоду», так и при нагревании), с растворами и расплавами щелочей.

Аргументируйте пп. 2.4 и 2.5 уравнениями химических реакций, значениями  $\Delta_f G_{298}^0$ ,  $\varphi_{M^{n+}/M}^0$  и др.

### 3. Применение в технике.



3.1. Объем мирового производства данного металла, главные страны-поставщики, стоимость.

3.2. Нахождение в природе, распространенность. Природные соединения металла. Основные промышленные способы получения.

3.3. Главные области использования как в чистом виде, так и в составе изделий.

*Решение.* Скандий (Sc) — 21-й элемент периодической системы Д.И. Менделеева. Мягкий серебристо-белый металл с желтоватым оттенком. Открыт в 1879 г. шведским ученым Л.Ф. Нильсеном.

#### 1. Общие физические свойства металла.

1.1. Скандий может существовать в виде двух аллотропных модификаций:  $\alpha$ -Sc имеет решетку ГПУ ( $a = 0,33$  нм,  $c = 0,57$  нм) (рис. 1, а) и  $\beta$ -Sc — решетку ОЦК (рис. 1, б). Температура обратимого перехода  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  составляет 1223 К.

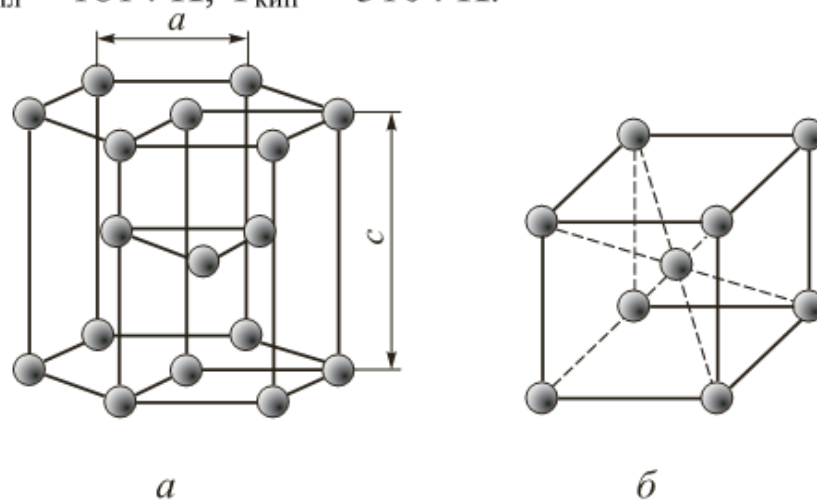
1.2. Плотность 2989 кг/м<sup>3</sup> (при 273 К).

Температурный коэффициент линейного расширения  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Удельная магнитная восприимчивость  $+8,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Электрическое сопротивление  $61 \cdot 10^{-8} \text{ Ом/м}$ .

1.3.  $T_{\text{пл}} = 1814 \text{ К}$ ;  $T_{\text{кип}} = 3104 \text{ К}$ .



**Рис. 1.** Структура аллотропных модификаций скандия:  
а — решетка ГПУ ( $\alpha$ -Sc); б — решетка ОЦК ( $\beta$ -Sc)

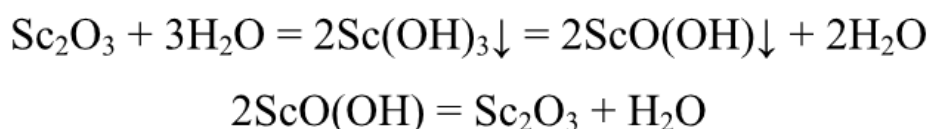
#### 2. Общие химические свойства.

2.1.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ .

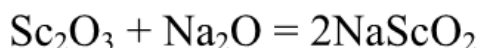
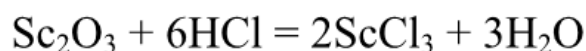
Валентные подуровни: в основном состоянии  $4s^2 3d^1$ ; в возбужденном состоянии  $4s^1 4p^1 3d^1$ .

Следовательно, возможно проявление устойчивой степени окисления +3. Скандий является *d*-элементом. У атома скандия отсутствует «эффект провала электрона», так как предыдущий 4*s*-подуровень заполнен полностью (устойчивое состояние), а на *d*-подуровне находится только один электрон.

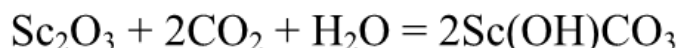
2.2. Скандий образует один амфотерный оксид Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> белого цвета. Последний плохо растворяется в воде, но реагирует с ней при нагревании с образованием амфотерного гидроксида Sc(OH)<sub>3</sub>, который выше 250 °С переходит в метагидроксид скандия, при последующем нагревании выше 460 °С превращаясь в оксид:



Оксид скандия реагирует с кислотами и концентрированными щелочами (если не прокален), а при сплавлении с оксидами щелочных металлов дает двойные соли:

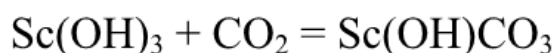
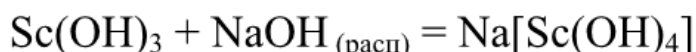
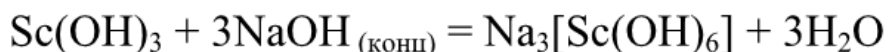
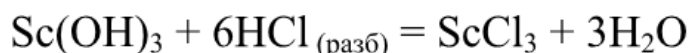


Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха:

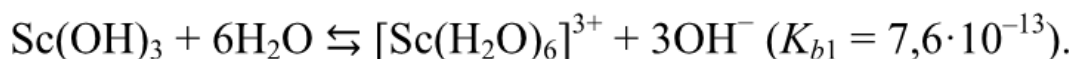


После прокаливания Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переходит в пассивное состояние.

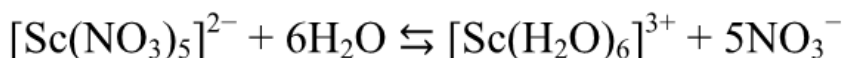
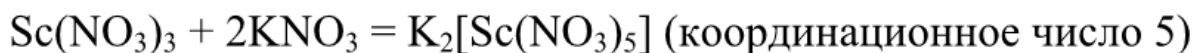
Гидроксид Sc(OH)<sub>3</sub> реагирует с кислотами, растворами и расплавами щелочей, поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. При стоянии на воздухе подвергается «старению»:



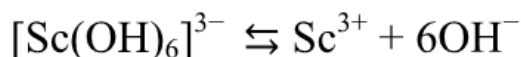
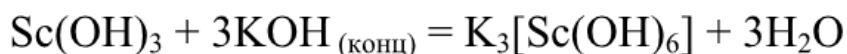
Гидроксид скандия диссоциирует согласно уравнению



2.3. Скандий образует как анионные, так и катионные комплексы. Первый тип — более характерен. Например, комплекс анионного типа пентанитратоскандиат(III) калия:



или  $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$  (гексагидроксоскандиат(III) калия):



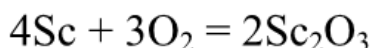
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Sc}^{3+}][\text{OH}^-]^6}{\{[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}\}} = 1 \cdot 10^{-30}.$$

Из комплексов катионного типа для скандия характерен только аквакомплекс:  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Все комплексы скандия бесцветны.

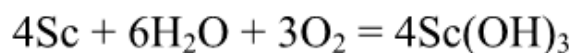
Соединения скандия также образуют кристаллогидраты с переменным количеством молекул воды. Например:  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

2.4. При нахождении в атмосфере сухого воздуха (при нормальном давлении) на поверхности скандия образуется оксидная пленка из  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  толщиной 16...60 нм:

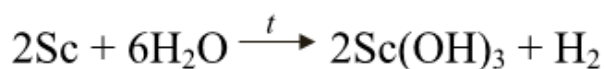


Оксид скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  устойчив как термически ( $T_{\text{пл}} = 2450^\circ\text{C}$ ), так и термодинамически ( $\Delta_f G_{298}^0 = -1908,8$  кДж/моль). При температуре выше  $250^\circ\text{C}$  оксидная пленка плотно покрывает поверхность металла, предотвращая его дальнейшее окисление. При действии избытка кислорода на скандий в порошкообразном состоянии он полностью окисляется, превращаясь в оксид.

Скандий не устойчив к влаге как при аэрации, так и без нее. При повышенной влажности воздуха (более 85 %) даже при комнатной температуре при аэрации скандий может образовать на поверхности окисленные формы металла:



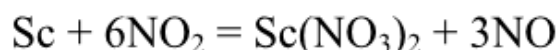
Без аэрации скандий подвергается окислению только при нагревании:



Под действием влаги скандий в порошкообразном состоянии полностью переходит в гидроксид скандия.

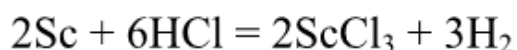
Также возможно разрушение поверхности скандия в присутствии  $\text{Cl}_2$  ( $T > 400^\circ\text{C}$ ,  $2\text{Sc} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{ScCl}_3$ ) и  $\text{N}_2$  ( $T > 550^\circ\text{C}$ ,  $2\text{Sc} + \text{N}_2 = 2\text{ScN}$ ). В последнем случае поверхность металла покрывается сплошным слоем нерастворимого азида, что препятствует его разрушению.

Особенностью скандия является способность образовывать нитрат при взаимодействии с оксидом азота (IV) при температуре около  $120^\circ\text{C}$ :



2.5. Скандий реагирует с кислотами (окислителями и неокислителями), переходя в трехвалентное состояние ( $\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}^0$ ), и его стандартный электродный потенциал в этом случае равен  $-2,08\text{ В}$ . В кислой и щелочной среде стандартный электродный потенциал скандия практически не меняется. Таким образом, можно сказать, что скандий проявляет сильные восстановительные свойства. В то же время соединения скандия (III) заметных окислительно-восстановительных свойств не проявляют.

С кислотами-неокислителями в компактном состоянии скандий реагирует бурно, с выделением водорода:



С кислотами-окислителями реагирует «на холоду» и при нагревании. Лучше всего растворяет скандий разбавленная азотная кислота (концентрированная азотная кислота на скандий практически не действует):



С растворами и расплавами щелочей скандий не реагирует.

### 3. Применение в технике.

3.1. Колоссальные ресурсы скандия сосредоточены в России и бывшем Советском Союзе (данные по добыче весьма разрознен-

ны, но ее объемы, по оценкам независимых специалистов, равны или превышают официальную мировую добычу). В целом, по оценкам независимых специалистов, в настоящее время основными продуцентами скандия (оксида скандия) являются (кг/год): Россия (958), Казахстан (700) и Украина (610). Кроме того, перспективным источником скандия являются запасы редкоземельного сырья, содержащего скандий в Монголии.

3.2. Скандий является рассеянным элементом (распространенность  $16 \cdot 10^{-4} \%$ ), поэтому для технологии добычи этого элемента важно полное извлечение его из перерабатываемых руд. Ниже приведены основные руды-носители и масса выделяемого из них попутного скандия:

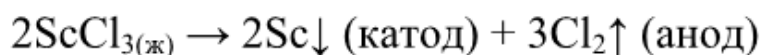
бокситы — 71 млн т/год, содержат попутный скандий в объеме 710...1420 т;

урановые руды — 50 млн т/год, попутный скандий 50...500 т/год;

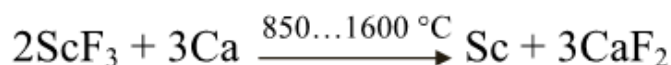
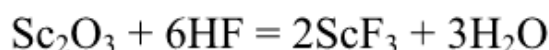
ильмениты — 2 млн т/год, попутный скандий 20...40 т/год.

Всего известно более сотни скандийсодержащих минералов, собственные его минералы очень редки (например, тортвейтит  $[(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7]$ ).

Получают скандий путем электролиза расплава его хлорида



или металлотермией фторида  $\text{ScF}_3$ , получаемого двукратным взаимодействием фтороводорода с оксидом скандия:



Полученный в результате последней реакции скандий содержит ~ 5 % примесей, которые удаляют методом вакуумной переплавки в среде аргона. Металл высокой степени чистоты (< 99,9 %) производят путем многоступенчатой вакуумной дистилляции (1650...1750 °C,  $10^{-5}$  мм рт. ст.).

3.3. Основные области применения скандия и его соединений приведены на рис. 2.





**Рис. 2.** Применение скандия

Как видим, области применения этого металла весьма разнообразны.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Вариант	Металл	Вариант	Металл	Вариант	Металл
1	Co	9	Ni	17	Be
2	Zn	10	Sn	18	Mn
3	Cd	11	Pb	19	Au
4	Al	12	Fe	20	V
5	Nb	13	Cu	21	Zr
6	Mg	14	Hg	22	W
7	Ti	15	Mo	23	Ta
8	Ag	16	Cr	24	Ge

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

*Глинка Н.Л.* Общая химия: учеб. пособие для нехим. вузов. М.: КНОРУС, 2012. 752 с.

*Коровин Н.В.* Общая химия: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 1998. 559 с.

Теоретические основы общей химии: учебник для вузов / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 720 с.

Химия: учебник для вузов / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 777 с.

### *Дополнительная*

*Ахметов Н.А.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 1998. 743 с.

*Павлов Н.Н.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. М.: Дрофа, 2002. 447 с.

*Семенов И.Н., Перфилова И.Л.* Химия: учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2000. 656 с.

*Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие для вузов. М.: Физматлит, 2002. 335 с

*Степин Б.Д., Цветков А.А.* Неорганическая химия: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 1994. 608 с.

*Эмсли Дж.* Элементы: справочник. М.: Мир, 1993. 257 с.

### *Интернет-ресурсы*

Алхимик. <http://www.alhimik.ru>

<http://dic.academic.ru>

[www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru)



## ПРИЛОЖЕНИЯ

*Таблица П1*

**Соответствие значений глубинного показателя скорости коррозии, баллов шкалы и групп коррозионной стойкости металлов**

Глубинный показатель скорости коррозии $r_{\text{глуб}}$ , мм/год	Коррозионная стойкость металлов	
	Балл	Группа
< 0,001	1	Совершенно стойкие
0,001–0,005	2	Весьма стойкие
0,005–0,01	3	То же
0,01–0,05	4	Стойкие
0,05–0,1	5	»
0,1–0,5	6	Пониженно-стойкие
0,5–1,0	7	»
1,0–5,0	8	Малостойкие
5,0–10,0	9	»
> 10	10	Нестойкие
<b>Примечание.</b> Коррозионная стойкость металлов оценивается при $r_{\text{глуб}} \geq 0,5$ мм/год по группам, при $r_{\text{глуб}} < 0,5$ мм/год — по баллам.		

**Ряд электродных потенциалов металлов при  $T = 298 \text{ K}$   
(по отношению к стандартному электроду)**

Окислительно- восстановительная система (сопряженная пара): Оф/Вф	Схема, или условная за- пись, электрода	Уравнение электродного процесса	$\varphi^0$ , В
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ / \text{Na}$	$\text{Na}^+   \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+}   \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+}   \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+}   \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+}   \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+}   \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	<b>0,000</b>
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+}   \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498

Таблица ПЗ

**Плотность  $\rho$  некоторых металлов и оксидов металлов при  $T = 298 \text{ K}$**

Вещество	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Вещество	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Al	2698	Mo	10220
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3970	MoO <sub>3</sub>	4560
Ag	10500	Nb	8570
Co	8900	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4800
CoO	6470	Ni	8902
Cd	8650	NiO	6670
Cr	7190	Pb	11350
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5210	PbO	9130
Cu	8960	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9100
CuO	6315	Sn	5750
Cu <sub>2</sub> O	6100	SnO	6446
Fe	7874	Ti	4540
FeO	5700	W	19300
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5260	WO <sub>3</sub>	7300
Mg	1738	Zn	7133
MgO	3580	ZnO	5700

**Стандартные значения энтальпии образования  $\Delta_f H_{298}^0$ , энтропии  $S_{298}^0$  и энергии Гиббса образования  $\Delta_f G_{298}^0$  некоторых веществ**

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль
Al <sub>(т)</sub>	0	28,33	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3 (т)</sub>	-1676,0	50,92	-1582,0
Ag <sub>(т)</sub>	0	42,55	0
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3 (т)</sub>	-505,8	167,4	-436,80
Ag <sub>2</sub> O <sub>(т)</sub>	-30,5	121,8	-10,9
CO <sub>2 (т)</sub>	-393,5	213,7	-394,4
Co <sub>(т)</sub>	0	30,04	0
CoO <sub>(т)</sub>	-239,30	43,90	-213,40
Cr <sub>(т)</sub>	0	23,64	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3 (т)</sub>	-1140,56	81,17	-1058,97
Cu <sub>(т)</sub>	0	33,14	0
Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2 (т)</sub>	-1051,0	211,60	-900,90
CuO <sub>(т)</sub>	-162,0	42,60	-129,40
Fe <sub>(т)</sub>	0	27,15	0
FeO <sub>(т)</sub>	-264,85	60,75	-244,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3 (т)</sub>	-822,16	87,45	-740,34
Fe <sub>3</sub> O <sub>4 (т)</sub>	-1117,13	146,19	-1017,14
Fe(OH) <sub>2 (т)</sub>	-561,70	88,0	-479,7
Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2 (т)</sub>	-518,12	61,0	-423,2
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,82	188,72	-228,61
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,83	70,08	-237,24
Mg <sub>(т)</sub>	0	32,68	0
MgO <sub>(т)</sub>	-601,49	27,07	-569,27
Ni <sub>(т)</sub>	0	29,87	0
NiO <sub>(т)</sub>	-239,74	37,99	-211,60
O <sub>2 (г)</sub>	0	205,04	0
Pb <sub>(т)</sub>	0	64,81	0
PbCO <sub>3 (т)</sub>	-699,56	130,96	-625,87
PbO <sub>(т)</sub>	-217,61	68,70	-188,20
Sn <sub>(т, белое)</sub>	0	51,55	0
SnO <sub>(т)</sub>	-285,98	56,48	-256,88
Zn <sub>(т)</sub>	0	41,63	0
ZnCO <sub>3 (т)</sub>	-812,53	80,33	-730,66
ZnO <sub>(т)</sub>			

**Термодинамические свойства ионов в водных растворах**

Ион	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль
$\text{Cl}^-$	-167,07	56,74	-131,29
$\text{Cu}^{2+}$	66,94	-92,72	65,56
$\text{Fe}^{2+}$	-87,86	-113,39	-84,88
$\text{Fe}^{3+}$	-47,70	-293,30	-10,53
$\text{H}^+$	0	0	0
$\text{HCO}_3^-$	-691,28	92,57	-586,56
$\text{OH}^-$	-230,02	-10,71	-157,35

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Домашнее задание № 1. Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии.....	5
Домашнее задание № 2. Кристаллы. Химические свойства металлов .....	17
Пример выполнения реферативного исследования.....	24
Задания для самостоятельного исследования .....	31
Литература .....	32
Приложения .....	33

*Учебное издание*

**Слитиков Павел Владимирович**  
**Гуров Александр Алексеевич**  
**Голубев Александр Михайлович**

**Выполнение домашних заданий  
по курсу общей и неорганической химии**

Часть 2

Редактор *С.А. Виноградова*  
Корректор *О.Ю. Соколова*  
Компьютерная графика *В.А. Филатовой*  
Компьютерная верстка *Е.В. Жуковой*

В оформлении использованы шрифты  
Студии Артемия Лебедева.

Оригинал-макет подготовлен  
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Подписано в печать 28.04.2015. Формат 60×90/16.  
Усл. печ. л. 2,5. Тираж 200 экз. Изд. № 013-2015. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.  
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.  
[press@bmstu.ru](mailto:press@bmstu.ru)  
[www.baumanpress.ru](http://www.baumanpress.ru)

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.  
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.  
[baumanprint@gmail.com](mailto:baumanprint@gmail.com)