

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ**

**Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт**

Одеса 2003

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

## **ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ**

Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт

з дисципліни “Загальна і колоїдна хімія”, “Хімія”  
Напрямок підготовки: екологія, гідрометеорологія  
Усі спеціальності

Затверджено  
на засіданні методичної  
ради університету  
Протокол № 1 від 25.09.2003 р.

Одеса 2003

“Основи електрохімії”. Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт з дисциплін “Загальна і колоїдна хімія”, “Хімія” для студентів денної та заочної форми навчання за всіма спеціальностями. Напрямок підготовки: екологія, гідрометеорологія.

/Укладачі: Шевченко В.Ф., доц., канд. техн. наук, Шепеліна С.І., ас. Одеса, ОДЕКУ, 2003 р.; 81 с.; укр. мова.

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	5
1 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ .....	6
1.1 Теоретична частина .....	6
1.1.1 Загальні положення необхідні попередні знання та навички .....	6
1.1.2 Гальванічні елементи .....	12
1.1.3 Електрохімічна корозія.....	15
1.1.4 Електроліз .....	19
1.1.5 Запитання для самоконтролю .....	23
1.2 Експериментальна частина .....	24
1.2.1 Визначення ряду стандартних електродних потенціалів металів (РСЕП) .....	24
1.2.2 Гальванічний елемент, електроліз.....	27
1.2.3 Корозія.....	34
1.3 Контрольні питання та вправи до самостійного розв'язання. ....	39
2 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЇХ ПЕРЕБІГУ .....	44
2.1 Теоретична частина .....	44
2.1.1 Найважливіші окисники і відновники. ....	47
2.1.2 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.....	50
2.1.3 Напрямок реакцій окиснення-відновлення.....	57
2.1.4 Запитання для самоконтролю .....	62
2.2 Експериментальна частина .....	62
2.2.1 Окисно-відновні реакції.....	62
2.2.2 Визначення потенціалу окисно-відновної системи при зміні її складу.....	70
ЛІТЕРАТУРА .....	78
ДОДАТОК .....	79

## ПЕРЕДМОВА

Збірник методичних вказівок є практичним посібником до лабораторних робіт по хімії за розділом “Основи електрохімії” для студентів усіх спеціальностей і відповідає навчальним програмам по загальній хімії.

Мета лабораторних робіт – отримання навичок студентами перших курсів експериментальної роботи в хімічній лабораторії при засвоєнні розділу дисципліни – основи електрохімії. Це закономірності окисно-відновних процесів, принципи роботи гальванічних елементів, закономірності електрохімічної корозії металів.

У збірнику застосована міжнародна система одиниць СІ, та номенклатура хімічних сполук за рекомендаціями ІЮПАС.

До збірника ввійшли лабораторні роботи :

- Визначення електродних потенціалів металів.
- Гальванічні елементи та електроліз.
- Електрична корозія металів та захист від неї.
- Окисно- відновні реакції та закономірності їх проходження.

До робіт дається теоретичне введення, контрольні запитання, завдання до самостійного розв’язання та приклади їх виконання, що допомагає закріпленню вивчаємого матеріалу.

В результаті виконання лабораторних робіт студент повинен знати:

- механізм окиснювально-відновних процесів і їх аналіз за допомогою складення рівнянь реакцій методом іонно-електронного балансу;
- залежність електродних потенціалів металів від їх взаємодії з розчинами електролітів;
- гальванічні елементи;
- електроліз;
- різновиди корозії.

На основі одержаних знань студент повинен володіти навичками:

- використання ряду стандартних електродних потенціалів;
- складання окисно-відновних реакцій;
- складання гальванічного елементу;
- визначення процесів електролізу;
- уявленнями що до корозійних процесів та методів захисту від неї.

Після виконання лабораторної роботи студент повинен скласти звіт у вигляді протоколу лабораторної роботи (за зразком) та захистити її – відповісти на контрольні питання та самостійно розв’язати завдання, наведені наприкінці робіт.

# 1 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

## 1.1 Теоретична частина

### 1.1.1 Загальні положення необхідні попередні знання та навички

Для підготовки до лабораторних робіт треба засвоїти теоретичний матеріал з розділу електрохімічні процеси за підручниками та цими методичними вказівками.

За своєю природою електрохімічні процеси є окисно – відновні, бо супроводжуються умовним приєднанням електронів одними елементами та віддачею їх іншими.

Окисно-відновні реакції – найбільш поширені і відіграють значну роль у природі й техніці, а також лежать в основі природоохоронних заходів. Вони є основою життєдіяльності. З ними пов'язані дихання та обмін речовин у живих організмах, гниття та бродіння, фотосинтез у зелених частинах рослин, їх можна спостерігати при згоранні палива, в процесах корозії металів, під час електролізу. Вони лежать в основі металургійних процесів і кругообігу елементів у природі. Внаслідок окисно-відновних реакцій хімічна енергія перетворюється на електричну в гальванічних елементах і акумуляторах.

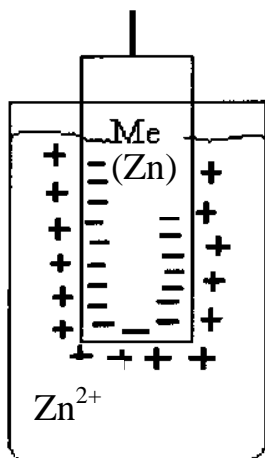
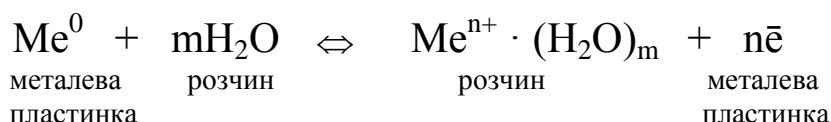
Ці реакції будуть розглянути окремо. Поки треба з'ясувати, що окисно-відновні процеси, які існують одночасно у всьому об'ємі електроліту (гомогенні системи) відрізняються від електрохімічних процесів, які відбуваються в основному на межі поділу двох контактуючих фаз: електронного та іонного провідників (гетерогенні системи).

До провідників I роду – електронних провідників, відносяться метали та напівпровідники з електронною провідністю, до провідників II роду – іонних провідників, відносяться розчини або розплави електролітів або тверді електроліти.

Систему, яка містить електронний та іонний провідники, називають електродом.

При контакті електронного та іонного провідників на межі поділу фаз виникає подвійний електричний шар (ПЕШ). Його можна порівняти з електричним конденсатором, якому в свою чергу відповідає певне значення стрибка потенціалу.

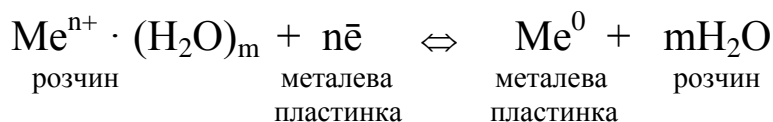
Чому це відбувається? Як відомо, кожен метал має „вільні” електрони. Концентрація їх у різних металах неоднакова. У разі занурювання металу у водний розчин електроліту, полярні молекули води взаємодіють з катіонами поверхневого шару металу та полегшують перехід іонів металу у розчин згідно за рівнянням:



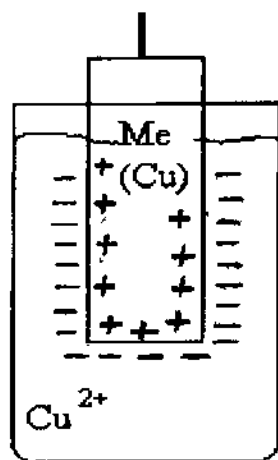
Мал.1.1

Позитивні іони знаходяться в розчині, завдяки силам електростатичного притягання вони концентруються у приелектродному просторі, електрони - на пластинці, утворюючи ПЕШ. Пластинка металу одержує негативний заряд щодо розчину, розчин – позитивний заряд щодо металу. Між металом і розчином його солі виникає різниця потенціалів, див. мал.1.1.

Нарівні з цим процесом відбувається зворотній процес переходу катіонів металу з розчину у поверхневий шар металу згідно з рівнянням:



У цьому випадку метал заряджується позитивно, а у приелектродному просторі концентруються негативні іони (аніони), див. мал.1.2.



Мал. 1.2

Таким чином, залежно від того, який процес превалує, електрод може заряджатися позитивно або негативно до наступу рівноваги.

Здатність посилати свої іони у розчин для різних металів неоднакова.

Для активних металів (Mg, Zn, Cr) більш імовірним є процес переходу катіонів з поверхневого шару металу у розчин, а поверхня таких металів у розчині заряджається негативно.

Для малоактивних металів (Cu, Ag, Hg) має перевагу зворотній процес, тобто адсорбція катіонів з розчину на поверхні металу, остання заряджається позитивно, а цей механізм утворення ПЕШ – іоногенний.

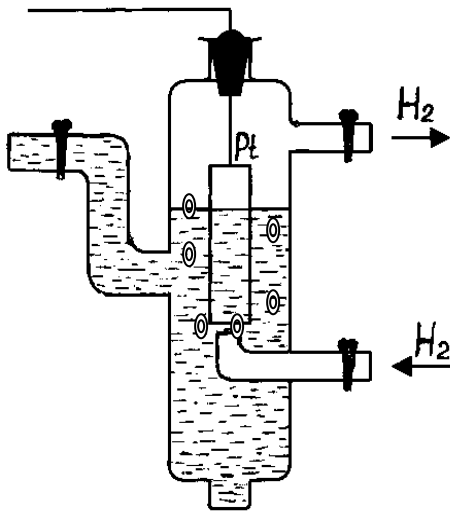
Кількісною характеристикою ПЕШ є електродний потенціал. Абсолютне значення його виміряти не можна, тому використовують відносні значення електродних потенціалів, які виміряють щодо стандартного електрода зрівняння.

Найпоширенішими електродами рівняння є водневий, хлорсрібний, каломельний.

Потенціал стандартного водневого електрода умовно вважають нульовим.

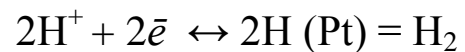
Водневий електрод складається з платинової пластинки, покритою платиновою черню (електролітично осадженою платиною), яка занурена у розчин сульфатної кислоти з активністю іонів гідрогену 1 моль/дм<sup>3</sup> і

омивається струменем водню під тиском 101,325 кПа при 298,15 К (мал. 1.3) (стандартні умови).



Мал. 1.3

Молекулярний водень, проходячи крізь розчин підходить до поверхні платини. На її поверхні відбувається розщеплення молекул водню на атоми та їх адсорбція (закріплення на поверхні). Адсорбовані атоми гідрогену  $H_{адс}$  іонізуються:  $H_{адс} - \bar{e} \rightarrow H^+$ . А іони гідрогену, приєднуючи електрони переходять в адсорбований стан:  $H^+ + \bar{e} \rightarrow H_{адс}$ . Повніше рівновага у водневому електроді виражається схемою:



Дію водневого електрода можна зрозуміти, уявивши собі, нібито електрод зроблено з твердого водню та він поводить ся як метал. Тоді на межі поділу фаз виникає рівновага:



Водневий електрод являє собою приклад адсорбційного ПЕШ, стандартний потенціал якого умовно прийнято рівним нулю.

Якщо тепер пластинку будь-якого металу, зануреного в розчин його солі з активністю іонів металу 1 моль/дм<sup>3</sup> з'єднати зі стандартним водневим електродом (мал. 1.4), то утвориться гальванічний елемент – електрохімічний ланцюг, напругу якого легко виміряти.

Ця напруга (раніше її називали електрорушійною силою) – називається стандартним електродним потенціалом даного електрода ( $\varphi^\circ$ ).

Дійсно, якщо цинкову пластину занурити у розчин сульфату цинку з активністю іонів 1 кве/дм<sup>3</sup> та з'єднати її з нормальним водневим електродом провідником, а розчини - сольовим ключем (розчин  $KNO_3$ ), то напруга цього гальванічного елемента буде дорівнювати:

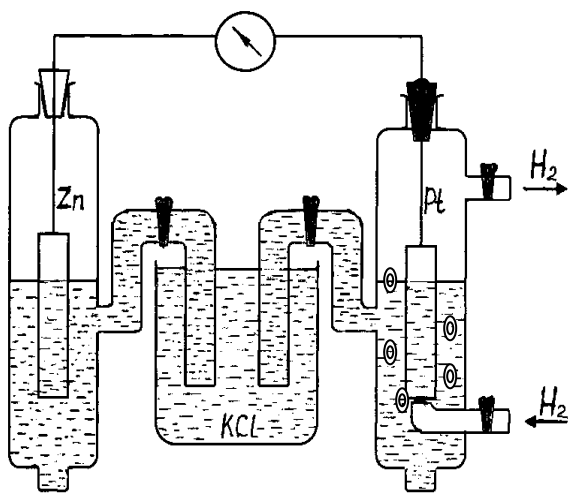
$$\mathcal{E}^\circ = \varphi_{2H^+/H_2}^\circ - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\circ \quad (1.1)$$

Отже стандартним електродним потенціалом називають напругу гальванічного елемента – електрохімічного ланцюга, яка складається з



досліджуваного електрода і стандартного водневого електрода, виміряна за стандартних умов.

Електродний потенціал називають також окисно-відновним потенціалом.



Мал. 1.4

Окиснювально-відновний потенціал вважають позитивним, якщо потік електронів у зовнішньому колі спрямований від водневого електрода до електрода, потенціал якого виміряють.

Якщо потік електронів має протилежний напрям, то вважають що потенціал системи має негативне значення.

При позначенні стандартних електродних потенціалів  $\varphi^\circ$ , прийнято біля знаків ставити індекс, що відповідає системі до якої належить даний потенціал.

Так стандартний електродний потенціал системи  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$  позначають  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$ .

Системи  $\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$  позначають  $\varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ$ , а системи

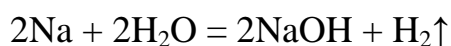
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  пишуть  $\varphi_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^\circ$ .

Розміщуючи метали у порядку зростання алгебраїчного значення їх стандартних електродних потенціалів (що відповідає зменшенню хімічної активності металів) одержують ряд стандартних електродних потенціалів (РСЕП), представлений у табл.1 додатку. До нього можуть бути включені й інші окисно-відновні системи (в тому числі неметалічні) відповідно до значень їх  $\varphi^\circ$ , наприклад

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = 1.36 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^\circ = 2.84 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{S}^0/\text{S}^{2-}}^\circ = -0.51 \text{ В і т.д.}$$

Рядом стандартних електродних потенціалів слід користуватися з урахуванням особливостей процесів. Найголовніше треба мати на увазі, що його можна застосувати тільки для водних розчинів і що він характеризує хімічну активність металів лише в окисно-відновних реакціях, які відбуваються у водному середовищі у стандартних умовах. З нього випливають такі практичні висновки:

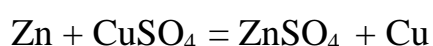
а) метали, що мають потенціал менш ніж  $-0,413 \text{ В}$ , термодинамічно здатні витіснити водень з води, наприклад:



Значення водневого потенціалу  $-0,413$  В характеризує процес відновлення водню із води при  $\text{pH} = 7$ .

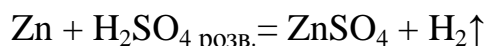
Це має відношення до металів, що стоять у РСЕП до магнію, ті що стоять у РСЕП після магнію, за звичайних умов з водою не взаємодіють, тому що покриті оксидними плівками. Дуже часто помиляються, якщо на основі РСЕП пишуть рівняння реакцій витіснення металів з розчинів їх солей більш активними лужними та лужноземельними металами, цього не відбувається, тому що активні метали самі реагують з водою.

б) Кожний метал, що стоїть у РСЕП після магнію, має властивість витіснити всі наступні метали з розчинів їх солей, наприклад:



Проте це не означає, що витіснення буде обов'язково відбуватися у всіх випадках. Так, алюміній витісняє мідь з розчину хлориду міді (II) за рівнянням:  $2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cu}$ , але практично не витісняє її з розчину  $\text{CuSO}_4$ ; це пояснюється тим, що хлорид-іони  $\text{Cl}^-$  значно швидше руйнують захисну поверхневу плівку на алюмінії ніж сульфат-іони  $\text{SO}_4^{2-}$ .

в) Всі метали, що мають від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, тобто стоять в ряду до водню, витісняють водень з розведених кислот-неокислювачів ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  розв.) і при цьому розчиняються в них, наприклад:



Маємо виключення: свинець в розведених розчинах сульфатної кислоти практично не розчиняється тому, що на поверхні свинцю відразу утворюється захисний шар з малорозчинної солі сульфату свинцю, який порушує контакт розчину з металом.

Метали, що стоять в РСЕП після водню, не витісняють його з розчину.

Благородні метали ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Au}$ ), а також графіт через високу енергію іонізації не утворюють ПЕШ внаслідок обміну з розчином заряджених частинок, це інертні електроди. На таких електродах (розчин, де вони занурені не утримує катіонів цих металів) ПЕШ виникає внаслідок вибіркової адсорбції молекул, атомів або іонів, які містяться в електроліті одночасно в окисленій та відновній формах ( $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ;  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ;  $\text{F}_2/2\text{F}^-$ ). Інертний матеріал у даному випадку виконує роль тільки переносника електронів. Система гомогенна, але окисно-відновні реакції виконуються тільки на поверхні електрода.

За умов, що відрізняються від стандартних, числове значення електродного потенціалу визначають за формулою Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (1.2)$$

де  $\varphi^\circ$  – стандартне значення електродного потенціалу;  
 R – універсальна газова стала = 8,314 кДж/моль·К,  
 T – термодинамічна температура,  
 F – стала Фарадея = 96494 Кл,  
 [Ox], [Red] – відносна окиснена та відновна активність речовини,  
 n – кількість відданих або приєднаних електронів.  
 Якщо T = 298 К, маємо:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{8,314 \cdot 298}{n \cdot 96494} \cdot 2.3 \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1.3)$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин своєї власної солі маємо:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^\circ + \frac{0.059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (1.4)$$

тому, що концентрація  $[Me] = [Red]$  є стала величина,

$a$  – активність іонів металу у розчині.

У разі розбавлених розчинів активність іонів металу приблизно дорівнює їх концентрації, маємо:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^\circ + \frac{0.059}{n} \lg C_{Me^{n+}}, \quad (1.5)$$

$C_{Me^{n+}}$  - молярна концентрація іонів металу у розчині.

Наприклад,  $C_{Cu^{2+}} = 1,5$  моль/дм<sup>3</sup>

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = + 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 1.5 = 0.345B$$

$C_{Zn^{2+}} = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = -0.818B$$

Для водневого електрода формула Нернста має вигляд:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg C_{H^+}^2 \quad (1.6)$$

Враховуючи, що  $\varphi_{2H^+/H_2}^\circ = 0$ ,  $\lg C_{H^+} = \lg[H^+] = -pH$ , то

$$\varphi_{2H^+/H_2}^\circ = -0.059 \cdot \lg C_{H^+}, \quad (1.7)$$

$$\text{або } \varphi_{2H^+/H_2} = -0.059 \text{ pH} \quad (1.8)$$

У нейтральному розчині  $pH=7$ , а  $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В}$

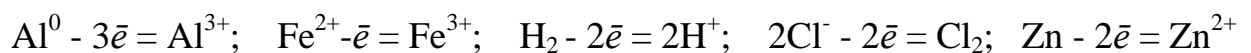
У сильно лужному середовищі  $pH=14$ , а  $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826 \text{ В}$

Величина електродного потенціалу залежить від природи металу, концентрації іонів металу у розчині його солі, їх заряду (n), та температури T.

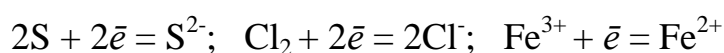
### 1.1.2 Гальванічні елементи

Вже згадували процеси відновлення та окиснення, розглянемо їх уважно.

1. Окисненням називається процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном, ці частинки – відновники, під час реакції вони окиснюються, їх ступень окиснення підвищується, наприклад:



2. Відновленням називається процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, це – окисники, під час реакції вони відновлюються, їх ступень окиснення знижується, наприклад:

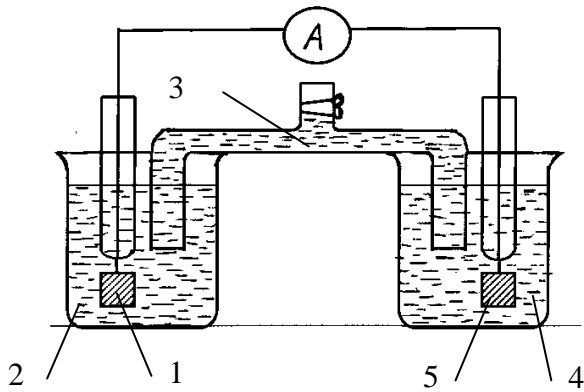


Ступень окиснення це умовний заряд, який одержує частинка при віддачі чи приєднанні декілька електронів.

Окиснення завжди супроводжується відновленням, і навпаки, відновлення завжди пов'язане з окисненням, тому це є єдність двох протилежних процесів. Число електронів що їх віддає відновник, дорівнює числу електронів які приєднує окисник.

Процеси окиснення й відновлення можна фізично відокремити один від одного і здійснити перенесення електронів по зовнішньому електричному колу.

У склянку налито розчин йодиду калію KI (мал. 1.5), а в склянку 4 – розчин хлориду заліза (III)  $FeCl_3$ . Розчини сполучені між собою так званім електролітичним ключем 3, U-подібною трубкою, заповненою розчином хлориду калію KCl, що забезпечує іонну провідність.

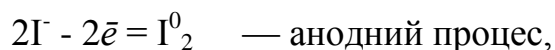


Мал. 1.5

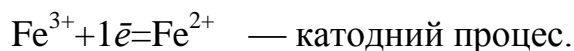
іони  $I^-$  окиснюються до молекул йоду  $I_2$ , а іони  $Fe^{3+}$  відновлюються до іонів заліза(II)  $Fe^{2+}$ . Через деякий час продукти процесу можна виявити характерними реакціями: йод – розчином крохмалю, а іони  $Fe^{2+}$  – розчином гексаціаноферату(III) калію (червоної кров'яної солі)  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Наведена схема являє собою гальванічний елемент, побудований на основі окисно-відновної реакції. Він складається з двох напівелементів:

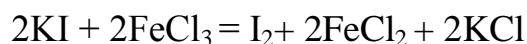
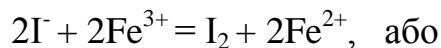
У першому відбувається процес окиснення відновника:



а в другому – процес відновлення окисника:



Ці процеси відбуваються одночасно,

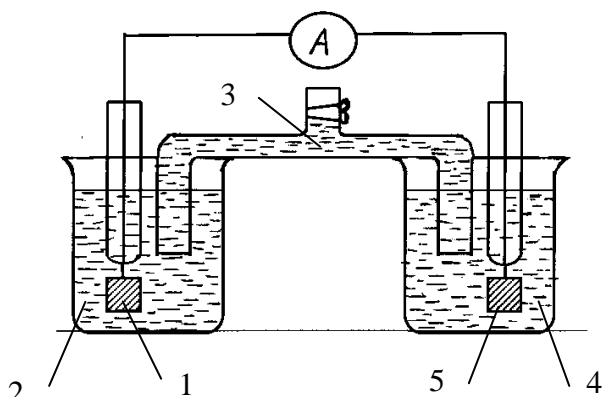


Будь яка окисно-відновна реакція може бути джерелом електричного струму, якщо вона відбувається у гальванічному елементі. Хімічна енергія системи перетворюється на електричну. Це приклад гомогенної системи, електрохімічні процеси відбуваються на поверхні інертних електродів, які вибірково адсорбують іони  $I^-$  та  $Fe^{3+}$ .

Для виникнення електричного струму внаслідок перебігання окисно-відновної реакції треба дотримуватися таких умов:

Для виникнення електричного струму внаслідок перебігання окисно-відновної реакції треба дотримуватися таких умов:

- просторове розділення реакцій окиснення та відновлення;
- наявність межі поділу фаз електронний провідник – іонний провідник.



Мал. 1.6

Гальванічний елемент можна скласти з двох нерозчинних у воді металів, занурених у розчин їх солей. Прикладом є гальванічний елемент Якобі-Данієля.

У посудину 2 з розчином сульфату цинку занурюють цинкову пластинку 1, а в посудину 4 з розчином сульфату міді – мідну 5. Ці посудини з'єднують U-подібною трубкою, заповненою електролітом (KNO<sub>3</sub>, KCl). Якщо пластинки Zn і Cu з'єднати дротом, від цинку до міді піде електричний струм, тобто почнуть рухатися електрони, тому що цинк накопичує більш електронів при наступленні рівноваги Me/Me<sup>n+</sup>.

Позначка процесу

Окиснювання  $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$  анодний процес, A(-)

Відновлювання  $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$  катодний процес, K(+)

$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ , або в молекулярній формі

$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$

Таким чином, у процесі роботи гальванічного елемента атоми металу анода віддають свої електрони та у вигляді катіонів переходять у розчин (анод розчиняється). Електрони по зовнішньому ланцюгу перетікають на катод, де на межі поділу приєднуються до катіонів міді, що містяться у приелектродному просторі, тобто на катоді осаджується металева мідь. Отже, маса анода (Zn) при роботі гальванічного елемента зменшується, а маса катода – збільшується.

Робота гальванічного елемента може бути відображена схемою:

або (-)A Zn | ZnSO<sub>4</sub> || CuSO<sub>4</sub> | Cu K(+)

(-) A Zn | Zn<sup>2+</sup> || Cu<sup>2+</sup> | Cu K(+)

Електрод, на якому відбувається окиснення, називають анодом, а електрод, на якому відбувається відновлення – катодом, або металевий електрод з більш позитивним потенціалом є катодом, а з більш негативним – анодом.

При роботі цього гальванічного елемента приймають участь і аніони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, які звільняються у посудині 4 та по з'єднувальній трубці перебігають до посудини 2 і з'єднуються з катіонами цинку.

Напруга буде дорівнювати:

$$\mathcal{E}^{\circ} = \varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$$

$$\mathcal{E}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Запишемо схему роботи гальванічного елемента KI-FeCl<sub>3</sub> на інертних платинових електродах.

(-)A Pt I<sub>2</sub> | 2I<sup>-</sup> || Fe<sup>3+</sup> | Fe<sup>3+</sup> | Pt K(+)

$$\mathcal{E}^{\circ} = \varphi_{\kappa}^{\circ} - \varphi_{a}^{\circ}; \quad \varphi_{I_2/2I^{-}}^{\circ} = 0.54 \text{ В}; \quad \varphi_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\circ} = 0.77 \text{ В}.$$

$$\mathcal{E}^{\circ} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В}.$$

В обох випадках потенціал окиснювача більший, ніж потенціал відновника, тобто розглянуті окисно-відновні реакції перебігатимуть довільно, но тільки в указаному напрямку, а складені гальванічні елементи генеруватимуть електроенергію.

Напруга пов'язана із зміною енергії Гіббса:

$$\Delta G^0 = - n F E^0, \quad (1.9)$$

де  $n$  - кількість електронів, які беруть участь в одиночному акті.

Негативне значення енергії Гіббса підтверджує напрямок довільного перебігання електродних реакцій. Для елемента Якобі розрахуємо:

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96494 \cdot 1,1 = -212286,8 \text{ Дж/моль} = -212,3 \text{ кДж/моль}$$

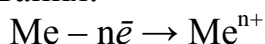
Для системи KI-FeCl<sub>3</sub>:

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96494 \cdot 0,23 = -44373,44 \text{ Дж/моль} = -44,373 \text{ кДж/моль}.$$

Подібні процеси, де внаслідок самодовільного перебігу електрохімічної реакції при замиканні зовнішнього ланцюга в системі виникає електричний струм, мають місце у роботі макро-, та мікрогальванічних елементів, які, виникають у процесі корозії металів.

### 1.1.3 Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія – це самодовільне руйнування металів у наслідок фізико-хімічної взаємодії їх з оточуючим середовищем і це призводить до зміни їх властивостей. Основною причиною корозії є термодинамічна нестійкість металів (у вигляді нейтральних атомів у земній корі містяться тільки благородні метали, всі інші – хімічні сполуки), внаслідок чого вони прагнуть перейти в окиснений стан. Тому з точки зору хімії – корозія – це реакція окиснення металу, в результаті якої утворюються катіони металів, що призводить до їх руйнування:

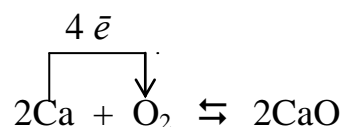


Розрізняють корозію за такими ознаками:

- механізм процесу;
- умовами його перебігу;
- характером руйнування.

За механізмом процесу розрізняють хімічну і електрохімічну корозію. Хімічна корозія – це руйнування металу внаслідок взаємодії з середовищем, яке

не проводить електричний струм. Під час хімічної корозії електрони від атому металу переходять безпосередньо до окисника:



За умовами перебігу розрізняють такі різновиди хімічної корозії:  
газова корозія – в атмосфері сухих агресивних газів (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) при високих температурах.

Корозія в неелектролітах (рідини які не проводять електричний струм: нафта, бензин, толуол).

Але найбільшої шкоди завдає електрохімічна корозія.

Електрохімічна корозія – це руйнування металу, що знаходиться в контакті з іншим металом і електролітом або водою.

На поверхні будь-якого металу на повітрі конденсується вода, в якій розчинено атмосферні гази, тобто утворюється розчин електроліту. Якщо метал містить домішки або стикається з іншим металом, виникає мікро-, або макрогоальванічна пара і починається електрохімічна корозія. Чисті метали не зазнають такого процесу, але причиною корозії буде різна аерація поверхні. При електрохімічній корозії поряд з хімічними процесами (відщиплення електронів) відбуваються й електричні (перенесення електронів від однієї ділянки до іншої). Наприклад, при взаємодії металу з молекулами води корозійного середовища – відбуваються два процеси:

окиснення металу  $\text{Me} (-) \text{A} \quad \text{Me} - 2\bar{e} = \text{Me}^{2+}$  – анодний процес

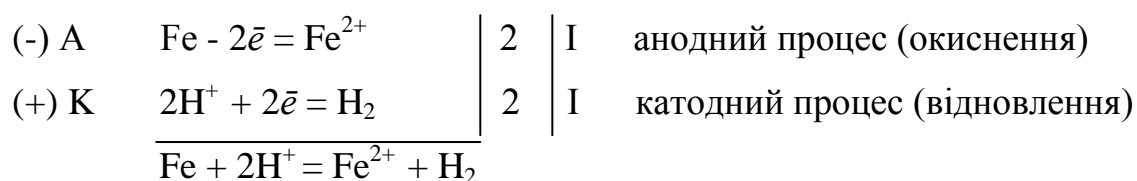
відновлення окисників – компонентів середовища – катодний процес.

Як правило, окисниками будуть H<sup>+</sup> (кисле середовище), або розчинений у воді кисень O<sub>2</sub>, тобто:



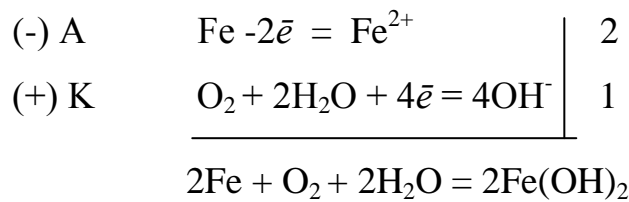
Ділянки поверхні металу, на яких відбуваються процеси окиснення і відновлення, називаються відповідно анодними й катодними.

Розглянемо, як приклад електрохімічної корозії, реакції під час корозії заліза, де катодами з'являються частки з більшими значеннями електродного потенціалу (наприклад карбіди заліза). Якщо корозія відбувається в розчині кислоти, то:

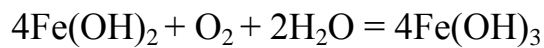


В нейтральному або лужному середовищі маємо:





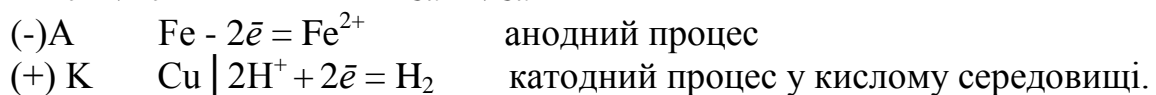
Гідроксид феруму (II), що утворився, легко окиснюється киснем повітря:



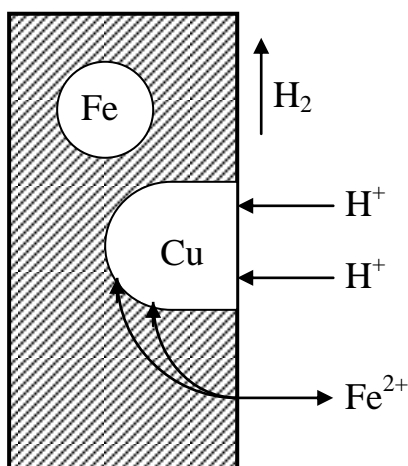
Продукт корозії заліза – бура іржа – це суміш гідроксидів феруму (II), і феруму(III), продуктів їх розкладу і взаємодії з вуглекислим газом та іншими речовинами з навколишнього середовища.

Електрохімічна корозія може бути посилена, якщо метал містить домішки інших речовин, або неметалічні включення. Наприклад, залізо забруднене домішками міді. При цьому виникають гальванічні мікроелементи (пари), схему дії яких наведено на мал. 1.7.

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ В}$$



Метал з більш негативним потенціалом руйнується – його іони переходять у розчин, а електрони переходять до менш активного металу, де і відбувається відновлення іонів водню (воднева деполяризація) або відновлення розчиненого у воді кисню (киснева деполяризація).



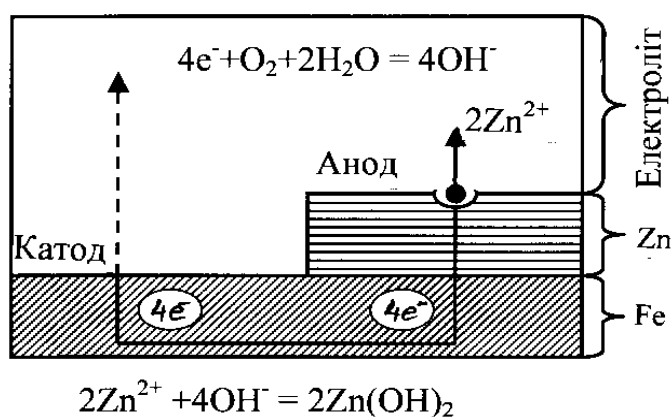
Мал. 1.7

Отже, при електрохімічній корозії, як у випадку контакту різнорідних металів (алюмінієвий лист з латунними гвинтами – це приклад макрогальванічного корозійного елемента), так і в разі утворення мікрогальванічних елементів на поверхні одного металу, потік електронів направлений від більш активного металу до менш активного (провідника). На анодних ділянках спостерігається руйнування металу, а на катодних – відновлення корозійно активних речовин, а сам катод(провідник) зберігає свою цілісність. У нашому прикладі: провідник – включення міді, на її поверхні йде відновлення  $\text{H}^+$ , а сама вона зберігається і це позначено у запису:



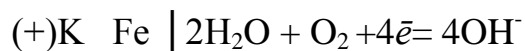
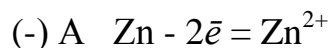
Швидкість корозії тим більша, чим далі розташовані один від одного в ряду стандартних електродних потенціалів ті метали, з яких утворився гальванічний елемент (гальванічна пара). На швидкість впливає і характер розчину електроліту – чим вища його кислотність (тобто менший рН), чим більший вміст в ньому окисників, тим швидше відбувається корозія. Значно зростає корозія при підвищенні температури. Важливе значення мають методи захисту металів та плавів від корозії.

1. Це може бути захист поверхні металу за допомогою покриттів – металічних (нікелю, цинку, хрому, алюмінію, золота та ін.) або неметалічних (лаків, фарб, смол, гуми, емалей), плівки оксиду – оксидування, плівки солей – фосфатування. Ці покриття ізолюють метал від зовнішнього середовища. Так, покривельне залізо покривають цинком, шар цинку запобігає корозії заліза, бо

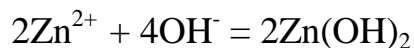


Мал. 1.8

цинк, хоча й більш активний метал, ніж залізо, вкритий оксидною плівкою. В разі пошкодження захисного шару (подряпини, пробої дахів, тощо) за наявності вологи виникає гальванічна пара Zn/Fe (мал. 1.8).

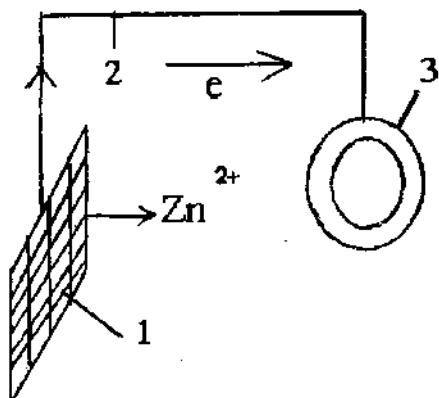


далі



Катодом є залізо, анодом - цинк. Електрони переходять від цинку до заліза, де зв'язуються молекулами кисню (киснева деполяризація), цинк розчиняється, а залізо залишається доти, доки зруйнується весь шар цинку.

2. Обробка корозійного середовища. З середовища, де знаходяться метали, видаляють речовини, які викликають корозію (термодинамічна обробка рідини гострою парою, продування через розчин інертних газів), або додають такі, що уповільнюють корозію – інгібітори.

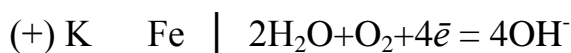
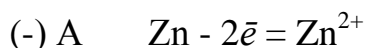


Мал. 1.9

3. Електрохімічні методи – катодний і протекторний захист. Їх використовують у середовищах, які добре проводять електричний струм, наприклад, підземний трубопровід, корпус судна, які перебувають у підземних ґрунтових водах, морській воді та ін.

Суть протекторного захисту полягає в тому, що конструкцію сполучають з протектором (лат. – захисник, покровитель) – більш активним металом, ніж метал конструкції, яку захищають. Для захисту сталевих виробів звичайно використовують магній, алюміній, цинк, та їх сплави. У процесі корозії протектор є анодом і руйнується, запобігаючи тим самим руйнуванню конструкції. У міру руйнування протекторів їх замінюють новими.

Схема протекторного захисту підземного трубопроводу (мал. 1.9)



- 1- протектор Zn – анод, він руйнується – кородує;
- 2- провідник струму;
- 3- трубопровід (захищений за рахунок електронів цинку)

При катодному електрозахисті, конструкцію, яка перебуває в середовищі електроліту, також сполучають з іншим металом (шматком заліза, бруттом, тощо), але через зовнішнє джерело струму. Конструкцію, яку захищають, під'єднують до катода, а метал – до анода джерела струму.

Електрони відщеплюються від анода джерела струму, анод (захисний метал) руйнується, а на катоді відбувається відновлення окисника.

Електрозахист має перевагу над протекторним захистом: радіус дії першого близько 2000 м, другого  $\approx 50$  м.

Усі розглянуті приклади ґрунтуються на виникненні гальванічного елемента де хімічна енергія системи перетворюється на електричну, за рахунок хімічної реакції утворюється електричний струм. Можливо й друге – виникнення хімічного процесу під впливом електричного струму.

### 1.1.4 Електроліз

Електроліз – сукупність фізико-хімічних процесів, які відбуваються під впливом постійного електричного струму в електролізері, який має два електроди та електроліт.

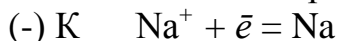
У розчинах і розплавах електроліти дисоційовані на іони, які безладно рухаються. Якщо у такий електроліт занурити два електроди та з'єднати їх з джерелом постійного струму, рух іонів стане напрямленим: позитивні іони будуть рухатися до катода, негативні – до анода. Ланцюг замкнеться, через розчин піде електричний струм.

Катіони біля катода приєднують електрони.

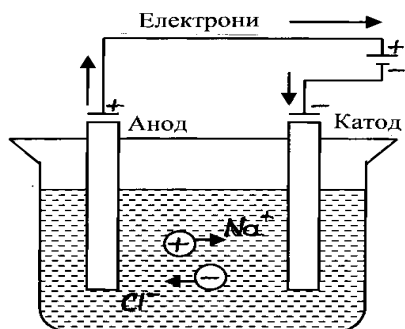
Аніони біля анода віддають електрони, на аноді протікає процес окиснення. Тобто на електродах і в розчині хімічна реакція відбувається за допомогою електричного струму.

Розглянемо електроліз розплаву NaCl хлориду натрію (плавиться при 801°C).

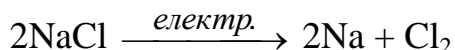
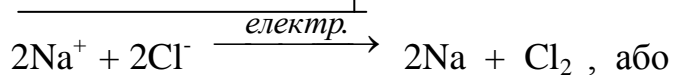
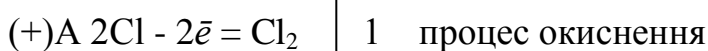
Дисоціація NaCl:  $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ , іони натрію  $\text{Na}^+$ , досягнувши катода (-), приєднують від нього електрони і відновлюються:



а хлорид-іони  $\text{Cl}^-$ , віддавши електрони аноду, окиснюються:



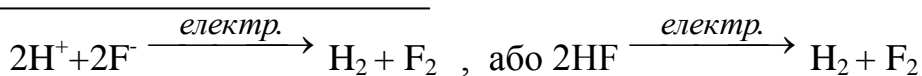
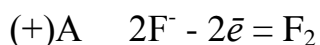
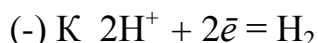
В результаті на катоді виділяється металічний натрій, а на аноді – хлор.



Над стрілкою вказують, що процес відбувається при пропусканні електричного струму.

Прилад, у якому проводять електроліз, називають електролізером, або електричною ванною.

Відновна й окисна дія електричного струму в багато разів сильніша, ніж дія хімічних відновників і окисників. Так, жоден хімічний окисник неспроможний відняти у фторид-іона  $\text{F}^-$  його електрон, це стало можливе лише при електролізі розчину фториду калію у фтороводневій кислоті:



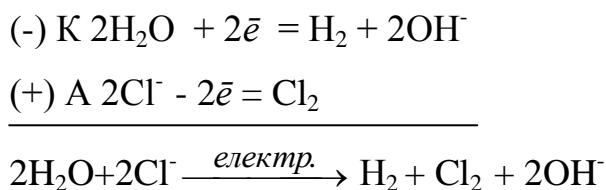
Слід розрізняти електроліз розплавлених електролітів і їх розчинів.

В останньому випадку в процесах можуть брати участь молекули води. Наприклад – електроліз концентрованого водного розчину NaCl (електроди вугільні, як і у попередніх випадках).

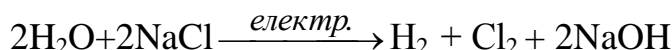
В цьому разі у розчині перебувають гідратовані іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  а також молекули води. Під час проходження струму через розчин  $\text{Na}^+$  рухатимуться до катода, а  $\text{Cl}^-$  - до анода. Однак реакції, що відбуваються на електродах, відрізняються від реакцій у розплаві солі.

На катоді замість  $\text{Na}^+$  відновлюються молекули води, виділятиметься водень, а в розчині (поблизу катода) накопичується гідроксид натрію (негативні

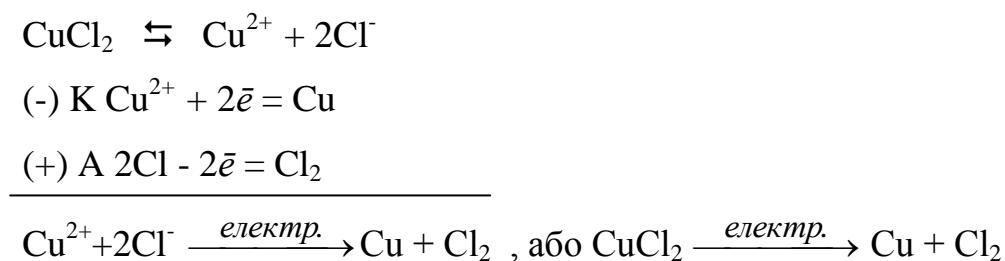
заряди іонів  $\text{OH}^-$  компенсуються позитивними зарядами іонів  $\text{Na}^+$ ). Отже загальне рівняння цього процесу:



в молекулярній формі:



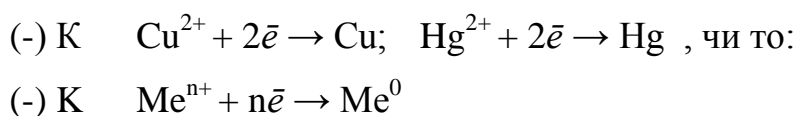
Електроліз водного розчину хлориду міді (II) з вугільними електродами:



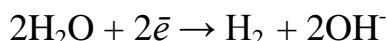
Катод вкривається червоним шаром міді, а біля анода виділяється газоподібний хлор (легко визначати за запахом).

Таким чином, багато факторів (густина струму на електродах, матеріал електродів, природа розчинника, концентрація іонів у розчині та ін.) впливають на процес і кінцеві продукти електролізу.

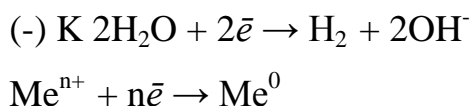
Під час електролізу водних розчинів солей металів, які в ряду стандартних електродних потенціалів (РСЕП) знаходяться після водню, на катоді виділяється метал:



Електроліз водних розчинів солей металів, що в РСЕП розташовані перед марганцем (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Mg, Al) супроводжується виділенням водню на катоді:



Під час електролізу водних розчинів солей металів, які в РСЕП знаходяться між алюмінієм і воднем, на катоді одночасно відновлюється метал і водень:



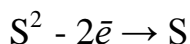
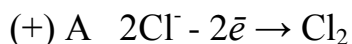
Якщо в розчині знаходяться катіони кількох металів, під час електролізу першими відновлюються катіони металу, який має більші значення електродного потенціалу. Наприклад, розчин містить:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ . Під час електролізу першою буде виділятися ртуть, другим – срібло і останньою – мідь.

Аноди поділяють на інертні, або нерозчинні (графіт, золото, платина), та активні або розчинні.

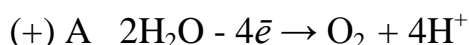
Інертні аноди не беруть участі в електрохімічних процесах і є хімічно стійкими щодо розчину електроліту та продуктів електролізу солей активних металів (у РСЕП до алюмінію), тому електроди, виготовлені з цих самих металів, не будуть хімічно руйнуватися у водних розчинах електролітів.

На інертних анодах, залежно від виду аніона, в розчині або розплаві можуть відбуватися процеси:

- окиснення аніонів безкисневих кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HSCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та інші):

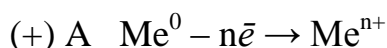


- виділяється кисень, якщо аніони мають кисень ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та ін.):

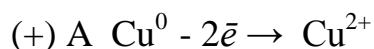
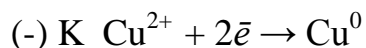


З цими аніонами кисневих кислот, крім особливих випадків, ніяких перетворень не відбувається. Таким чином, при наявності у розчині або розплаві кількох видів аніонів у першу чергу розряджаються ті аніони, які мають менше значення потенціалу. Потенціал процесу  $2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  дорівнює 1,23 В (це стандартний потенціал кисневого електроду).

У випадку розчинного аноду відбувається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо  $\varphi^\circ$  цього металу менший за 1,23 В.



Розчинними анодами, які безпосередньо беруть участь в електролізі, можуть бути мідь, нікель, цинк, срібло та ін. Наприклад, під час електролізу водного розчину сульфату міді (II) з мідним анодом, останній розчиняється, а на катоді виділяється чиста мідь:



Кількісні характеристики електрохімічних процесів описуються законами Фарадея. Математичний вираз:

$$m = \frac{M_{ex}(P) \cdot Q}{F}, \quad (1.10)$$

де  $m$  – маса окисленої або відновленої речовини, г;  
 $M_{ex}(P)$  – молярна маса еквівалента речовини (P), г/моль;  
 $Q$  – кількість електрики, Кл;  
 $F$  – стала Фарадея,  
 або:

$$m = \frac{M_{ex}(P) \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (1.11)$$

де  $I$  – сила струму, А;  
 $\tau$  – тривалість електролізу, с.

1. Маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка проходить через розчин. Маса речовини, яка виділяється при проходженні 1 Кл електрики, дорівнює молярній масі електрохімічного еквівалента ( $M_{ex}(P)/F$ ).
2. Однакові кількості електрики виділяють на електродах під час електролізу маси різних речовин, які пропорційні їх молярним масам еквівалентів.

### 1.1.5 Запитання для самоконтролю

1. Стандартний електродний потенціал.
2. Будова порівнювального водневого електроду.
3. Ряд напруг металів, що він визначає?
4. Які метали витісняють водень з води?
5. Чи можуть Sr, K, Na витіснити інші метали з розчинів їх солей?
6. Які метали витісняють інші з розчинів їх солей?
7. Яке місце водню у ряду напруг?
8. Яка дія металів з від'ємними значеннями РСЕП на водень?
9. Яка дія металів на водень, якщо у РСЕП вони стоять після водню.
10. Що таке гальванічний елемент? Схема його дії.
11. Що таке напруга гальванічного елемента?
12. Потенціал електроду, рівняння Нернста.
13. Напруга гальванічного елемента (електрорушійна сила). Яка це завжди величина?
14. Чи є залежність напруги елемента від концентрації іонів?
15. Що таке електроліз?
16. Чим відрізняються процеси з інертними і активними анодами?
17. Механізм електролізу розплавів електролітів.
18. Порядок розряду іонів при електролізі водних розчинів електролітів з інертним анодом.

19. Закони електролізу Фарадея.
20. У чому полягає суть електрохімічної корозії?
21. Коли виникають мікро-, макрогальванічні корозійні елементи?
22. Різновиди корозії.
23. Які види деполяризації катода при електрохімічній корозії існують?
24. У чому різниця корозії з водневою та кисневою деполяризацією?
25. Які види захисту від електрохімічної корозії існують?
26. Що відбувається при порушенні катодного покриття заліза?
27. Що відбувається при порушенні анодного покриття заліза?
28. Що таке інгібітори, для чого їх застосовують?
29. Що таке протекторний захист, де його застосовують?
30. Катодний захист металу від корозії.

## 1.2 Експериментальна частина

### 1.2.1 Визначення ряду стандартних електродних потенціалів металів (РСЕП)

Мета роботи – експериментальне визначення наявності різниці властивостей металів; залежність окиснювально-відновних властивостей металів від їх положення у ряду напруг.

Устаткування та реактиви:

- пробірки
- комплекти платівок з міді, цинку, заліза, алюмінію, свинцю
- розчини солей цих металів з концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup>
- розчин HCl з концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup>
- розчини нітратів металів 0.1 моль/дм<sup>3</sup>
- металеве залізо (порошок)

Сутність методу

Для уявлення різниці хімічних властивостей металів слід визначити:

- які метали витісняють другі з розчину їх солей
- які з металів витісняють водень з кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>розв.)

Усі метали розміщуються у ряд у порядку зменшення їх хімічної активності, що відповідає збільшенню значень РСЕП, це положення у ряду РСЕП є найголовнішою характеристикою електрохімічних властивостей Me.

#### 1.2.1.1 Порядок виконання роботи

Дослід 1.

У 5 пробірок з розчином HCl ( $\approx 4 \text{ см}^3$ ) занурити платівки: I – цинку; II – заліза; III – алюмінію; IV – міді, V – свинцю.



Зробити спостереження, що відбувається. Чи розчинюються метали? Які?  
 Записати рівняння хімічних реакцій, спостереження додати до таблиці (дослід 2) та використовувати їх для складання ряду активностей.

### Дослід 2.

У пробірки з розчинами солей цинку, заліза (II), кадмію, олова (II), алюмінію, міді (II), срібла (якщо це конічна пробірка достатньо 1 см<sup>3</sup>) занурити тонкі смуги цинку, за винятком пробірки з сіллю цинку.

Зробити спостереження, що відбувається на поверхні металу?

Записати рівняння хімічних реакцій в молекулярній та іонній формі.

Повторити дослід, де замість цинку занурити у пробірки залізні дроти, які слід попередньо очистити. Виняток – пробірка солі заліза (II)

Зробити спостереження, де залізо витісняє метали з розчинів їх солей.

Записати рівняння.

Повторити дослід зануривши у пробірки мідні дроти, за винятком пробірки з сіллю міді, потім – з алюмінієвим дротом теж саме. Алюмінієвий дріт очищують зануренням у розчин HCl.

Заповнити таблицю за зразком:

Солі	V <sub>HCl</sub>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup>	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Метали								
Zn								
Pb								
Fe								
Cu								
Al								

Заповнити таблицю своїми спостереженнями, поставивши по горизонтальній лінії (+) під катіоном кожного металу, який витісняється з розчину його солі цинком, залізом, міддю, алюмінієм тощо.

Скласти ряд активності для дослідних металів та порівнювати з РСЕП (після виконання двох дослідів).

### Дослід 3.

У розчини, які містять по 0.1 моль солі нітрату цинку, нітрату ртуті (II), нітрату алюмінію, нітрату міді (II), нітрату заліза (II), нітрату срібла додають однаковими частками (по 0.1 моль) металеве залізо. Після кожного додання розчин ретельно струшують.

Який метал (метали) та у якій кількості виділяються з розчину? Записати рівняння реакцій.

#### Дослід 4.

а) Один із засобів очищення ртуті від домішок металів (Zn, Sn) складається з взаємодії з розчином  $\text{HgSO}_4$ . У чому сутність цього засобу? Дати повну відповідь, та записати рівняння хімічних реакцій.

б) Цинк, як і інші метали, містить домішки (Cu, Pb). Якщо потрібно виготовити чистий  $\text{ZnSO}_4$  без домішок  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{PbSO}_4$ , до металічного цинку додають недостатню кількість кислоти, залишок Zn буде присутній у розчині. Поясніть сутність цих дій, записати рівняння хімічних реакцій.

в) Метал можна аналітично виявити наступним засобом: краплю розчину його солі поміщують на мідну платівку. Виникає срібно-біла пляма, яка зникає при нагріванні. Метал має місце у II групі періодичної системи елементів. Який це метал, записати рівняння.

г) Чи можна утримувати розчин  $\text{CuSO}_4$  у оцинкованому або вкритому шаром олова відрі?

#### 5. Задача

Залізну платівку масою 100г занурили у розчин  $\text{CuSO}_4$ . Після появи шару міді (платівка стає червоно-коричневою) платівку висушують та зважують. Її маса дорівнює 101,3г. Визначить, скільки грам міді виділилось?

#### 1.2.1.2 Індивідуальні завдання.

До запропонованого варіанту (таблиця 1.1) дати повні відповіді на питання, супроводжуючи їх записом хімічних реакцій у молекулярному та іонно-молекулярному виді, потрібними розрахунками.

1. Чи витісняє запропонований Me водень з води; кислот-неокислювачів.
2. Які Me з розчину їх солей цей метал витіснить?
3. Розрахуйте значення  $\varphi$  для цього Me при  $C = \dots$ ,  $T = \dots$

Таблиця 1.1

№	Метал	C, моль/дм <sup>3</sup>	t, °C	№	Метал	C, моль/дм <sup>3</sup>	t, °C
1	Галій	0,1	2	16	Кобальт	0,01	-1
2	Срібло	0,01	-2	17	Молибден	0,001	1
3	Кадмій	0,001	-5	18	Індій	0,00001	-3
4	Цирконій	0,1	3	19	Ртуть	0,001	4
5	Олово	10	10	20	Стронцій	0,00001	-6
6	Ніобій	0,01	15	21	Нікель	0,1	8
7	Гафній	0,0001	-10	22	Молибден	0,01	17
8	Галій	0,000001	-2	23	Алюміній	10	14
9	Золото	0,01	3	24	Цинк	10	-12
10	Рубідій	0,01	4	25	Скандій	0,01	16
11	Хром	10	11	26	Германій	0,001	17
12	Титан	0,1	-15	27	Ніобій	0,001	11
13	Ванадій	0,01	20	28	Мідь	0,1	-3
14	Марганець	0,001	18	29	Вісмут	0,1	-1
15	Залізо	10	-7	30	Сурма	10	10
					Приклад Pd	0,001	-3

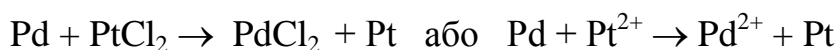
### 1.2.1.3 Приклад виконання завдання

Запропонований Me паладій (Pd). З таблиці РСЕП визначимо:

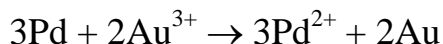
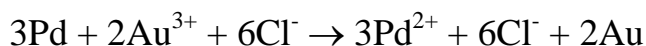
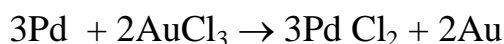
$\varphi_{Pd^{2+}/Pd}^{\circ} = + 0,83$  В, Me має додатне значення РСЕП, що відповідає малої хімічної активності Me.

1. Він не витісняє водень з води (це відбувається з Me, РСЕП яких менш ніж  $- 0.413$  В), не витісняє водень з кислот-неокислювачів (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> розведена) – це характерно для Me, що мають негативне значення РСЕП.
2. Він, як і всі інші, що стоять у РСЕП після магнію, витісняє менш активний метал з розчину солі цього Me, тобто  $\varphi_{Me^{n+}/Me}^{\circ} > 0.83$  В

Наприклад:  $\varphi_{Pt^{2+}/Pt}^{\circ} = 1,2$  В, маємо  $\varphi_{Pd^{2+}/Pd}^{\circ} < \varphi_{Pt^{2+}/Pt}^{\circ}$



$\varphi_{Au^{3+}/Au}^{\circ} = 1,42$ , теж саме можливо, тому що  $\varphi_{Pd^{2+}/Pd}^{\circ} < \varphi_{Au^{3+}/Au}^{\circ}$



3.  $C_M = 0,001$ ,  $t^{\circ}C = -3$

$$\varphi_{Pd^{2+}/Pd} = \varphi_{Pd^{2+}/Pd}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \approx \lg C_{Me^{n+}}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{Pd^{2+}/Pd} &= 0,83 + \frac{8,314 \cdot (273 - 3)}{2 \cdot 96494} \cdot \lg 10^{-3} = 0,83 + \frac{2244,78}{192928} \cdot (-3) = 0,83 - 0,035 = \\ &= 0,795 \text{ В} \end{aligned}$$

### 1.2.2 Гальванічний елемент, електроліз

Мета роботи – експериментальне вивчення перетворення хімічної енергії в електричну та електричної енергії в хімічну:

- складання схем гальванічних елементів та опис їх роботи;
- оволодіння методикою розрахунків електродних потенціалів, напруги гальванічних елементів;
- аналіз механізму електролізу та його видів;

- розрахунки за законом Фарадея.

Устаткування та реактиви:

Склянки об'ємом 50см<sup>3</sup>, U-подібна трубка, склянка об'ємом 50см<sup>3</sup> з підбраною пробкою;

- цинкова, мідна платівки з мідними дротами; графітові стержні;
- смужки свинцевої фольги;
- вугільний та цинковий електроди;
- паста диоксида марганцю з NH<sub>4</sub>Cl;
- 1М розчини сульфатів цинку та міді, 6М, 3М, 1М розчини H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1М розчини CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, розчини KCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>;
- фенолфталеїн;
- фільтрувальний папір.

Сутність методу

Будь-яка окисно-відновна реакція може бути джерелом електричного струму, якщо вона відбувається у гальванічному елементі. Гальванічний елемент складається з двох фізично відокремлених процесів окиснення й відновлення та замкнутому ланцюгу де здійснюється перенесення електронів. Напряга гальванічного елемента завжди додатна, тому треба чітко уявляти напрям перенесення електронів. Електроди можуть бути інертними (адсорбційними) та ні, процеси окиснення супроводжуються розчиненням металевого (не інертного) електроду, а відновлення – збільшенням маси електроду. Таким чином, хімічна енергія у гальванічному елементі переходить до електричної – спрямованому русі електронів.

При електролізі – окисно-відновний процес на електродах відбувається під час проходження електричного струму крізь розплави або розчини електроліту. Тому електричний струм є джерелом виникнення хімічної реакції. Є правила за якими виконується електроліз у розплавах та розчинах електролітів, також на різних електродах (інертних чи ні). При виконанні цієї лабораторної роботи ці різноманітності з'ясуються.

### 1.2.2.1 Порядок виконання роботи

Дослід 1. Елемент Якобі-Данієля.

У склянку наливають 1М розчин ZnSO<sub>4</sub> та занурюють туди цинкову платівку з мідним дротом, у другу – 1М розчин CuSO<sub>4</sub> та занурюють мідну платівку з дротом. Розчини сполучають між собою так званим електролітичним ключем – U-подібною трубкою, заповненою розчином KCl, що забезпечує іонну провідність.

Дроти від цинкової та мідної платівок приєднують до амперметра, спостерігають за відхиленням стрілки.

Можна кінці дротів занурити у чашку з розчином Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або NaCl, до якого додано кілька крапель фенолфталеїну. У цьому разі мідні дроти з'єднані

з графітовими стержнями, що додає можливості спостерігати ще й електроліз розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ . Можна виконати цей дослід на папері. На скло покласти смугу фільтрованого паперу, який змочити розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  або  $\text{NaCl}$  з додаванням фенолфталеїну. Кінцями дротів торкнутися змоченого паперу.

В усіх випадках спостерігають появу забарвлення розчину біля одного дроту. Якого? Якого кольору? Чому саме там?

Поясніть механізм утворення гальванічного елемента.

Запишіть відповідні окисно-відновні реакції.

Вкажіть анодний та катодний процеси.

Вкажіть напрямленість проходження електричного струму, та визначить  $\mathcal{E}^\circ$ .

Розчини  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{NaCl}$ ) у чашці, чи на папері – це приклад електролізу, тобто крізь розчин електроліту проходить електричний струм.

Що відбувається на електроді (графіту) який з'єднано з цинком, міддю?

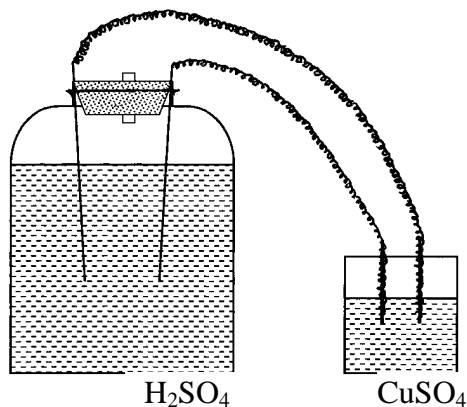
Запишіть усі процеси та сумарне рівняння електролізу.

Дослід 2. Хімічні джерела електричного струму.

У склянку об'ємом  $50 \text{ см}^3$  закріпити дві смужки свинцевої фольги.

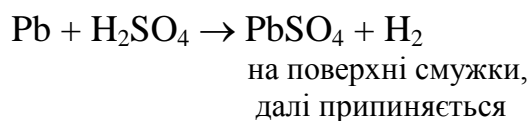
Важливе зауваження: смужки не повинні торкатися. Верхні краї смужок відігнуті та з'єднані мідними дротами з графітовими стержнями.

Склянку заповнити 3М розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на дві третини та закрити пробкою з трубкою для відведення газів. Свинцеві смужки змінюються, що відбувається?

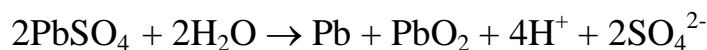
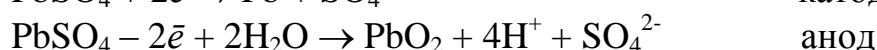


Мал. 1.11

Ми виготовили акумулятор, який потрібно зарядити. Для цього треба приєднати джерело постійного струму 3-6 В та пропустити струм на протязі 3-4 хв. Спостерігати за зміною на свинцевих смужках.



Пропустити струм:



При розряді акумулятору хімічна енергія перетворюється у електричну.

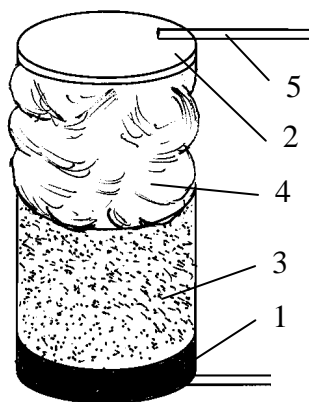
Запишіть відповідні реакції, що будуть відбуватися при цьому.

Чи можна ці реакції поєднати з попередніми?

Цей акумулятор використовувати для виконання електролізу розчину  $\text{CuSO}_4$  (мал. 1.11).

Записати хімічні рівняння катодного та анодного процесів, сумарне рівняння електролізу.

### Дослід 3. Марганцево-цинковий елемент.



Мал. 1.12

Позитивним тут буде вугільний електрод, негативним – цинк. Між електродами розташовують сухий електроліт – пасту, яка складається з хлориду амонію та діоксиду марганцю (деполяризатор). Будова цього елемента приведена на мал. 1.12.

Вугільний електрод – це платівка товщиною 4-5 мм та діаметром  $\approx 15$  мм (1)

Пасту електроліт можна виготовити таким чином: у маленьку ступку чи чашку покласти декілька щипків діоксиду марганцю та по краплям додавати насичений розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ретельно перемішуючи. На вугільну платівку покласти пасту 3 (товщина шару  $\approx 20$  мм), потім вату 4, змочену розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (30 - 40 мм). Далі покласти платівку цинку (цинковий електрод) 2, який виготовлено з металевого цинку діаметром  $\approx 15$  мм.

Обидва електроди з'єднують мідними дротами (5) з графітовими стержнями.

Записати рівняння хімічних реакцій які відбуваються, катодний та анодний процеси, треба враховувати наявність іонів  $\text{NH}_4^+$ .

Цей елемент можна використовувати для проведення електролізу як у попередньому досліді, чи провести електроліз другого розчину електроліту, наприклад, 2М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Що зразу ж спостерігається? Які гази, на якому електроді виділяються?

Запишіть відповідні рівняння хімічних процесів, сумарне рівняння електролізу.

#### 1.2.2.2 Індивідуальні завдання

Використовуючи таблицю 1.1 контрольних завдань 1.2.1.2 виконати такі вправи:

1. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких електрод, зазначений у запропонованому варіанті, виконував би роль анода, в іншому – катода. Доведіть, що ці елементи будуть працювати.

Складіть рівняння окисно-відновних процесів, що відбуваються на електродах, та сумарні рівняння ОВР, які мають місце при роботі обраних гальванічних елементів.

2. Для одного з складених гальванічних елементів (за вибором) розрахуйте: зміну енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) елемента та  $\mathcal{E}$ , яка виникає при використанні розчину електроліту зазначеної в графі  $C_M$ ;  $T$  – стандартна.

3. Запишіть формули хлоридів чи сульфідів (за вибором) та розчинної солі з аніоном кисневмісної кислоти.

Складіть схеми електролізу розплаву (хлорид, сульфід) та розчину – аніон кисневмісної кислоти, електроди – інертні.

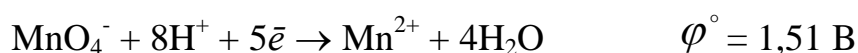
4. Використовуючи закон Фарадея визначте масу речовини, що виділяється на електродах (розплав чи розчин), якщо сила струму дорівнює 0,10А а тривалість роботи ( $\tau$ , с) – хвилина, година.

### 1.2.2.3 Приклад виконання завдання

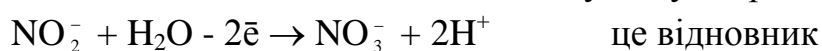
Запропоновано Me Pd, з таблиці стандартних потенціалів (додаток) визначимо:  $\varphi_{Pd^{2+}/Pd}^{\circ} = 0,83$  В

Цей електрод є інертним (благородні Me – Pt, Pd, Au), він може бути використований як адсорбційний електрод – він виконує роль тільки переносника електронів.

За таблицею 2 додатку виберемо окисно-відновні процеси, різні за  $\varphi^{\circ}$  В.



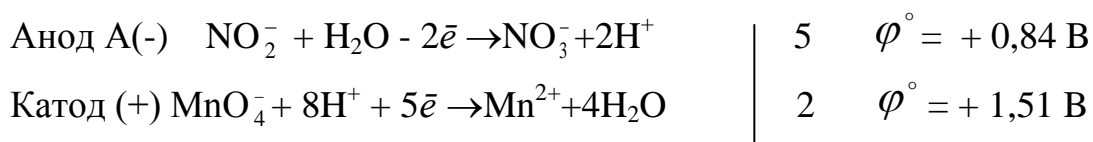
Обидва рівняння записані як ті, що виконуються в одному напрямку. Рівняння з меншим значенням  $\varphi^{\circ}$  записуємо у зворотньому напрямку:

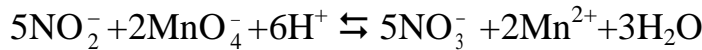
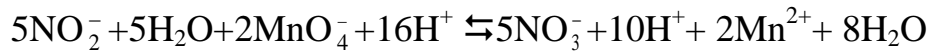


Тобто  $\mathcal{E}^{\circ} = \varphi_k^{\circ} - \varphi_a^{\circ} > 0$ , або  $\mathcal{E}^{\circ} = \varphi_{\text{окиснювача}}^{\circ} - \varphi_{\text{відновника}}^{\circ}$

$$\mathcal{E}^{\circ} = 1,51 - 0,84 = 0,67 \text{ В, елемент буде працювати.}$$

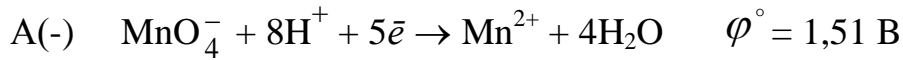
Складаємо гальванічний елемент. В одній склянці – розчин  $KNO_2$ , у другій –  $KMnO_4$  та кислота ( $H_2SO_4$ ). Електрони від склянки з  $KNO_2$  йдуть до  $KMnO_4$ . Складемо полуреакції та підсумкове рівняння.



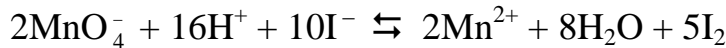
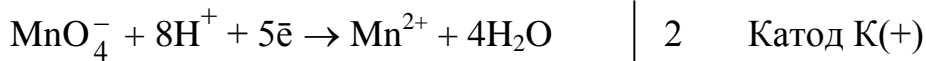


$$\mathcal{E}^\circ = 1,51 - 0,84 = 0,67 \text{ В.}$$

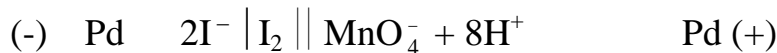
Можна використати другу систему, наприклад:



$$\mathcal{E}^\circ = 1,51 - 0,54 = 0,97 \text{ В.}$$



Схеми гальванічних елементів:



3. Напряга  $\mathcal{E}^\circ$  пов'язана із зміною енергії Гіббса:

$$\Delta G^\circ = -n F \mathcal{E}^\circ \quad (1.12)$$

Якщо  $\Delta G^\circ < 0$ , то напрямок довільного перебігання електронів правильний, загальна кількість електронів, які беруть участь у реакції дорівнює 10.

$$\Delta G^\circ = -10 \cdot 96494 \cdot 0,97 = -935991,8 \text{ Дж/моль} = -935,99 \text{ кДж/моль}$$

До розрахунку  $\mathcal{E}$  елемента використовуємо формулу Нернста та  $C = 0,001 \text{ М}$ ,  $T = 298 \text{ К}$

$$(+)\text{К} \quad \varphi_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,4746 \text{ В}$$

$$(-)\text{А} \quad \varphi_{2\text{I}^- / \text{I}_2}^\circ = -0,54 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-3} = -0,717 \text{ В}$$



$$\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a = 1,47 - (-0,72) = 2,19 \text{ В}$$

3. Хлорид паладію – PdCl<sub>2</sub>

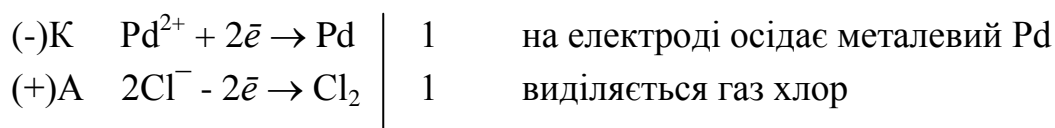
Нітрат паладію – Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Для цих солей запишемо електроліз розплаву та розчину.

У розплаві:



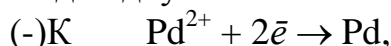
На катоді іде відновлення, на аноді – окиснення:



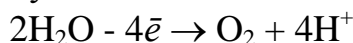
У розчині:



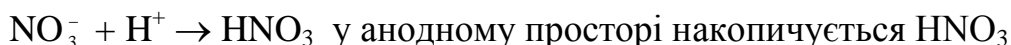
тому на катоді відбувається:



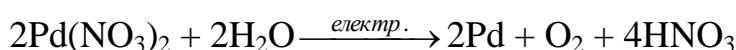
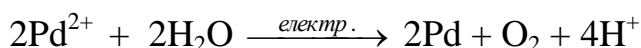
а на аноді повинні розрядитися аніони NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (кисневмісної кислоти), тому поперше відбувається:



По-друге:



Загальне рівняння електролізу:



4. Згідно закону Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{ex}}(P)}{F} I \tau, \tag{1.13}$$

де  $I$  – сила струму,  $\tau$  - час роботи, с.

До першого (розплаву) процесу електролізу маємо:

$$m_{(\text{Pd})} = \frac{M_{\text{ex}}(P)}{F} I \tau = \frac{53,2}{96500} \cdot 0,1 \cdot 60 = 0,0033 \text{ г}$$

$$m_{(\text{Pd})} = \frac{53,2}{96500} \cdot 0,1 \cdot 3600 = 0,198 \approx 0,2 \text{ г.}$$

На аноді виділяється хлор:

$$m_{(Cl)} = \frac{35,5}{96500} \cdot 0,1 \cdot 60 = 0,0022 \text{ г}$$

$$m_{(Cl)} = \frac{35,5}{96500} \cdot 0,1 \cdot 3600 = 0,132 \text{ г.}$$

### 1.2.3 Корозія

Мета роботи – ознайомитися з електрохімічною корозією:

- причини виникнення
- механізми корозійних процесів
- захист від корозії

Устаткування та реактиви:

- випрямовлювач типу ВСА-5К,
- комплект платівок з міді, цинку, заліза, алюмінію, свинцю
- пробірки,
- наждачний папір,
- 0,01М розчин  $H_2SO_4$ , 3%-ний розчин  $H_2O_2$ ; 1М розчин  $HCl$ ; розведений розчин  $CuSO_4$ , 0,4М розчин  $KI$ ; 3%-ний розчин  $NaCl$ ; розчин  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; уротропін.

Сутність методу.

Корозія – це самодовільне руйнування металів унаслідок фізико – хімічної взаємодії їх з оточуючим середовищем, яке призводить до зміни їх властивостей. У земних умовах, тобто в межах температур, тиску, утримання в атмосфері кисню, вуглекислого газу, діоксиду азоту, більшість металів є стійкими в окисному вигляді (різноманітні руди). У цьому стані  $Me$  є позитивно зарядженими іонами, такий стан є для них термодинамічно стійким. У процесі добування металів їх переводять з хімічних сполук у нейтральні атоми, тобто в термодинамічно нестійке утворення.

Таким чином, основною причиною корозії є термодинамічна нестійкість  $Me$  у земних умовах, внаслідок чого вони прагнуть перейти в окиснений стан. З точки зору хімії корозія – це реакція окиснення  $Me$  в результаті якої утворюються їх окисненні форми, тобто хімічне руйнування. У роботі розглянуто варіанти цих переходів та методи захисту від корозії.

#### 1.2.3.1 Порядок виконання роботи

##### Дослід 1. Корозія при контакті двох різних металів.

У пробірку налити 2-3 мл розчину сірчаної кислоти та занурити гранулу цинку. Занурити у пробірку мідний дріт (платівку), не доводячи до торкання із

цинком. Потім торкнутися мідним дротом цинкової гранули. Записати спостереження у останньому випадку. Скласти схему гальванопари та процесів, що у ній відбуваються.

### Дослід 2. Корозія з кисневою деполяризацією.

Зачистіть до блиску наждачним папером платівку сталі. Нанесіть на поверхню дві краплі: одну краплю води, а другу – 3% - го пероксиду водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Платівку з краплями висушити. Порівняти ступень іржавлення сталі у місцях нанесення крапель. Пояснити різницю. Записати схему електродних процесів при корозії.

### Дослід 3. Значення оксидних плівок у захисті металу від корозії.

Деякі метали (Al, Zn, Cr, Mn) є досить корозійно стійкими, незважаючи на вельми низькі значення електродного потенціалу. Пересвідчитися у ролі захисної плівки на прикладі алюмінію.

Для цього алюмінієвий дріт занурить у розчин лугу на 1 хвилину, промити водою, витерти фільтрувальним папером і вмістити очищений дріт на 1 – 2 хв. у пробірку з розчином  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Вийняти дріт, промийте водою і спостерігайте за зміною поверхні алюмінію на повітрі. Зніміть порошок з поверхні дроту фільтрувальним папером і поставте дріт у пробірку із водою. Що за газ виділяється? У чому суть досліду? Пояснить і запишіть рівняння відповідних реакцій.

### Дослід 4. Корозія з нерівномірною аерацією.

При нерівномірній аерації роль анода виконує (і кородує) ділянка металу з меншою аерацією (доступом кисню повітря), а катодом є ділянка з більшою аерацією.

Зачистіть сталеву платівку наждачним папером, промийте водою і витріть фільтрувальним папером. На зачищену поверхню нанесіть краплю розчину, що містить 3% NaCl з додаванням  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  та фенолфталеїну. Запишіть спостереження – зміну забарвлення у центрі краплі та на периферії. Запишіть схему процесів, що відбуваються на різних ділянках металу під краплею ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  додано як реактив на іони  $\text{Fe}^{2+}$ ).

### Дослід 5. Активатори корозії.

Іони (найчастіше це  $\text{Cl}^-$ ), що руйнують захисні оксидні плівки на поверхні металів, і тим самим сприяють корозії, називаються активаторами корозії.

Помістити у дві пробірки по 0,5 – 1 г. алюмінію і додайте до них по 5 – 6 мл розчину  $\text{CuSO}_4$  (0,5 M), підкисленого сірчаною кислотою. В одну з пробірок додайте 5 – 10 крапель 3% - го розчину NaCl. Спостерігайте, в якій з пробірок

корозія іде інтенсивніше. Пояснити результат досліду, скласти схему гальванопари та записати рівняння електродних реакцій.

#### Дослід 6. Застосування інгібітору.

##### 6.1. Відносна ефективність інгібітору.

Налийте у три пробірки до половини розчин (1М) HCl. В одну з пробірок занурити залізу, у другу – цинкову, у третю – алюмінієву платівку. При необхідності пробірку підігрійте. Коли виділення водню стане інтенсивним, у кожен пробірку шпателем додайте уротропін. Запишіть рівняння реакцій, що відбуваються при корозії металів. Зробіть висновок про відносну ефективність корозії металів.

#### Дослід 7. Електрохімічні методи захисту від корозії.

##### 7.1. Протекторний захист.

У дві пробірки з розведеним (0,4М) розчином оцтової кислоти (CH<sub>3</sub>COOH) прилити по декілька крапель розчину KI. В одну пробірку занурити свинцеву платівку у тісному контакті з цинковою, у другу – тільки свинцеву. Порівняти інтенсивність забарвлення у пробірках, скласти схему гальванопари, записати рівняння хімічних реакцій. Пояснити роль цинкової платівки за допомогою таблиці електродних потенціалів.

##### 7.2. Катодний захист.

У скляний електролізер налити 3% - ий розчин NaCl і додати декілька крапель розчину K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (індикатор наявності іонів Fe<sup>2+</sup>). Занурити у електролізер вугільний електрод і залізу платівку; перший з них приєднати до позитивного полюсу зовнішнього джерела струму. Увімкнути струм і пропускати протягом 10 хвилин. Другу залізу платівку занурити у пробірку з тим же розчином, але струм не пропускати. Де інтенсивніше синє забарвлення? Записати схему корозії заліза і рівняння реакцій Fe<sup>2+</sup> з індикатором. Пояснити результат досліду.

#### 1.2.3.2 Індивідуальні завдання (таблиця 1.2)

1. Визначити можливість руйнування металу, скласти рівняння анодного та катодного процесів в залежності від стану навколишнього середовища.

2. Визначити можливість виникнення корозійного гальванічного елемента, та як треба змінити концентрацію іонів Me, щоб при даному значенні рН середовища загальмувати корозію металу.

3. Шляхом розрахунків покажіть, які метали можуть використовуватися як анодне чи катодне металопокриття до основного Me в умовах вологого повітря; який з Me може бути протектором?

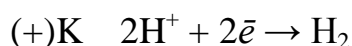
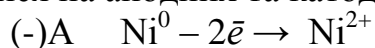
Таблиця 1.2

№ вар	Основний Ме	$C_{Me^{n+}}$ моль/л	pH	Ме протектор	Основний Ме	$C_{Me^{n+}}$ моль/л	pH	Ме протектор	№ Вар
1	Fe	$10^{-2}$	1	Ni, Mn	Sb	$10^{-4}$	5	Ag, Co	17
2	Al	$10^{-3}$	2	Mg, Cu	Ag	$10^0$	7	Pd, Sb	18
3	Ti	$10^{-6}$	6	Mg, Cd	Ta	$10^{-3}$	7	Mg, Sn	19
4	Cd	$10^{-5}$	7	Mn, Co	Rh	$10^{-4}$	6	Cu, Ag	20
5	Zn	$10^{-4}$	6	Al, Cr	Ru	$10^{-4}$	6	Pb, Hg	21
6	Te	$10^{-2}$	5	Ag, Mo	Cr	$10^{-2}$	5	Mn, Cd	22
7	Hg	$10^{-7}$	7	Bi, Au	Ga	$10^{-5}$	4	Zn, Ni	23
8	Nb	$10^{-5}$	6	Ti, Ni	Nb	$10^{-3}$	3	V, Mn	24
9	Co	$10^{-3}$	5	Zn, Bi	Zn	10	4	Mg, Co	25
10	V	$10^{-1}$	4	Ti, Cu	Bi	$10^{-2}$	5	Te, Nb	26
11	Mo	$10^{-1}$	8	Fe, Pt	Fe	$10^{-1}$	6	Tl, Mn	27
12	Sn	$10^{-2}$	8	Pd, Nb	Co	$10^{-3}$	6	Ru, Nb	28
13	Pb	$10^{-3}$	7	Cz, Ag	Pb	$10^{-6}$	7	Pt, Cu	29
14	Te	$10^{-4}$	7	Fe, Zn	Ga	$10^{-7}$	8	Zn, Mo	30
15	Fe	$10^{-1}$	6	Zn, Sn	Приклад Ni				
16	W	$10^{-2}$	7	Cu, Pb		$10^{-5}$	5	Cd, P	

### 1.2.3.3 Приклад виконання завдання

I. До запропонованого варіанту визначити можливість руйнування Ni у розчині з концентрацією іонів  $Ni^{2+} = 10^{-5}$  моль/л і pH=5. Складіть рівняння анодного та катодного процесів. Визначте, як треба змінити концентрацію іонів  $Ni^{2+}$ , щоб при даному pH загальмувати корозію. Укажіть тип деполяризації процесу.

Оскільки pH = 5, тобто кисле середовище, розчин слабокислий, тому можна очікувати корозію з водневою деполяризацією. Ці процеси, що можуть відбуватися на анодних та катодних ділянках нікелю, можна записати:



II. Ймовірність процесу корозії буде зумовлена позитивним значенням напруги корозійного гальванічного елемента. За рівнянням Нернста визначимо

$\mathcal{E}$  електродів. Для анода:

$$\mathcal{E}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-5} = -0,25 - 0,15 = -0,40 \text{ В}$$

Для катода:

$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-5} \approx -0,30 \text{ В}$$

Звідси:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_a = -0,30 - (-0,40) = 0,10 \text{ В}$$

Оскільки напруга даного корозійного процесу має позитивне значення, то спостерігається руйнування Ni.

Щоб зменшити корозію нікелю, концентрацію іонів  $\text{Ni}^{2+}$  треба збільшити, а різниця  $\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_a \leq 0$ , наприклад  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^3$  моль/л;  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^4$  моль/л

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^3:$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,25 + 0,0885 = -0,1615 \text{ В}$$

$$\mathcal{E} = -0,1475 - (-0,1615) = 0,014 \text{ В} - \text{ процес практично не відбувається}$$

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-4}:$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,25 + 0,118 = -0,132 \text{ В}$$

$\mathcal{E} = -0,1475 - (-0,132) = -0,015 \text{ В}$  - не можлива робота такого гальванічного елемента

III. При порушенні плівки метала, яка покриває нікель, з двох можливих корозійних гальванічних елементів діяти буде той, напруга якого більша. Оскільки корозія існує у вологому повітрі (атмосферна корозія) то катодний процес можна виразити рівнянням:



Анодний процес для Ni:

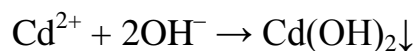
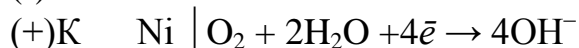
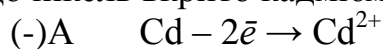


$$\mathcal{E}^\circ = \varphi_k^\circ - \varphi_a^\circ = 0,401 - (-0,25) = 0,651 \text{ В.}$$

Нікель вкрито Me,  $\varphi^\circ$  якого менш за нікель, наприклад, плівкою олова, тоді при  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = -0,14 \text{ В}$ :

$$\mathcal{E}^\circ = 0,401 - (-0,14) = 0,541 \text{ В} \quad \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0,403 \text{ В}$$

Якщо нікель вкрито кадмієм, маємо процеси:

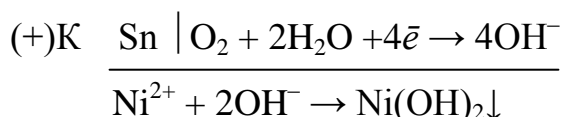
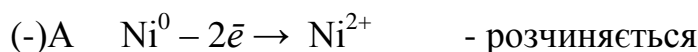


$$\mathcal{E}^{\circ} = 0,401 - (-0,403) = 0,803 \text{ В}$$

Плівка кадмію – анодне покриття, так як  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} < \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}$ .

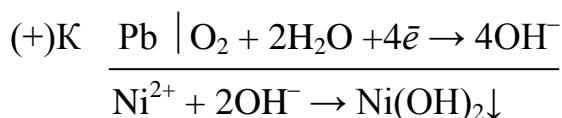
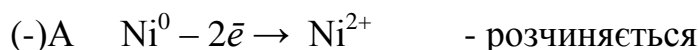
Плівка олова буде катодним покриттям нікелю, бо  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} > \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}$ .

Тобто анодний процес:



Таким чином, всі метали, які мають  $\varphi^{\circ} < \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}$ , можуть бути протекторами для основного металу нікелю, з запропонованих це буде кадмій.

Свинець має  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13 \text{ В}$ , приблизно таке саме як і олово, тому свинцева плівка може бути катодним покриттям до нікелю.



$$\mathcal{E}^{\circ} = 0,401 - (-0,13) = 0,531 \text{ В}$$

### 1.3 Контрольні питання та вправи до самостійного розв'язання.

1. Як виникає електродна реакція на поверхні розділу фаз метал – розчин електроліту? Приклад.

2. Поясніть механізм уникнення подвійного електричного шару на поверхні розділу фаз метал – розчин електроліту. Укажіть його розміщення відносно поверхні розподілу фаз. Приведіть приклади.

3. Чому для визначення електродного потенціалу металів використовують електрод зрівняння – водневий електрод. Як він улаштован?

4. Як визначити стандартний електродний потенціал металу відносно стандартного водневого електроду? Приклад.

5. Які сліdstва виникають із розміщення металу у таблиці електродних потенціалів (ряду напруг)? Приклад.

6. Як розрахувати величину електродного потенціалу металу, якщо концентрація його іонів у розчині відрізняється від стандартної. Рівняння Нернста. Приклад.

7. Розрахувати потенціал водневого електрода у приблизно нейтральному середовищі ( $\text{pH} \approx 7$ ).

8. Розрахуйте потенціал мідного електрода, якщо концентрація іонів міді у розчині складає 0,001 моль/л.

9. На скільки зміниться потенціал цинкового електрода, якщо розчин солі у який він занурено зменшиться у 10 разів?

10. Магнієвий електрод у розчині його солі має потенціал – 2,30 В. Розрахуйте концентрацію іонів  $\text{Mg}^{2+}$ .

11. Чи можливе розчинення нікелю та виділення хрому, якщо нікелеву пластинку занурити у розчин солі [рому (III)]?

12. Чи можливе розчинення хрому та виділення металевого нікелю, якщо хромову пластинку занурити у розчин солі нікелю?

13. Чи можливе виділення заліза з його солі при дії хрому або навпаки, виділення хрому з його солі при дії заліза?

14. Визначить концентрацію іонів  $\text{Fe}^{2+}$  за якою  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} \approx 0$  В.

15. Марганцевий електрод у розчині його солі має потенціал –1,1 В. Розрахуйте концентрацію іонів  $\text{Mn}^{2+}$ .

16. Поясніть, як працює гальванічний елемент Вольта. Складіть його схему. Чому він не знайшов практичного використання? Що таке воднева поляризація катода?

17. Як працює елемент Даніеля-Якобі? Яким чином у ньому усунута воднева поляризація катода? Складіть його схему та напишіть рівняння електродних процесів при його роботі.

18. Як розрахувати напругу гальванічного елемента, якщо умови, в яких працюють електроди відрізняються від нормальних.

19. Складіть схему гальванічного елемента в основі якого лежить реакція:  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ . Напишіть рівняння електродних реакцій та розрахуйте напругу елемента для стандартних умов.

20. Залізна та мідна пластинки занурені у розчин сірчаної кислоти. Складіть схему гальванічного елемента та рівняння електродних процесів. Поясніть, чи відбудеться катодна поляризація при роботі цього елемента. До чого вона приводить?

21. Складіть схеми двох гальванічних елементів, у одному із яких мідь являється анодом, а у другому катодом. Напишіть рівняння електродних процесів. Як розрахувати напругу гальванічних елементів у стандартних умовах.

22. Які хімічні процеси протікають на електродах при зарядженні та розрядженні залізно – нікелевого акумулятора?

23. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Складіть схему такого елемента, у якому обидва електроди являються мідними, а концентрації розчинів складають – 0.01 та 0.001 моль/л іонів металу.

24. Які хімічні процеси протікають на електродах при зарядженні та розрядженні свинцевого акумулятора.



25. Складіть схему, напишіть рівняння електродних процесів, та розрахуйте напругу гальванічного елемента, складеного із магнієвої та мідної пластин, занурених у розчини своїх солей з концентрацією іонів 0.01 моль/л.

26. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть напругу таких гальванічних елементів:  $\text{Pt} | \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 || \text{Au}(\text{NO}_3)_3 | \text{Au}$  та  $\text{Pt} | \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 (1\text{н}) || \text{Au}(\text{NO}_3)_3 (1,5\text{н}) | \text{Au}$

27. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть напругу таких гальванічних елементів:  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 || \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pt}$  та  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0,25\text{н}) || \text{PtCl}_2 (0,04\text{н}) | \text{Pt}$

28. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть напругу таких гальванічних елементів:  $\text{H}_2(\text{Pt}) | \text{H}_2\text{SO}_4 || \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pt}$  та  $\text{H}_2(\text{Pt}) | \text{H}_2\text{SO}_4 (0,02\text{н}) || \text{PtCl}_2 (0,02\text{н}) | \text{Pt}$

29. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть напругу таких гальванічних елементів:  $\text{Sn} | \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pb}$  та  $\text{Sn} | \text{SnCl}_2 (1\text{н}) || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (1,5\text{н}) | \text{Pb}$

30. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть напругу таких гальванічних елементів:  $\text{Ni} | \text{NiCl}_2 || \text{FeCl}_3 | \text{Fe}$  та  $\text{Ni} | \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 (0,05\text{н}) || \text{FeCl}_3 (0,125\text{н}) | \text{Fe}$

31. Який процес протікає при електролізі водного розчину хлориду міді на: а) платиновому аноді; б) мідному аноді. Як розрахувати масу міді, яка виділяється на катоді при силі току 5А і часу 5 годин.

32. Маєте розчин, який утримує  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{CuCl}_2$ . Запропонуйте найбільш простий засіб сполучення практично чистого нітрату калія.

33. Складіть рівняння електродних процесів, які відбуваються при електролізі водного розчину сульфату алюмінію при: а) вугільному аноді; б) мідному аноді.

34. Електроліз розчину нітрату натрію проводили при силі току 4А протягом часу 5 годин. Розрахуйте об'єми газів, які виділяються на електродах, якщо анод вугільний.

35. При електролізі водного розчину  $\text{CuSO}_4$  током силою 3А маса катода зростає на 5г. На протязі якого часу проводили електроліз?

36. Електроліз розчину сульфату калію проводили 5 годин, в наслідок чого виділилось 5л кисню (н.у.). Обчислити силу току.

37. Скільки часу треба для повного розкладення 2 моль води з силою току 10А?

38. Електроліз розчину  $\text{NaSO}_4$  проводили при силі току 4А 5 годин. Складіть рівняння електродних процесів та розрахуйте об'єми речовин, які виділяються на електродах.

39. При проходженні через розчин солі трьохвалентного металу току силою 1,5 А на протязі 0,5 годин на катоді виділилось 1,071г металу. Обчислити молярну масу металу.

40. При електролізі розчину сульфату міді на аноді виділялось 200 см<sup>3</sup> кисню (н.д.). Скільки грамів міді виділялось на катоді?

41. Для покриття металевої пластинки треба 9,85 г золота. Яка маса  $\text{AuCl}_3$  і скільки електрики в кулонах для цього потрібно? Запишіть процеси, що відбуваються на катоді та аноді.

42. Скільки часу треба, щоб з розчину  $\text{NaCl}$  силою струму 2 А виділити хлор об'ємом 11,2  $\text{дм}^3$  (н.у.), якщо вихід за струмом становить 80%? Запишіть процеси, що відбуваються на катоді та аноді.

43. Струм силою 2 А протягом 1 год 28 хв зумовив виділення на катоді (при 100%-му виході за струмом) 6,5 г металу. Обчисліть мольну масу його еквівалента.

44. Якої сили повинен бути струм, щоб електролізом з розчину  $\text{AgNO}_3$  виділити срібло масою 1,08 г за 6 хв? Запишіть процеси, що відбуваються на електродах.

45. Чому дорівнює маса алюмінію, одержаного за одну годину внаслідок електролізу розплаву  $\text{AlCl}_3$  струмом 10 А? Запишіть процеси, що відбуваються на катоді й аноді.

46. Що таке корозія матеріалів? Чому електрохімічна корозія має найбільше значення? Як вона протікає? Приведіть приклади.

47. Як проходить атмосферна корозія лужного заліза та лужної міді при порушенні цілності покриття? Складіть рівняння електронних процесів.

48. Коли цвях вбити у вологе дерево, то іржею покривається та його частина, яка знаходиться у середині дерева. Де анод і катод у цієї корозійної пари? Складіть рівняння електродних процесів.

49. Коли пластинку з чистого цинку занурити у розбавлений розчин кислоти то виділення водню швидко сповільнюється. Однак, при торканні до цинку мідного дроту починається бурхливе виділення водню. Напишіть рівняння електродних процесів.

50. Чому мідь не витісняє водень із розбавлених розчинів кислот? Однак при контакті цього металу, з цинком на ньому починається бурхливе виділення водню. Поясніть це. Складіть рівняння електродних процесів.

51. Залізний виріб покрили цинком. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при частковому порушенні покриття у вологому повітрі і в соляній кислоті.

52. Як впливає рН середовища на швидкість корозії заліза і цинку? Чому? Складіть рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії цих металів.

53. Як протікає атмосферна корозія заліза, яке покриття шаром нікелю, якщо він порушен? Складіть рівняння анодного і катодного процесів.

54. Якщо на поверхню сталі нанести краплю води, то корозії підлягає середня, а не зовнішня частина означеного металу. Чим це можна пояснити? Складіть рівняння анодного і катодного процесів.

55. У чому сутність протекторного захисту металів від електрохімічної корозії? Приведіть приклад захисту сталі у морській воді. Складіть рівняння анодного і катодного процесів

56. Визначте, яким  $\text{Me}$  треба вкрити олово, щоб воно не порушилось у 1 М розчині  $\text{KOH}$ ; на повітрі.

57. Складіть рівняння довільних реакцій, які відбуваються при контактній корозії цинка та олова у воді; на повітрі.

58. Чому алюміній витісняє мідь з розчину  $\text{CuCl}_2$ , але не витісняє її з розчину  $\text{CuSO}_4$ ? Що треба зробити, щоб ця реакція відбулася? Запишіть усі реакції.

59. Визначте, яке покриття заліза більш стійке у морській воді; питній воді (Ni, Cd).

60. Як протікає корозія заліза у вологому повітрі, якщо воно (залізо) вкрите шаром хрому, марганцю?

## 2 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЇХ ПЕРЕБІГУ

### 2.1 Теоретична частина

Хімічні реакції класифікують за різними ознаками. За зміною числа вихідних і кінцевих речовин; за виділенням або поглинанням енергії реакції; залежно від фазового стану середовища реакції поділяють на гомогенні та гетерогенні; за наявністю каталізатора; за типом енергетичної дії на речовину (термохімічні, фотохімічні) та таке інше. Але усі хімічні реакції можна ще розділити на два типи. До першого належать реакції, які відбуваються без зміни ступеня окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин. До другого типу належать реакції, що відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів реагуючих речовин – вони називаються окисно-відновними. А зміна ступеня окиснення пов'язана зі зміщенням або переходом електронів.

Ступінь окиснення атома (елемента) належить до основних понять хімії. Воно введене для характеристики стану атома в сполуці.

При визначенні цього поняття умовно припускають, що в сполуці зв'язуючи (валентні) електрони переходять до більш електронегативних атомів, а тому сполуки складаються тільки з позитивно і негативно заряджених іонів. Насправді ж здебільшого відбувається неповна віддача електронів, а тільки зміщення електронної пари, або, ще точніше, зв'язуючої електронної хмари, від одного атома до іншого.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений за припущення, що вона складається тільки з іонів.

Це поняття можна визначити і по-іншому: ступінь окиснення – це той електричний заряд, який виник би на атомі, якби електронні пари, якими він з'єднаний з іншими атомами в сполуці, перейшли до більш електронегативних атомів, а електронні пари, що належать однаковим, атомам, були б між ними поділені.

Із наведених означень випливає, що ступінь окиснення виражає значення електричного заряду (в одиницях заряду електрона) і базується на припущенні про належність електронів кожного зв'язку в молекулі або іоні більш електронегативним атомам.

Ступінь окиснення може мати від'ємне, додатне або нульове значення, яке звичайно виражають арабськими цифрами із знаком „+” або „-” і ставлять над символом елемента. Наприклад:  $Na^{+1}_2 O^{-2}$ ,  $Cl^0_2$ , при чому знак „+” або „-” пишуть поперед числа.

Від'ємне значення ступеня окиснення мають атоми, які приєднали електрони від інших атомів, тобто в їх бік зміщена зв'язуюча електронна хмара. Від'ємний ступінь окиснення (-1) має атом флуору у всіх його сполуках, окрім молекулярного стану.

Додатне значення ступеня окиснення мають атоми, що віддають свої електрони іншим атомам, тобто зв'язуюча електронна хмара відтягнута від них. До таких належать метали в сполуках. Ступінь окиснення лужних металів дорівнює +1, а лужноземельних +2.

Нульове значення ступеня окиснення мають атоми в молекулах простих речовин ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ), оскільки в цьому випадку електронна хмара однаковою мірою належить обом атомам. Якщо речовина перебуває в атомному стані, то ступінь окиснення її атомів також дорівнює нулю ( $Fe^0, Cu^0, P^0, S^0$ ).

Ступінь окиснення може бути і дробовим числом. Наприклад, ступінь окиснення феруму в магнітному залізняку  $Fe_3O_4$  дорівнює +8/3. Дробові ступені не мають змісту при поясненні зв'язку в хімічних сполуках, але вони можуть бути використані для складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

В одноатомних іонах ступінь окиснення дорівнює заряду іона: для іона  $K^+$  це +1, для іона  $Ba^{2+}$  це +2, для іона  $S^{2-}$  це -2 тощо.

У більшості сполук атоми водню мають ступінь окиснення +1, тільки в гідридах лужних та лужноземельних металів ( $NaH^{-1}, CaH_2^{-1}$ ), він дорівнює -1.

Оксиген у більшості сполук має ступінь окиснення -2, але в пероксидах ( $H_2O_2^{-1}$ ) це буде -1, надпероксидах ( $KO_2$ ) це  $-1/2$ , озонідах ( $KO_3$ ) це  $-1/3$ , а в сполуці з флуором (самим електронегативним атомом),  $OF_2$ , це буде +2.

У сполуках неметалів, в яких відсутні водень і кисень, неметал з більшою електронегативністю умовно вважається зарядженим негативно. Ступінь окиснення такого неметалу вважається рівним заряду його найпоширенішого негативного іона. Наприклад, у  $CCl_4$  ступінь окиснення хлору -1, вуглецю +4; у  $SF_6$  ступінь окиснення флуору -1, а сірки +6, але в  $CS_2$  ступінь окиснення сірки -2, а вуглецю +4.

Користуючись цими відомостями, можна обчислити ступінь окиснення атомів у складних сполуках, враховуючи, що алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів у сполуці завжди дорівнює нулю, а в складному іоні – заряду іона.

Наприклад, визначимо ступінь окиснення фосфору (x) в ортофосфатній кислоті  $H_3PO_4$ . Сума всіх ступенів окиснення атомів у сполуці повинна дорівнювати нулю. Тому, позначивши ступінь окиснення водню (+1) і кисню (-2) на число їх атомів у сполуці, складемо рівняння:

$$[(+1) \cdot 3] + x + [(-2) \cdot 4] = 0 \quad \text{рішаючи відносно } x, \text{ маємо:}$$

$$x = 8 - 3 = 5, \text{ тобто } x = +5, \quad \text{пишемо: } H_3^{+1} P^{+5} O_4^{-2}$$

Припустимо, потрібно знайти ступінь окиснення хрому в іоні  $Cr_2O_7^{2-}$ . Сума всіх ступенів окиснення атомів в іоні повинна дорівнювати заряду іона. Тоді маємо таке: (ступінь окиснення Cr позначимо x)

$$2x + [(-2) \cdot 7] = -2$$

$$2x = 14 - 2 = 12, \quad x = +6, \text{ тобто } Cr_2^{+6} O_7^{-2}$$

Багато атомів (а значить і елементів) мають декілька значень ступенів окиснення. Як приклад можна навести елементи VII групи періодичної системи – хлор і манган. У хлоридній кислоті ступінь окиснення хлору дорівнює -1, у вільному стані в молекулі  $Cl_2$  дорівнює 0; у кислотах:

хлоратній (I), хлорнуватистій  $HClO$  дорівнює +1;

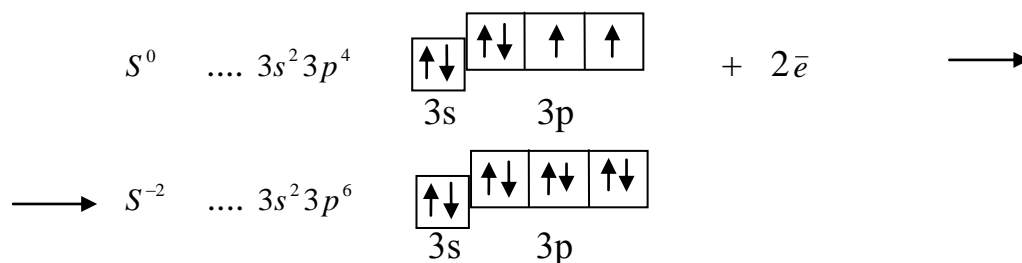
хлоратній (II), хлористою  $HClO_2$  дорівнює +3;

хлоратній (V), хлорнуватою  $HClO_3$  дорівнює +5;

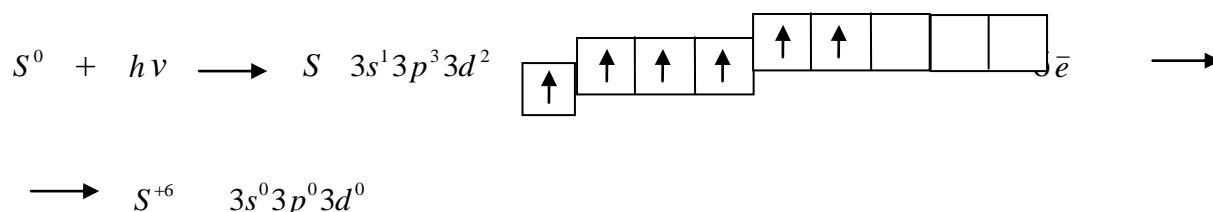
хлоратній (VII), хлорною  $HClO_4$  дорівнює +7.

У сполуках  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $KMnO_4$  ступінь окиснення мангану відповідно дорівнює +2, +3, +4, +6, +7.

Усі ці можливі ступені окиснення чітко визначаються електронною конфігурацією зовнішньої оболонки. Так для атома сірки маємо:



або



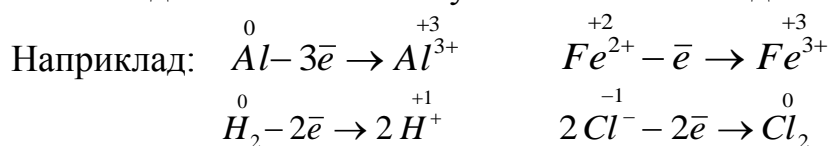
Найвищий додатний ступінь окиснення виявляється, коли в утворенні зв'язку беруть участь всі валентні електрони атома. Чисельно він дорівнює номеру групи періодичної системи і є важливою кількісною характеристикою елемента в його сполуках. Найменше значення ступеня окиснення елемента, яке трапляється в його сполуках, прийнято називати найнижчим ступенем окиснення. Найнижчий ступінь окиснення для металів дорівнює нулю, для неметалів його можна розрахувати за правилом: № групи – 8 (№ групи – номер групи періодичної системи, в який розташований елемент).

Всі інші ступені окиснення елемента називають середніми, або проміжними. Так, в атомі сульфуру найвищий ступінь окиснення дорівнює +6, найнижчий -2, проміжний 0, +2, +4. Це сполуки:  $Na_2S_2O_3$ ,  $S$ ,  $Na_2SO_3$ .

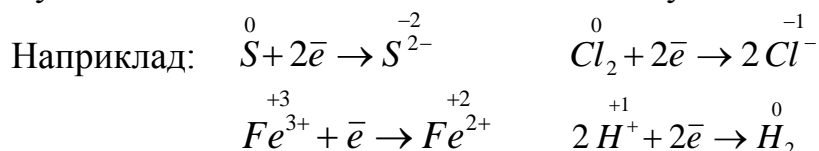
Зміна ступенів окиснення елементів за групами періодичної системи відбиває періодичність зміни хімічних властивостей елементів зі зростанням порядкового номера.

Ступень окиснення досить зручно використовувати під час класифікації різних речовин, опису їх властивостей і розгляду окисно-відновних реакцій. Розглянемо основні положення теорії окисно-відновних реакцій.

1) Окисненням називається процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном. Під час окиснення ступінь окиснення підвищується.

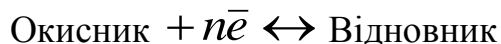


2) Відновленням називається процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном. Під час відновлення ступінь окиснення знижується.



3) Атоми, молекули або іони, що віддають електрони, називаються відновниками. Під час реакції вони окиснюються. Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони, називаються окисниками. Під час реакції вони відновлюються. Оскільки ці атоми, молекули та іони входять до складу певних речовин, то і ці речовини відповідно називаються відновниками або окисниками.

4) Окиснення завжди супроводжується відновленням, і навпаки, відновлення завжди пов'язано з окисненням, що можна виразити рівняннями:



Тому окисно-відновні реакції являють собою єдність двох протилежних процесів – окиснення і відновлення.

Число електронів, що їх віддає відновник, дорівнює числу електронів, які приєднує окисник.

При цьому незалежно від того, чи переходять електрони з одного атома на інший повністю або ж лише частково зміщуються до одного з атомів, умовно говорять тільки про електрони, які віддаються або приєднуються.

### 2.1.1 Найважливіші окисники і відновники.

Окисники і відновники можуть бути як простими речовинами, тобто такими, що складаються з одного елемента, так і складними. Атоми більшості металів містять на зовнішньому енергетичному рівні 1-2 електрони, тому в хімічних реакціях вони віддають ці валентні електрони, тобто окиснюються. Метали виявляють відновні властивості.

У періодах з підвищенням порядкового номера елемента відновні властивості простих речовин знижується, а окисні – зростають і стають

максимальними у галогенів. Наприклад, у III періоді натрій – найактивніший у періоді відновник, а хлор – найактивніший у періоді окисник.

У елементів головних підгруп з підвищенням порядкового номера посилюються відновні властивості і послаблюються окисні. Найкращі відновники – лужні метали, а найактивніші із них це Fr і Cs. Найкращі окисники – галогени, елементи головних підгруп IV-VII груп (неметали) можуть як віддавати, так і приєднувати електрони і виявляти відновні та окисні властивості. Винятком є флуор. Він виявляє тільки окисні властивості, оскільки має найбільшу відносну електронегативність.

Елементи побічних підгруп мають металевий характер, оскільки на зовнішньому енергетичному рівні їх атомів містяться 1-2 електрони. Тому їх прості речовини є відновниками. Отже, на відміну від простих речовин – металів, що виступають у ролі відновників, прості речовини – неметали проявляють себе і як окисники, і як відновники.

Окисні або відновні властивості складних речовин залежать від ступеня окислення атома даного елемента.

Наприклад,  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $MnSO_4$ . У першій сполуці манган має максимальний ступінь окиснення і не може його більше підвищувати. Він може тільки його знижувати, тобто приєднувати електрони,  $KMnO_4$  може бути тільки окисником. У третій сполуці у мангану найнижчий ступінь окиснення – вона може бути тільки відновником. У другій сполуці манган має проміжний ступінь окиснення (+4), а тому вона може бути і відновником, і окисником; все залежить від умов перебігу реакції і речовин, з якими взаємодіятиме  $MnO_2$ .

Складні аніони, що містять атоми з високим ступенем окислення, також є окисниками. Окисні властивості зумовлює не атом з високим ступенем окислення, а цілий аніон. Наприклад, у аніонів  $NO_3^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ .

Елементарні аніони виявляють тільки відновні властивості, тобто  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$  - це відновники.

Найважливіші відновники й окисники подано у таблиці 2.1.

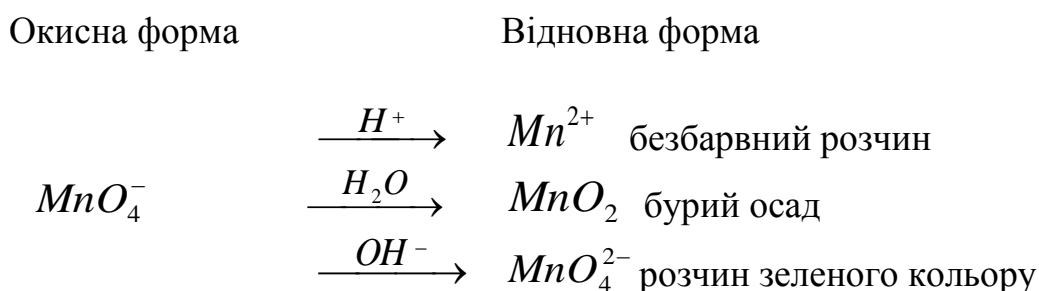
Таблиця 2.1

Відновник	Окисник
Метали, водень, вугілля Оксид карбону (II) CO Сірководень $H_2S$ , оксид сульфуру (IV) $SO_2$ , сульфитна кислота $H_2SO_3$ та її солі Йодоводнева кислота HI, бромоводнева HBr, хлороводнева HCl. Хлорид стануму (II) $SnCl_2$ , сульфат феруму (II) $FeSO_4$ , сульфат мангану (II) $MnSO_4$ , сульфат хрому (III) $Cr_2(SO_4)_3$ .	Галогени Перманганат калію $KMnO_4$ , манганат калію $K_2MnO_4$ , оксид мангану (IV) $MnO_2$ Дихромат калію $K_2Cr_2O_7$ , хромат калію $K_2CrO_4$ Нітратна кислота $HNO_3$ Кисень $O_2$ , озон $O_3$ , пероксид гідрогену $H_2O_2$

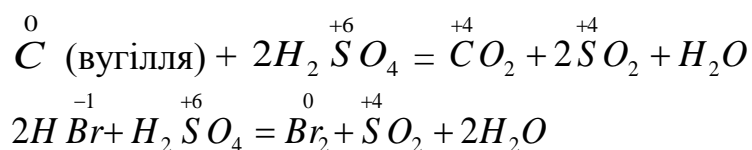


<p>Нітритна кислота <math>HNO_2</math>, аміак <math>NH_3</math>, гідразин <math>N_2H_4</math>, оксид нітрогену (II) <math>NO</math>. Фосфітна кислота <math>H_3PO_3</math>. Альдегіди, спирти, мурашина і оксалатна кислоти, глюкоза. Катод під час електролізу.</p>	<p>Сульфатна кислота (конц.) <math>H_2SO_4</math>. Селенатна кислота <math>H_2SeO_4</math>. Оксид купруму (II) <math>CuO</math>, оксид аргентуму (I) <math>Ag_2O</math>, оксид п्लумбуму (IV) <math>PbO_2</math>. Іони благородних металів (<math>Ag^+</math>, <math>Au^{3+}</math> тощо) Хлорид феруму (III) <math>FeCl_3</math> Гіпохлорити, хлорати і перхлорати <math>HClO</math>, <math>HClO_2</math>, <math>HClO_3</math>, <math>HClO_4</math>, царська водка (<math>3HCl + HNO_3</math>), суміш конц. нітратної і плавикової кислот <math>HNO_3 + HF</math>. Анод під час електролізу.</p>
--	---

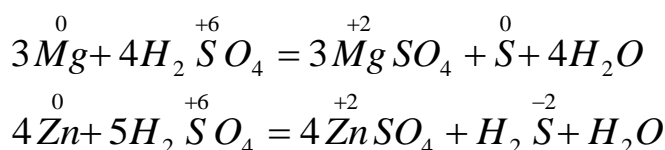
Реакції окиснення-відновлення можуть відбуватися в різних середовищах, залежно від чого може змінюватись характер перебігу реакції між одними й тими самими речовинами. Наприклад, іон  $MnO_4^-$  у кислому середовищі відновлюється до  $Mn^{2+}$ , в нейтральному – до  $MnO_2$ , а в лужному – до  $MnO_4^{2-}$ . Схематично ці зміни можна зобразити так:



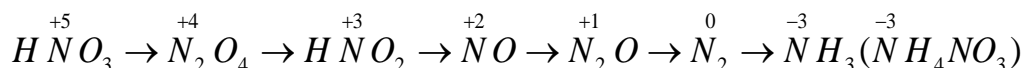
Концентрована сірчана кислота виявляє свої окисні властивості у сукупності із концентрацією та активністю відновника. Так, малоактивні метали (Cu, Sb), бромоводень  $HBr$  та деякі неметали відновлюють  $H_2SO_{4\text{конц.}}$  до  $SO_2$ . Наприклад:



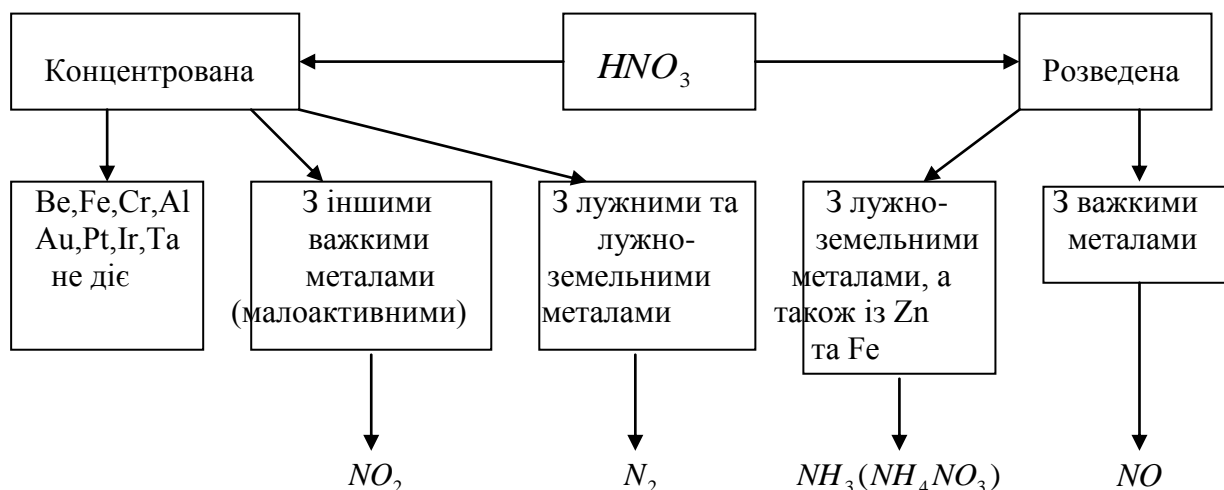
Активні метали (Mg, Zn) відновлюють  $H_2SO_{4\text{конц.}}$  до елементарної сірки або сірководню:



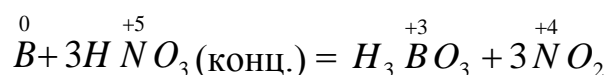
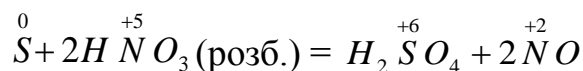
Склад продуктів відновлення нітратної (азотної) кислоти теж залежить від концентрації та активності відновників. Це можна зобразити відповідним ланцюгом:



Взаємодію нітратної кислоти з металами наведемо такою схемою:



Дія на неметали подібна до взаємодії з малоактивними металами:



Усі ці властивості використовують при складанні рівнянь окисно-відновних реакцій.

## 2.1.2 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

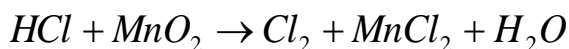
Застосовуються два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій – метод електронного балансу і метод напівреакцій (іоноелектронний метод).

Метод електронного балансу. За цим методом порівнюють ступені окиснення атомів у вихідних і кінцевих речовинах, керуючись правилом: число електронів, які віддав відновник, має дорівнювати числу електронів, які приєднав окисник. Для складання рівнянь треба знати формули реагуючих речовин і продуктів реакції. Останні визначаються або експериментально, або на основі відомих властивостей елементів.

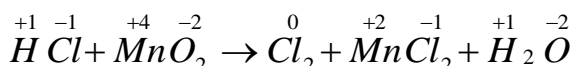
Розглянемо застосування цього методу на прикладах.

Приклад 1. Реакція взаємодії оксиду мангану (IV) з концентрованою хлоридною кислотою (за допомогою цієї реакції в лабораторних умовах добувають хлор).

Запишемо формули вихідних і кінцевих речовин реакції:

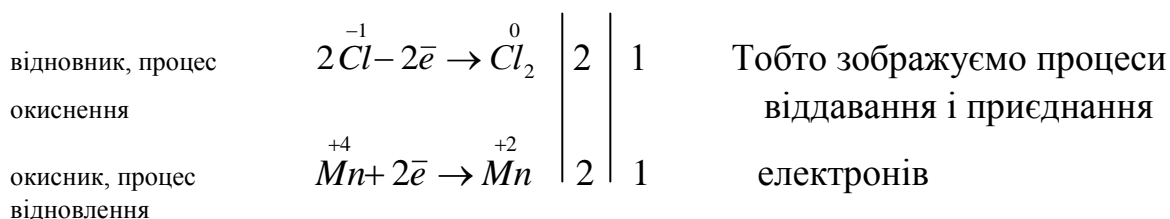


Покажемо зміну ступенів окиснення атомів до і після реакції:



Визначають змінення ступені окиснення атомів хлору і мангану, хлор підвищує, а манган – знижує ступінь окиснення. Таким чином хлор відновник, а манган окисник.

Складаємо електронні рівняння і виконуємо електронний баланс.



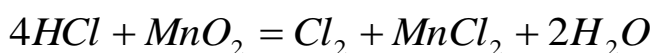
Біля іону  $\overset{-1}{Cl}$  ставимо коефіцієнт 2, тому що кінцева речовина  $Cl_2$  містить два атоми Cl. Визначення відданих чи приєднаних електронів може бути пояснено алгебраїчними рівняннями:

$$\begin{aligned} 2(-1) - (2-) &= 0 && \text{де } (2-) \text{ – це 2 електрони, які} \\ (+4) + (2-) &= +2 && \text{приймають участь у цих реакціях} \end{aligned}$$

Після визначення кількості електронів у кожній з реакцій, цифри, що їх позначають виносимо за вертикальну риску у напрямку хрест навхрест. У нашому випадку вони однакові, тому скорочуються, пишемо 1 і 1. Ці коефіцієнти ставимо у рівнянні:



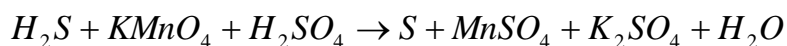
Знаходимо коефіцієнти для інших речовин, що реагують. З рівняння видно, що іони  $Cl^-$  не тільки прийняли участь у окисному процесі, ще є такі які не змінювали ступінь окислення ( $MnCl_2$ ). Тому  $Cl^-$  зліва буде 4, і води теж буде більше. Остаточне рівняння має вигляд:



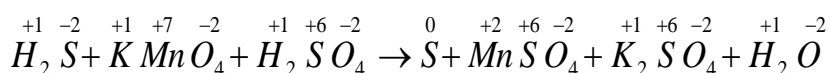
Перевірку правильності написання рівняння можна обмежити підрахунком числа атомів одного якого-небудь елемента, наприклад хлору: у лівій частині рівняння їх 4 і в правій  $2 + 2 = 4$  (краще кисню)

Приклад 2. Реакція взаємодії сірководню з підкисленим розчином перманганату калію.

Пишемо схему реакції – формули вихідних і добутих речовин:

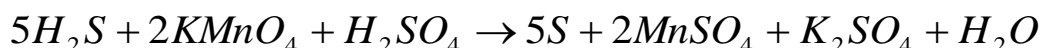
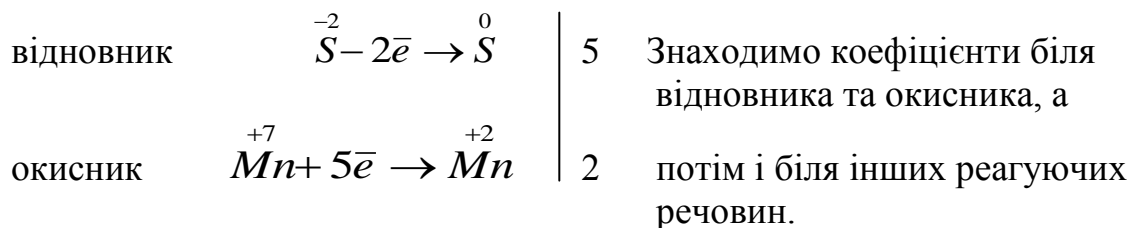


Потім зазначимо зміну ступенів окиснення атомів до і після реакції



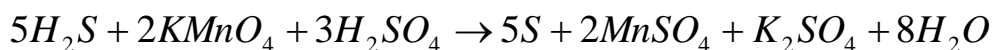
Змінюються ступені окиснення атомів сульфуру і мангану.

Складаємо електронні рівняння – процеси віддавання (окиснення) і приєднання (відновлення) електронів:



У правій частині врахуємо кількість іонів  $SO_4^{2-}$ : їх буде 3 (2 з  $MnSO_4$  і 1 з  $K_2SO_4$ ). Зліва їх теж повинно бути 3, цей коефіцієнт ставимо біля  $H_2SO_4$ . Зліва буде 16 іонів  $H^+$ , тому води у правій частині повинно бути 8.

Остаточне рівняння реакції матиме вигляд.



Правильність написання рівняння підтверджується підрахунком числа атомів, наприклад кисню: у лівій частині рівняння їх  $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$  і в правій  $2 \cdot 4 + 4 + 8 = 20$

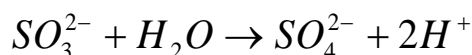
Відомо, що правильно написане рівняння реакції виражає закон збереження маси речовини. Тому число одних і тих самих атомів у вихідних речовинах і в продуктах реакції має бути однаковим. Мають зберігатися і заряди (закон збереження заряду).

### Метод напівреакцій, або іонно-електронний метод

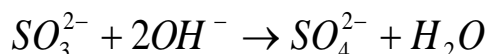
Як видно із самої назви, цей метод ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесу окиснення і процесу відновлення з подальшим складанням загального рівняння. Для виконання цих рівнянь потрібно керуватися загальними правилами складання іонних реакцій. Цей метод дає екологічну інформацію про те, у яких формах існує відновник та окиснювач у розчинах, тобто про те, як змінюється біохімічна активність сполук у наслідку цих реакцій.

Сильні електроліти записують у вигляді іонів; слабкі електроліти, неелектроліти, газоподібні речовини, оксиди та осади – у вигляді формульних одиниць. В іонну схему включають частинки, які характеризують середовище, тобто  $H^+$  - кисле;  $OH^-$  - лужне та  $H_2O$  - нейтральне.

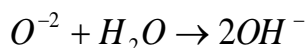
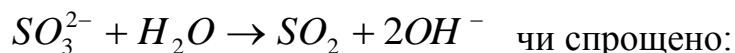
Якщо в лівій частині напівреакції недостача атомів кисню, його компенсують атомами кисню води, а в правій частині з'являються іони гідрогену за схемою:



в лужному – додаванням подвійної кількості груп  $OH^-$ , тобто:



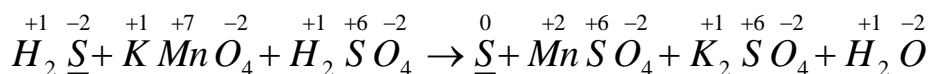
У нейтральних розчинах у ліву частину напівреакцій додають тільки воду. Якщо в лівій частині є надлишок атомів кисню, вони зв'язуються молекулами води за схемою:



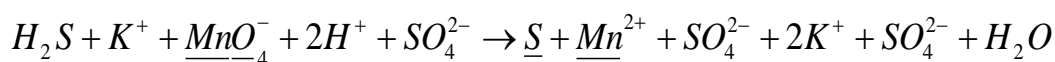
Визначимо коефіцієнти за методом електронно-іонного балансу в рівнянні окисно-відновної реакції, яка наведена раніше (приклад 2).

Попередні дії будуть однакові: пишемо схему реакції, зазначаємо зміну ступенів окиснення атомів до і після реакції, зручніше підкреслити ті з них, які змінюють ступень окиснення.

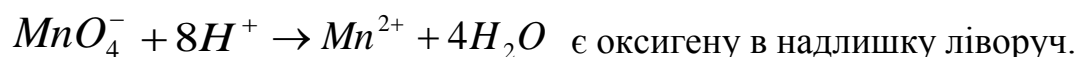
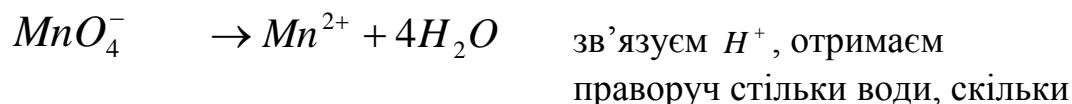
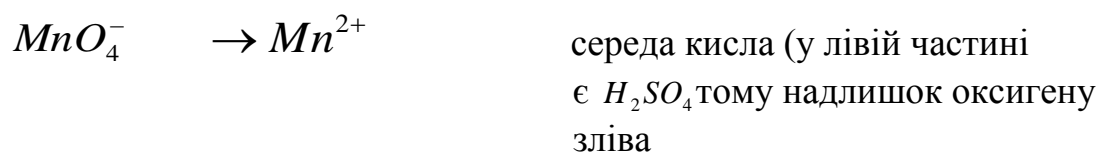
Визначивши окисник та відновник: окисник  $Mn^{7+}$ ; відновник  $S^{-2}$



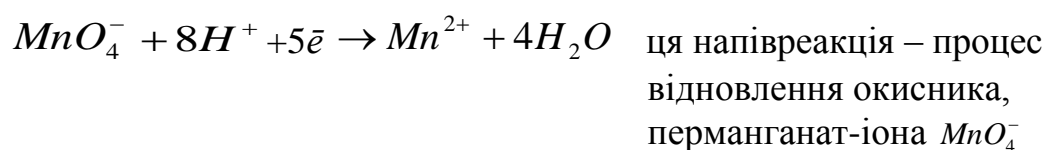
Після цього запишемо цю схему у іонному вигляді і підкреслимо ті іони та молекули, до складу яких входять атоми зі змінними ступенями окиснення, тобто окисник і відновник.



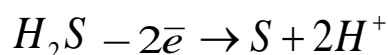
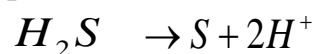
Алгоритм складання напівреакції для окисника:



Щоб стрілку замінити на знак рівності (всіх атомів однакова кількість з обох сторін) треба зрівняти заряди. Вихідні речовини, ліва частина мають [сума зарядів)  $(-1)+(8)=+7$ ] сім позитивних зарядів, а праворуч їх тільки  $+2$   $[(+2)+0=+2]$  то для дотримання умови збереження зарядів потрібно до лівої частини схеми додати 5 електронів:

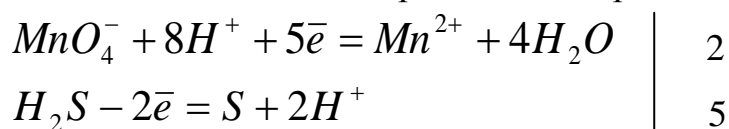


Алгоритм складання напівреакції для відновника:

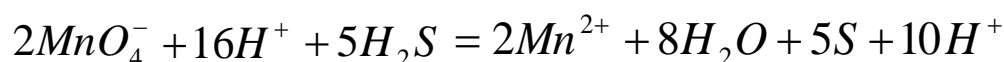


Ця схема зрівняна за числом атомів. Для зрівнювання за числом зарядів потрібно від лівої частини схеми відняти два електрони, після чого стрілку можна замінити знаком рівності. Ця напівреакція – процес окиснення відновника  $H_2S$ .

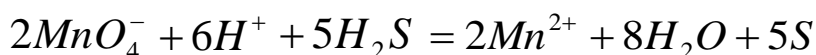
Для складання загального рівняння реакції треба рівняння напівреакцій почленно додати, попередньо зрівнявши числа відданих і приєднаних електронів. У цьому разі за правилами знаходження найменшого кратного визначають відповідні множники рівнянь напівреакцій.



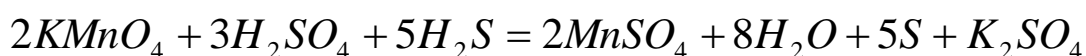
Підсумуючи ліву та праву частини з урахуванням множників дістанемо:



Однакові групи можна скоротити (з більшої кількості віднімаємо меншу) тобто скорочуємо на  $10H^+$ , остаточно дістанемо:



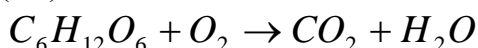
Перевіряємо правильність складеного в іонній формі рівняння: число атомів кисню в лівій частині 8, у правій також 8; число зарядів: у лівій [(2-) + (6+) = 4+], у правій: 2·(2+) = 4+. Рівняння складене правильно, оскільки атоми і заряди зрівняно. Щоб від нього перейти до рівняння реакцій в молекулярній формі, треба підставити відповідні катіони і аніони, збалансувати їх і гідроген, а для перевірки обчислити кількість атомів кисню:



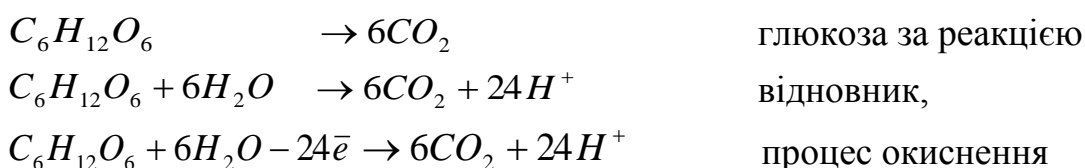
Зліва атомів кисню (2·4 + 3·4) = 20, праворуч: (2·4 + 8 + 4) = 20

Отже, складання рівнянь окисно-відновних реакцій за методом напівреакцій дає такий самий результат, як і за методом електронного балансу. Порівнюючи обидва методи вкажемо переваги методу напівреакцій – він може бути застосований при більшій кількості окисників (2,3) чи відновників в одній реакції, тому що в ньому застосуються реально існуючі іони. В розчині немає іонів  $Mn^{+7}, Cr^{+6}, S^{+6}, S^{+4}$ , а є аніони  $MnO_4^-, Cr_2O_4^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}$  тощо. У методі напівреакцій можна виходити не із ступенів окиснення (величин досить умовних) а з реальних зарядів тих іонів, чи молекул, що існують у розчині. Нарешті, не обов'язково знати всі речовини, що утворюються, вони з'являються в рівнянні реакції під час його виведення. Тому методу напівреакцій слід віддавати перевагу і застосовувати його під час складання рівнянь усіх окисно-відновних реакцій, що відбуваються у водних розчинах.

Наприклад, запишемо процес окиснення глюкози – це реакція є основою життєдіяльності. Він послідовний, але остаточні продукти – це оксид вуглецю (IV) та вода:

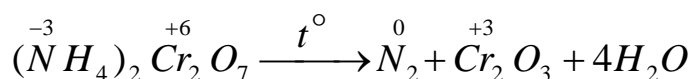


Визначаючи ступінь окиснення для глюкози отримаємо 0, якщо це викликає непорозуміння, можемо її не використовувати. Напівреакції складаємо з іонів та молекул, у даному випадку є тільки молекули, тому отримаємо такі алгоритми:

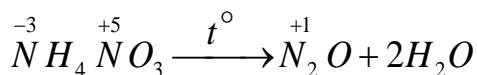
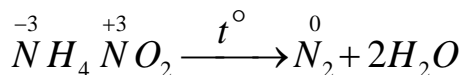




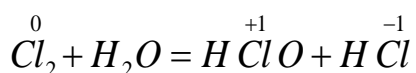
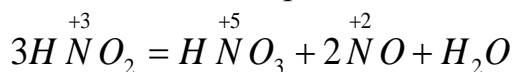




Сюди слід віднести і розклад речовин, у яких атоми одного й того ж самого елемента мають різні ступені окиснення:



Перебіг реакцій диспропорціонування (раніше називали самоокиснення - самовідновлення) супроводжується одночасним збільшенням і зменшенням ступеня окиснення атомів одного і того ж самого елемента. Праворуч утворюються сполуки, одна із яких містить атоми з вищим, а друга – з нижчим ступенем окиснення. Це можливо для речовин, що містять атоми з проміжними ступенями окиснення. Наприклад:

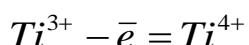
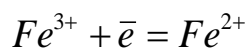


### 2.1.3 Напрямок реакцій окиснення-відновлення

Розрізняють слабкі і сильні окиснювачі та відновники. Окиснювальні властивості залежать від здатності елементів приєднувати електрони, відновні – від здатності віддавати електрони. Кількісною характеристикою інтенсивності віддачі або приєднання електронів речовиною є окисно-відновний потенціал.

Розглянемо рівняння реакції:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$

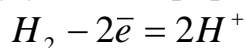
Реакція відбувається зліва направо. Це пояснюється тим, що іони заліза (III) притягують електрони сильніше, ніж іони титану (IV). Зіставлення величин окисно-відновних потенціалів двох пар іонів або напівреакцій дає можливість у кожному окремому випадку визначити напрям реакції окиснення-відновлення. Щоб з'ясувати що ж таке окисно-відновний потенціал, розглянемо докладніше попередню реакцію. Це іонне рівняння є сумою двох окремих електронно-іонних рівнянь:



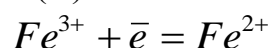
Ці реакції не можна здійснити хімічним способом відокремлено одна від одної. Окиснювач приєднує електрони, а відновник втрачає їх лише при змішуванні обох речовин. Але кожен з цих реакцій можна здійснити в окремій посудині електрохімічним способом. Тобто, склавши гальванічний елемент з водневим електродом (будова якого описана у розділі 1) можна вимірити напругу кожної реакції. Для першої з цих реакцій: у стакан з платиновим

електродом-провідником електронів наливо суміш розчинів солей три- і двовалентного заліза, концентрацію 1 моль/дм<sup>3</sup>. Другий стакан – водневий електрод.

Замкнувши коло цих електродів на вольтметр або потенціометр вимірюють напругу реакції, а стандартний окисно-відновний потенціал водневого електроду умовно прирівнюють до нуля. На водневому електроді маємо:



Газоподібний гідроген, адсорбований платиною черню, втрачає електрони і переходить у розчин у вигляді іонів водню. Електрони від водню рухаються до суміші іонів заліза, приєднуюватимуться іонами заліза (III), які переходитимуть в іони заліза (II):



У нашому прикладі вольтметр покаже напругу близько 0.75 В. Ця напруга називається окисно-відновним потенціалом системи  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ$ .

Окисно-відновний потенціал вважають позитивним, якщо потік електронів у зовнішньому колі спрямований від водневого електроду до електроду, потенціал якого вимірюють. Якщо потік електронів має протилежний напрям, то вважають, що потенціал системи має негативне значення. Якщо змінити в нашій схемі стакан з розчином солей заліза на стакан з сумішшю одномолярних розчинів солей три- та чотиривалентного титану та вимірити напругу, вона буде  $\approx 0.1$  В. Напрямок від такої зміни не зміниться, але напруга суттєво зменшиться.

Отже  $\varphi_{Ti^{4+}/Ti^{3+}}^\circ = 0.1$  В, а іони заліза (III) дужче притягають електрони, ніж іони титану (IV) і в цієї реакції залізо (III) відновлюється за рахунок окиснення титану (III).

Потенціали, які виміряли при концентрації іонів 1 моль/дм<sup>3</sup>, температурі 25°C, називають стандартними окисно-відновними потенціалами.

Стандартні окисно-відновні потенціали наведені в додатку (табл. 2).

Обов'язковою умовою протікання будь-якої окисно-відновної реакції є позитивне значення різниці потенціалів окиснювача і відновника:

$$\mathcal{E} = \varphi_{ok} - \varphi_{vd} > 0$$

Для системи за стандартних умов:

$$\mathcal{E} = \varphi_{ok} - \varphi_{vd} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe}^\circ - \varphi_{Ti^{4+}/Ti}^\circ = 0.75 - 0.1 = 0.65\text{В} > 0$$

За умов, які різняться від стандартних, значення потенціалу визначається формулою Нернста:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{(ox)}}{C_{(red)}}$$

де  $\varphi_{Ox/Red}$  - потенціал за даних умов;

$\varphi_{Ox/Red}^{\circ}$  - стандартний електродний потенціал;

R – універсальна газова стала = 8,314 кДж/моль

T – температура в К, за ст. умов = 298 К

n – кількість електронів, які беруть участь в реакції;

F – число Фарадея = 96500 Кл;

$C_{(ox)}$ ,  $C_{(red)}$  – концентрації окисної та відновленої форми.

Після підстановки в формулу сталих величин та переходу від натуральних до десяткових логарифмів рівняння спрощується і при T=298K (25<sup>o</sup>С) маємо:

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

Величина окисно-відновного потенціалу залежить іноді від середі розчину. Це буває в тих випадках, коли в реакції окиснення – відновлення беруть участь іони середі. Наприклад:  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

Водневі іони полегшують відновлення перманганат – іона до іонів марганцю (II), отже, збільшення концентрації водневих іонів веде до підвищення окисно-відновного потенціалу, а рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$\varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

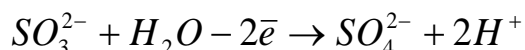
Наведена в таблиці величина стандартного окисно-відновного потенціалу стосується 1М концентрації водневих іонів у розчині.

Для металевих електродів, які перебувають в розчині власної солі, формула Нернста набуває вид:

$$\varphi_{Me^{n+} / Me} = \varphi_{Me^{n+} / Me}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg C_{Me^{n+}}$$

де  $C_{Me^{n+}}$  – концентрація іонів металу в розчині.

Наприклад, окисно-відновний потенціал системи:



Якщо концентрації  $[SO_4^{2-}]$  дорівнює 0.01 М;  $[SO_3^{2-}] = 0.05$  М,  $[H^+] = 2$  М та  $\varphi^\circ = 0.2$  В розрахуємо за такими міркуваннями:

$$\begin{aligned}\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} &= 0.2 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{SO_4^{2-}} \cdot C_{H^+}^2}{C_{SO_3^{2-}}} = 0.2 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10^{-2} \cdot 2^2}{5 \cdot 10^{-2}} = \\ &= 0.2 + 0.0295 \cdot \lg 0.8 = 0.2 + 0.0295(-0.1) = 0.197 \text{ В.}\end{aligned}$$

Визначимо напрямок перебігу реакцій за такими рівняннями за стандартних умов:

- 1)  $2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$
- 2)  $2Fe^{3+} + 2Cl^- \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Cl_2$
- 3)  $Cl_2 + 2I^- \leftrightarrow 2Cl^- + I_2$

У додатку знаходимо стандартні потенціали систем:

$$\varphi_{I_2/2I^-}^\circ = 0,54 \text{ В}$$

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ В}$$

$$\varphi_{Cl_2/2Cl^-}^\circ = 1,36 \text{ В}$$

Потенціал системи  $Cl_2/2Cl^-$  має більш позитивне значення, ця система може бути окиснювачем і для  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  і для  $I_2/2I^-$ ;

Потенціал системи  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  має менш позитивне значення відносно системи  $Cl_2/2Cl^-$ , тому  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  не може бути окислювачем; у порівнянні з системою  $I_2/2I^-$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  має більш позитивне значення потенціалу і може бути окиснювачем.

Таким чином з наведених рівнянь маємо:

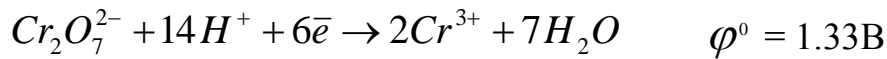
1) та 3) реакції підуть у прямому напрямку;

2) – зворотньому, тобто:



Визначимо, чи можливо в кислому середовищі за допомогою  $K_2Cr_2O_7$  окислити  $Cl^-$  за стандартних умов





$\mathcal{E}^0 = 1.33 - 1.36 = -0.03 V$  – це неможливо за стандартних умов, але якщо знизити концентрації  $Cr^{3+}$  і  $Cl_2$  до, припустимо,  $10^{-4}$  моль/л, то будемо мати такі потенціали:

$$\begin{aligned} \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 &= \varphi^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 1.33 + 0.01 \cdot \lg \frac{1 \cdot 1^{14}}{(10^{-4})^2} = \\ &= 1.33 + 0.01 \lg 10^8 = 1.33 + 0.08 = 1.41V \end{aligned}$$

$$\varphi_{Cl_2/2Cl^-}^0 = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Cl_2] \cdot [H^+]}{[Cl^-]^2} = 1.36 + 0.03 \cdot \lg \frac{10^{-4}}{1^2} = 1.36 + 0.03(-4) = 1.24V$$

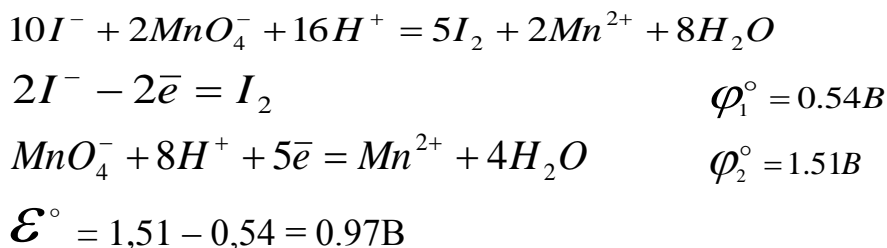
При таких умовах можливий перебіг реакції,  $\varphi$  окислювача більш за  $\varphi$  відновника, тобто  $\mathcal{E} = 1.41 - 1.24 = 0.17 V$

Константа рівноваги окисно-відновної реакції пов'язана з окисно-відновним потенціалом таким співвідношенням:

$$\lg K = \frac{(\varphi_{ok} - \varphi_{в})n}{0.059}, \quad (2.1)$$

де  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в процесі.

Наприклад, для системи за стандартних умов:



Окиснювачем може бути  $MnO_4^-$  ( $\varphi_2 > \varphi_1$ ), відновником  $I^-$ , у процесі беруть участь 10 електронів, тому

$$\lg K = \frac{(1.51 - 0.54) \cdot 10}{0.059} = \frac{0.97 \cdot 10}{0.059} = 161.66$$

$K = 4.57 \times 10^{161}$ , значно більша від одиниці, отже, рівновага зміщена в бік утворення продуктів реакції.

## 2.1.4 Запитання для самоконтролю

1. Які реакції називають окисно-відновними?
2. У чому полягає процес відновлення?
3. У чому полягає процес окиснення?
4. Що називають ступенем окиснення атомів елементів?
5. Як визначають вищий ступінь окиснення атомів елементів?
6. Як визначають нижчий ступінь окиснення атомів елементів?
7. Як визначають ступінь окиснення атомів у складних речовинах?
8. Як визначають ступінь окиснення атомів у іонах?
9. Чи є зв'язок ступеня окиснення атома з положенням у таблиці Менделєєва?
10. В яких випадках речовина може бути відновником?
11. В яких випадках речовина може бути окиснювачем?
12. В яких випадках сполука може бути і відновником і окиснювачем?
13. Що таке реакції диспропорціонування?
14. Що таке еквівалент окиснювача або відновника?
15. Які ступені окиснення має кисень у сполуках?
16. Які ступені окиснення має водень у сполуках?
17. Як поводитьься концентрована  $\text{HNO}_3$ ?
18. Як поводитьься розведена  $\text{HNO}_3$ ?
19. Як поводитьься концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
20. Як поводитьься розведена  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
21. Що відбувається з іоном  $\text{MnO}_4^-$  в залежності від середовища?
22. Які існують типи Ох-Red реакцій?
23. Які методи використовують для складання рівнянь Ох-Red реакцій?
24. Яка послідовність складання Ох-Red реакцій методом електронного балансу? (На прикладі).
25. Яка послідовність складання Ох-Red реакцій методом електронно-іонного балансу? (На прикладі).
26. Що являє собою стандартний електродний потенціал?
27. Які фактори впливають на зміну окисно-відновного потенціалу?
28. Яким чином визначають напрям перебігу Ох-Red реакцій?

## 2.2 Експериментальна частина

### 2.2.1 Окисно-відновні реакції

Мета роботи – експериментальне визначення можливостей перебігу реакцій, які супроводжуються зміною ступеня окиснення атомів реагуючих речовин:

— оволодіння методикою розрахунків ступеня окиснення; визначення окисника та відновника; процесів які відбуваються;

— оволодіння методикою складання електронних рівнянь; визначення коефіцієнтів та перевірка вірності складеного рівняння.

Устаткування та реактиви:

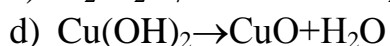
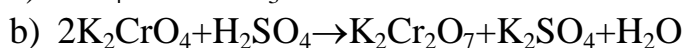
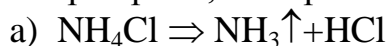
Пробірки хімічні; розчини: KI, NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>SCN, KMnO<sub>4</sub>, KNO<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 10%NH<sub>3</sub>, 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, KOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> свіжоприготовлений. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (соль Мора), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, крохмаль. Хлороформ. Сірководнева, хлорна вода.

Сутність методу

Реакції, що відбуваються зі зміною ступенів окиснення атомів, які входять до складу реагуючих речовин, є окисно-відновними. Зміна ступеню окиснення пов'язана зі зміщенням або переходом електронів.

### 2.2.1.1 Порядок виконання роботи

1. Перевірити, які з реакцій можуть бути віднесені до окисно-відновних.



Визначити атоми елементів, які змінили ступені окиснення. Реакції, де ця зміна відбулася – це окисно-відновні. Інші можуть бути віднесені до I типу реакцій, які відбуваються без зміни ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

Виконання реакцій. У пробірку помістити 2-3 см<sup>3</sup> розчину речовини, яка реагує, нагріти (де це зазначено), чи додати 2-3 краплі реагенту, спостерігати зміни, які відбуваються (виділення газу, зміна кольору тощо).

Скласти рівняння хімічних реакцій, окисно-відновні – методом іонно-електронного балансу.

2. Окиснення за допомогою хлорної води.

a) У пробірку помістити 1 см<sup>3</sup> розчину KI та додати 4-5 краплин хлороформу і 3-5 краплин хлорної води. Змішати рідини, діждати розшарування. Зробити спостереження.

б) До двох пробірок помістити свіжоприготовлений розчин солі Мора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (розчин містить іон Fe<sup>2+</sup>). У першу пробірку додати 2 краплі розчину роданіду амонію, у другу - 3 краплі хлорної води, потім 2 краплі роданіду амонію. Де з'явився більш інтенсивний колір, чому?

Скласти усі рівняння хімічних реакцій.

3. Відновлення за допомогою сірководню.

а) У пробірку помістити розчин перманганату калію, додати 1-2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , потім поступово додавати сірководневу воду до знебарвлення розчину. Дати пояснення, чому це трапилось.

б) Виконати той самий дослід з розчином  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  замість  $\text{KMnO}_4$ .

Скласти усі рівняння хімічних реакцій.

4. Окисно-відновні властивості нітритної кислоти (її солі), сірчистої кислоти (її солі) та пероксиду гідрогену.

а) У пробірку помістити розчин  $\text{KMnO}_4$ , додати 3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , потім декілька крапель розчину  $\text{KNO}_2$ , спостерігати знебарвлення розчину. Чому?

б) У пробірку внести  $1 \text{ см}^3$  розчину  $\text{KI}$ , 5 крапель розчину  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  та декілька крапель хлороформу або розчину крохмалю. До цієї суміші додати 5 крапель розчину  $\text{KNO}_2$ .

Порівняти спостереження, визначити, де нітритний іон поводить себе як окисник, де як відновник. Скласти усі рівняння хімічних реакцій.

в) У пробірку внести розчин біхромату калію  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , додати 1-2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ M}$ ), потім розчин сірчистої кислоти або розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (можна декілька кристалів  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) до зміни забарвлення. Запам'ятати колір сполук хрому зі ступенем окиснення III.

г) У пробірку внести розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , додати 2 краплі розчину сульфід натрію (калію) (можна додати сірководневу воду), до суміші додати 1-2 краплі  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ M}$ ) спостерігати з'явлення білої каламуті. Визначити які властивості виявляє іон  $\text{SO}_3^{2-}$ . Скласти усі рівняння хімічних реакцій.

д) У пробірку внести  $1 \text{ см}^3$  розчину  $\text{KI}$ , додати 2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ M}$ ), потім розчин  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Після з'явлення жовтого кольору виконати визначення змісту іоду (як це зробити?).

е) У пробірку внести розчин ацетату свинцю, додати 3-4 краплі сірководневої води. Утворившийся осад  $\text{PbS}$  промити дистильованою водою та додати до нього  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Осад змінює колір, на який?

ж) У пробірку внести 5 крапель розчину нітрата срібла, додати 10%-ний розчин  $\text{NH}_3$  до розчинення каламуті. К цьому розчину додати  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Спостерігати з'явлення осаду темного кольору. Поясніть, що це?

з) У пробірку внести розчин  $\text{KMnO}_4$ , додати 2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ M}$ ), потім додати  $\text{H}_2\text{O}_2$  до знебарвлення кольору (Чому?). Визначить який газ виділяється (тління лучинки).

Порівняти спостереження, визначити де  $\text{H}_2\text{O}_2$  поводить себе як відновник, як окисник. Скласти усі рівняння хімічних реакцій

### 2.2.1.2 Індивідуальні завдання

I. Для запропонованого варіанту:

1) Визначити ступінь окиснення елементів у їх сполуках.

2) Вибрати підкреслені елементи та скласти електронні, електронно-графічні формули атома з цими ступенями окиснення.

3) У чому полягає процес окиснення?



4) У чому полягає процес відновлення?

5) Зробіть висновки щодо окисно-відновних властивостей атомів та електронної конфігурації зовнішньої оболонки.

6) Чи поширюється ця залежність на елементи у проміжній ступені окиснення? Поясніть.

1.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Ca(ClO)}_2$ .
2.  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$
3.  $\text{I}_2$ ,  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{IF}_5$ .
4.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ .
5.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_4$ ,  $\text{O}_2$ .
6.  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{NaIO}$ ,  $\text{I}_2$ .
7.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NO}$ .
8.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
9.  $\text{KO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}_2$
10.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$
11.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiH}_4$
12.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{As}$
13.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{Sb(OH)}_3$ ,  $\text{NaSbS}_2$
14.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$
15.  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$
16.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$
17.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{PH}_3$
18.  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$
19.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}_2$
20.  $\text{LiH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
21.  $\text{P}$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PH}_3$
22.  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$
23.  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaAsO}_2$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$
24.  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NaBrO}_2$
25.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$
26.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{N}_2$
27.  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,
28.  $\text{Ca(CN)}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$
29.  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi(NO}_3)_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BiH}_3$
30.  $\text{KCN}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$

### 2.2.1.3 Приклади розв'язання завдань.

**Завдання 1.** Визначити ступені окиснення підкреслених елементів у їх сполуках:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ .

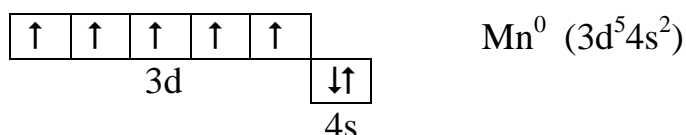
**Розв'язок:** Пам'ятаємо, що сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі дорівнює нулю. Знаючи ступінь окиснення калію (+1), кисню (-2), хлору (-1), визначимо ступінь окиснення Mn у сполуках:

MnO <sub>2</sub>	$x(\text{Mn}) + 2(-2) = 0$	$x(\text{Mn}) = +4$
KMnO <sub>4</sub>	$(+1) + x(\text{Mn}) + 4(-2) = 0$	$x(\text{Mn}) = 8 - 1 = +7$
MnCl <sub>2</sub>	$x(\text{Mn}) + 2(-1) = 0$	$x(\text{Mn}) = +2$

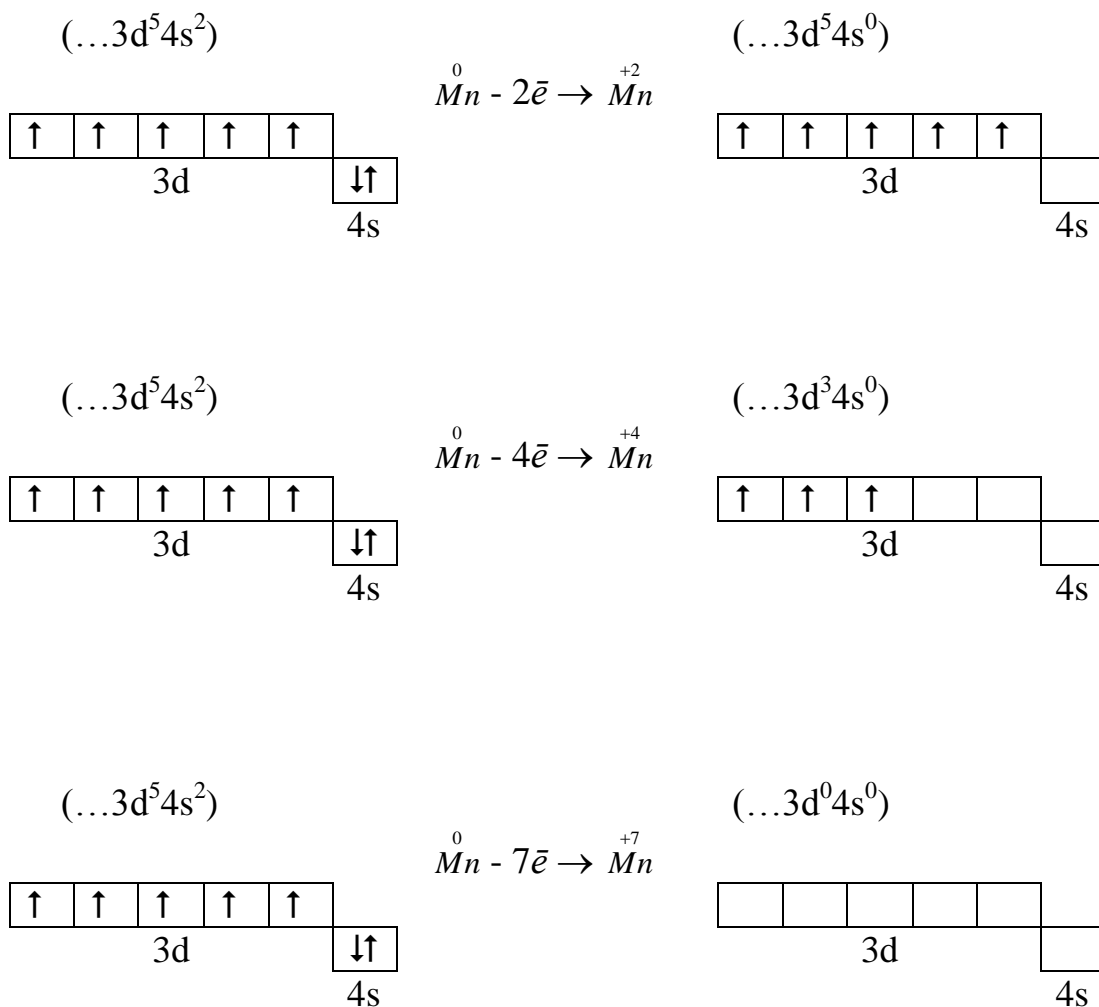
**Завдання 2.** Записати електронні, електронно-графічні формули атома Mn та іонів Mn з характерним ступенем окиснення.

**Розв'язок:** Електронна формула атома Mn:  $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 4S^2 3d^5$

Сумма енергій на рівнях і підрівнях послідовно зростає (I правило Клечковського), а при однаковому значенні сум  $n+1$ , заповнюються орбіталі підрівня з меншим значенням  $n(4S^2, 3d^5)$  - II правило Клечковського. Електронно-графічна формула атома Mn:



Іони утворюються, коли атом приймає чи віддає електрони. Атом Mn не буде приймати електрони, бо в нього заповнено зовнішній підрівень  $4S^2$ , на ньому 2 електрони. Попередній 3d підрівень "екраньований" (закрит) зовнішнім 4S, тому також не може приймати електрони. Тому атом Mn може тільки віддавати електрони.

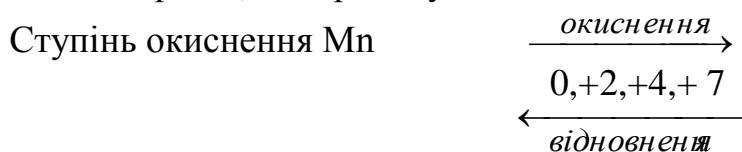


Завдання 3. У чому полягають процеси окиснення, відновлення.

Розв'язок: Процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном називається окисненням. Атоми, молекули або іони, що віддають електрони (збільшують ступінь окиснення), називаються відновниками. Під час реакції вони окиснюються.

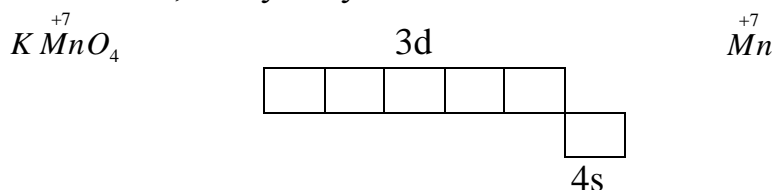
Процес приєднання електронів називається відновленням.

Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони (зменшують ступінь окиснення), називаються окиснювачами. Під час реакції вони відновлюються. Кількість електронів, що їх віддає відновник, дорівнює кількості електронів, які приєднує окиснювач.



Завдання 4. Зв'язок окисно-відновних властивостей з електронною будовою.

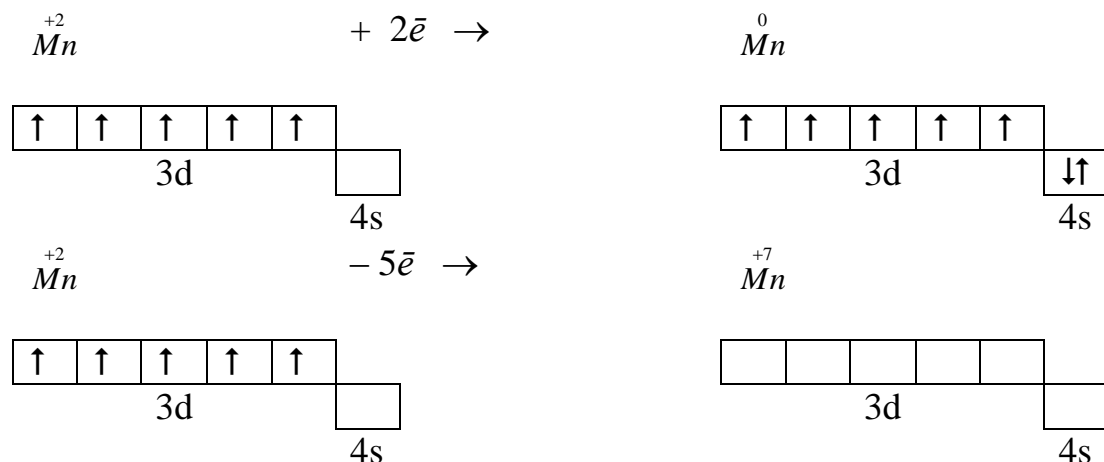
Розв'язок: Сполуки, до складу яких входять елементи в найвищому ступені окиснення, можуть бути тільки окиснювачами:

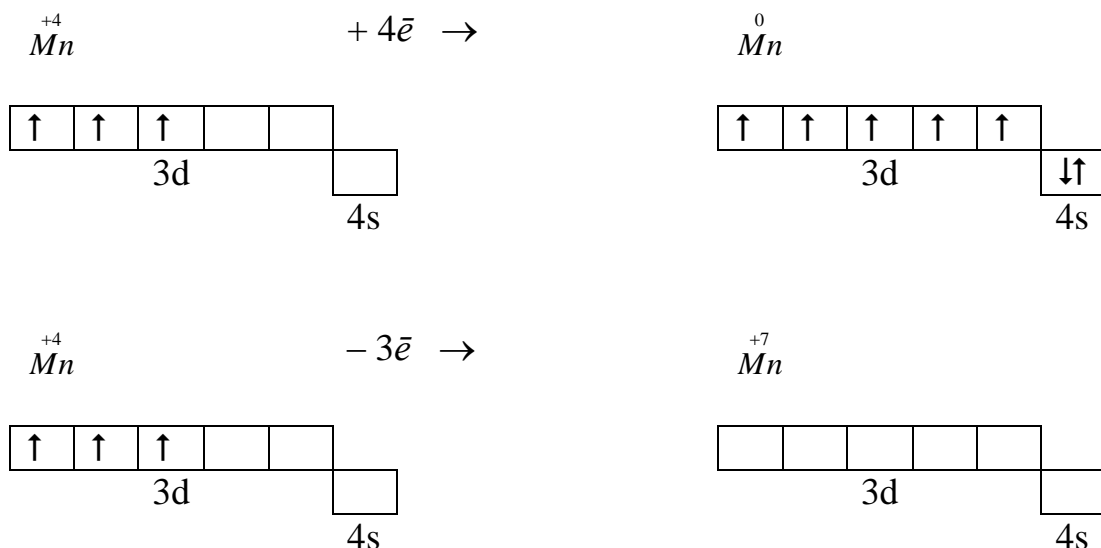


$\overset{+7}{\text{Mn}}$  може тільки приєднувати електрони, оскільки на його зовнішньому шарі немає жодного електрона.

Сполуки, до складу яких входять елементи в найнижчому ступені окиснення, можуть в окисно-відновних реакціях бути тільки відновниками, на зовнішньому шарі вони мають заповнену оболонку. Це може бути справедливо для  $\text{Mn}^0$ .

Сполуки, до складу яких входять елементи в проміжному ступені окиснення ( $\overset{+2}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{+4}{\text{Mn}}$ ), здатні бути як окиснювачами, так і відновниками:





### 2.2.1.3 Індивідуальні завдання

II. Для запропонованого варіанту вказати та скласти:

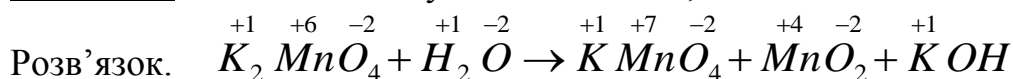
- 1) Ступень окиснення елементів.
- 2) Окисник.
- 3) Відновник.
- 4) Напівреакції методом електронно-іонного балансу.
- 5) Визначити коефіцієнти рівнянь.
- 6) Зробити перевірку.

1.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
2.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{Zn} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
10.  $\text{Al} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AlO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
11.  $\text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$

12.  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$
13.  $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
14.  $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
15.  $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
16.  $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
17.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBiO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
18.  $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
19.  $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
20.  $\text{NaI} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
21.  $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
22.  $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23.  $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
24.  $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$
25.  $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26.  $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
27.  $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$
28.  $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
29.  $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{KNO}_3 + \text{O}_2$
30.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Br}_2 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KBr}$

#### 2.2.1.4 Приклади розв'язання завдань.

Завдання 1. Визначити ступені окиснення, вказати окисник та відновник.



Визначаємо ступені окиснення за правилами (сума всіх ступеней окиснення дорівнює 0; елементи атомів I групи таблиці Менделєєва мають ступень окиснення +1, кисень (-2) тощо).

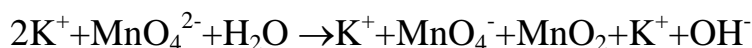
Перебіг реакції супроводжується одночасним збільшенням  $\overset{+6}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{+7}{\text{Mn}}$  і зменшенням  $\overset{+6}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{+4}{\text{Mn}}$  ступеня окиснення Mn (атомів одного і-того елемента). Тому він буде і відновником ( $\overset{+6}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{+7}{\text{Mn}}$ ) – процес окиснення і

окисником ( $Mn^{+6} \rightarrow Mn^{+4}$ ) – процес відновлення. Запам'ятаємо, що це можливо для речовин, що містять атоми з проміжними ступенями окиснення.

Завдання 2. Скласти методом напівреакцій (іонно-електронного балансу) рівняння процесів окиснення, відновлення з подальшим складанням загального рівняння.

Розв'язок.

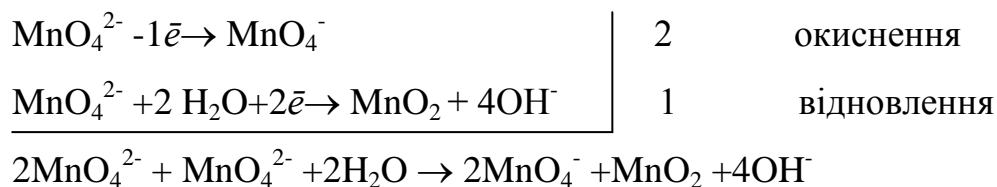
Методом напівреакції складається рівняння реакцій в іонній формі. Тому запишемо схему хімічної реакції в іонній формі:



(пам'ятаємо що оксиди не дисоціюють).

$Mn^{+6}$  входить до іону  $MnO_4^{2-}$ ,  $Mn^{+7} \rightarrow MnO_4^-$ ,  $Mn^{+4} \rightarrow MnO_2$ .

Складаємо напівреакції:



Загальне рівняння:



Перевіряємо правильність складеного рівняння: число атомів кисню в лівій частині 14, у правій 14; число атомів гідрогену у лівій частині 4, у правій теж 4. Завдання виконано.

### 2.2.2 Визначення потенціалу окисно-відновної системи при зміні її складу

Мета роботи: - експериментальне вивчення впливу окисно-відновного потенціалу на перебіг хімічної реакції;

- оволодіння методикою розрахунків за рівнянням Нернста;
- визначення відповідності експериментальних даних законам електрохімії.

Устаткування та реактиви:

- Потенціометр – 01, штатив, хімічні стакани об'ємом 50 см<sup>3</sup>, мідна платівка площею 2 см<sup>2</sup> (з одного боку), графітовий електрод (грифель м'якого олівця), дріт, піпетка, скляна паличка.

- Розчини: 3% солі Мора ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 2М розчин CuSO<sub>4</sub>, насичений FeCl<sub>3</sub>, KCl 0,1М розчин
- Твердий ацетат натрію.

Сутність методу.

Установити, чи може відбуватися процес, можна після порівняння окисно-відновних потенціалів. Реакція можлива, якщо потенціал окиснювача має більш позитивне значення в порівнянні з потенціалом відновника.

### 2.2.2.1 Порядок виконання роботи

Зібрати установку: закріпити до штатива два хімічних стакана. В один внести 20 см<sup>3</sup> розчину солі Мора, занурити графітовий електрод – це окисно-відновна система, розчин, до складу якого входять іони Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>.

У другий стакан внести 20 см<sup>3</sup> розчину CuSO<sub>4</sub>, занурити мідну платівку – це електрод порівняння. Обидва електрода треба підключити до вимірювального приладу. Стакани з'єднати звичайним електролітичним ключем – U-подібною трубкою, заповненою розчином KCl, що забезпечує іонну провідність.

Увімкнути потенціометр та виміряти початкову різницю потенціалів. Далі у стакан с графітовим електродом додати 0,1 см<sup>3</sup> насиченого розчину FeCl<sub>3</sub>. Суміш треба розмішати скляною паличкою, та виміряти різницю потенціалів. Вимірювання слід робити десь приблизно через 2 хвилини після додавання FeCl<sub>3</sub>, стрілка прибору не повинна коливатись.

Додавання по 0,1 см<sup>3</sup> виконувати приблизно до 10 разів. Дані внести в таблицю та побудувати графік. На осі ординат - φ в мВ відносно мідного електрода, на осі абсцис – V см<sup>3</sup> (об'єм) доданого насиченого розчину FeCl<sub>3</sub> пропорційне концентрації (активності) окисної форми. Получена крива відповідає рівнянню Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$$

Таку саму залежність, обернену, можна отримати, якщо до цієї окисно-відновної системи додавати малими порціями твердий ацетат натрію. CH<sub>3</sub>COONa зв'язує іони Fe<sup>3+</sup>, відбувається зменшення потенціалу, а розчин набуває темно – коричневого кольору.

Таблиця Експериментальні дані

N	V, см <sup>3</sup>	φ, Мв	m, CH <sub>3</sub> COONa	φ, Мв	φ <sub>нач.</sub> , Мв	φ <sup>°</sup> <sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup></sub> , В	φ <sup>°</sup> <sub>Cu<sup>2+</sup>/Cu</sub> , В

Визначить стандартні електродні потенціали системи за таблицею стандартних потенціалів, данні занести в свою таблицю, та зробити висновки щодо напрямку перебігу реакції; розрахунок напруги системи зробіть після порівняння стандартних потенціалів.

### 2.2.2.2 Індивідуальні завдання

Для запропонованого варіанту.

1. Визначить ступені окиснення елементів у їх сполуках.
2. Визначить окисно-відновні потенціали за таблицею (додаток).
3. Зробіть висновок, щодо напрямку окисно-відновної реакції.
4. Визначить окисник та відновник.
5. Скласти рівняння окисно-відновної реакції.

- |  |  |
|--|--|
| 1. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{I}_2$ .   | $\text{FeS}, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{NO}$   |
| 2. $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$   | $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{NO}_2$  |
| 3. $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_3 \Leftrightarrow \text{S}$  | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{Br}_2 \Leftrightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{KBr}$                         |
| 4. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{HIO}_3 \Leftrightarrow \text{I}_2, \text{O}_2$   | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$     |
| 5. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{O}_2, \text{Mn}^{2+}$                                | $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{SO}_2$   |
| 6. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{O}_2$                    | $\text{Zn}, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- \Leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}, \text{Cl}^-$                                      |
| 7. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{SO}_2$                     | $\text{Al}, \text{NO}_3^-, \text{OH}^- \Leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}, \text{NH}_3$                                       |
| 8. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Cl}_2 \Leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$  | $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4], \text{KOH}, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \Leftrightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6], \text{Bi}$ |
| 9. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{I}_2 \Leftrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{I}^-$                                     | $\text{SnCl}_2, \text{HCl}, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{NO}, \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$   |
| 10. $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{SO}_3$ | $\text{SnCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{HCl} \Leftrightarrow \text{Hg}, \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  |
| 11. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6, \text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow \text{FeCl}_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$                       | $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- , \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$                                |
| 12. $\text{IO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{I}^-$  | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{SnCl}_2, \text{HCl} \Leftrightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6], \text{Cr}^{3+}$                        |
| 13. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  | $\text{Zn}, \text{NO}_3^-, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{ZnO}_2^{2-}, \text{NO}_2^-$   |
| 14. $\text{S}_8, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{SO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}$                                   | $\text{Cu}, \text{FeS}_3, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}$                      |
| 15. $\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2 \Leftrightarrow \text{S}_8, \text{HNO}_3$   | $\text{Cu}_3\text{FeS}_3, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}$                      |
| 16. $\text{NaCrO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$                              | $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4], \text{Br}_2, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{Br}^-$                         |
| 17. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{KMnO}_4 \Leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6, \text{MnO}_2$                         | $\text{As}_2\text{S}_3, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}$  |
| 18. $\text{HBr}, \text{HBrO}_3 \Leftrightarrow \text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$  | $\text{Fe}_3\text{P}, \text{HCl} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{PH}_3, \text{Cl}_2$   |
| 19. $\text{HIO}_3, \text{HI} \Leftrightarrow \text{I}_2$   | $\text{FeP}, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{PO}_3^-$ ,   |
| 20. $\text{BrO}_3^-, \text{MnCl}_2, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Br}^-, \text{MnO}_2$   | $\text{Al}, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6], \text{H}_2$                             |
| 21. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{KClO}_3 \Leftrightarrow \text{KCl}, \text{O}_2$   | $\text{Zn}, \text{HNO}_3(\text{разб}) \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}, \text{N}_2\text{O}$  |
| 22. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{I}_2 \Leftrightarrow \text{HIO}_3, \text{H}_2\text{O}$  | $\text{Ag}^+, \text{N}_2\text{H}_4, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{N}_2, \text{Ag}, \text{NO}_3^-$                                    |

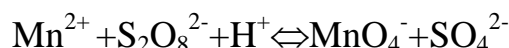


23. $\text{Cl}_2, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{OCl}^-, \text{Cl}^-$	$\text{Zn}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{NH}_3, \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
24. $\text{Cl}_2, \text{OH}^- \overset{t}{\Leftrightarrow} \text{Cl}^-, \text{ClO}_3^-$	$\text{PbO}_2, \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{O}_2$
25. $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{S} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^-$	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NO}$
26. $\text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Cl}_2, \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{MnO}_2, \text{Cl}^-$	$\text{PbS}, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{PbSO}_4, \text{NO}_2$
27. $\text{K}_2\text{MnO}_4, \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{MnO}_2, \text{O}_2, \text{OH}^-$	$\text{Bi}, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
28. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{S} \Leftrightarrow \text{S}$	$\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3$
29. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{I}_2 \Leftrightarrow \text{CO}_2, \text{I}^-$	$\text{Cu}, \text{Sb}_2\text{S}_4, \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{S}, \text{NO}$
30. $\text{SeO}_3^{2-}, \text{I}^-, \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Se}, \text{I}_2$	$\text{P}, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{KH}_2\text{PO}_2, \text{PH}_3$

### 2.2.2.3 Приклад розв'язання завдань

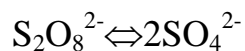
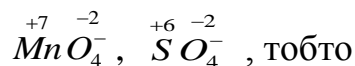
Завдання 1. Визначити ступені окиснення.

Розв'язання. Маємо таку схему:



Визначаємо ступені окиснення за звичайними правилами:

$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \overset{+2}{\text{Mn}}, \overset{+14/2}{\text{S}_2} \overset{-2}{\text{O}_8}$  (сума ступенів окиснення всіх атомів у складних іонах дорівнює заряду іона).



Завдання 2. Визначити окисно-відновні потенціали (стандартні умови).

Розв'язання. За таблицею у додатку знайдемо стандартні окисно-відновні потенціали для наших пар:

$$\varphi^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2\text{SO}_4^{2-}} = 2.0 \text{ В}$$

Завдання 3. Визначити різницю потенціалів, Вкажіть напрямок протікання реакції та де окисник, відновник.

### Розв'язання.

Обов'язковою умовою протікання будь-якої окисно-відновної реакції є позитивне значення різниці потенціалів окиснювача і відновника:

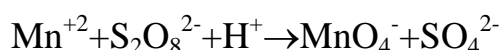
$$\mathcal{E} = \varphi_{ок}^{\circ} - \varphi_{вд}^{\circ} > 0$$

В нашому випадку:

$$\mathcal{E} = 2,0 - 1,5 = 0,49 \text{ В}$$

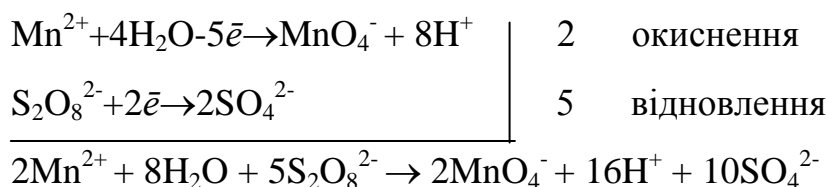
Окиснювач  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  / відновник  $\text{Mn}^{2+}$  за стандартних умов.

Перебіг реакції зліва направо:



### Завдання 4. Скласти окисно-відновні рівняння щодо схеми

Розв'язання. Схема додана у іонному вигляді, тому методом іонно-електронного балансу складемо напівреакції для окисника і відновника:



Щоб перейти від іонного рівняння до молекулярного, треба підставити відповідні катіони і аніони, збалансувати їх і гідроген.



Для перевірки обчислити кількість атомів кисню в лівій частині його 48, у правій теж 48.

Завдання виконано.

### 2.2.2.4 Індивідуальні завдання

1. За допомогою методу електронно-іонного (гірше електронного) балансу складіть рівняння окиснювально-відновної реакції (схема по варіанту). Вкажіть окиснювач, відновник, процеси окиснення та відновлення:

№ зад. вар.	
1	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

5	$\text{HCl} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaI} + \text{NaIO} + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
10	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$
12	$\text{FeCO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14	$\text{KNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
18	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
19	$\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$
20	$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
21	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
22	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{HNO}_3 + \text{Ca} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
25	$\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26	$\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
27	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
28	$\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
29	$\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{KBr} + \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$
30	$\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HCl}$
31	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

32	$\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
33	$\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
34	$\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Складіть рівняння реакцій взаємодії мінералів з нітратною та сірчаною кислотами (концентровані чи розведені).

- 1) пірит  $\text{FeS}$
  - 2) арсенопірит  $\text{FeAsS}$
  - 3) халькопірит  $\text{CuFeS}_2$
  - 4) борніт  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
  - 5) реальгар  $\text{As}_4\text{S}_4$
  - 6) піротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$
  - 7) кобальтин  $\text{CoAsS}$
  - 8) нікелін  $\text{NiAs}$
  - 9) магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
  - 10) прусит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$
  - 11) піраргірит  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$
  - 12) буланжерит  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$
  - 13) ліннеїт  $\text{Co}_3\text{S}$
  - 14) смольтит  $\text{CoAs}_2$
  - 15) еритрин  $\text{Co}_3\text{As}_2\text{S}_8$
  - 16) аннабергит  $\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_8$
  - 17) малахіт  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
  - 18) азурит  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
- Які це процеси? Поясніть.

3. Складіть рівняння реакцій (де це можливо) таких процесів, які відбуваються у водному розчині:

- 1)  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 2)  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к})$
- 3)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к})$
- 4)  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_2^-$
- 5)  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- 6)  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- 7)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- 8)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- 9)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- 10)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- 11)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- 12)  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- 13)  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к})$

- 14)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к})$
- 15)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{к}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 16)  $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$

Які це процеси? Поясніть

4. Визначить, чи можливо використати  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  як окислювач у таких процесах за стандартних умов, пояснення дати з розрахунками. Який інший окиснювач можна використати окрім  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

- 1)  $2\text{F}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{F}_2$
- 2)  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$
- 3)  $2\text{Br}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2$
- 4)  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$
- 5)  $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$
- 6)  $2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$
- 7)  $\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+$
- 8)  $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}$
- 10)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- 11)  $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- 12)  $\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} - 8\bar{e} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$
- 13)  $\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\bar{e} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$
- 14)  $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$
- 15)  $\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 16)  $\text{Cl}^- + 6\text{OH}^- - 6\bar{e} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- 17)  $\text{Cl}^- + 8\text{OH}^- - 8\bar{e} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{Cl}_2 + 4\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- 19)  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
- 20)  $\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} - 8\bar{e} \rightarrow \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$
- 21)  $\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\bar{e} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$
- 22)  $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- - 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- 23)  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- 24)  $[\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow [\text{SnCl}_6]^{2-}$
- 25)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - 1\bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 26)  $\text{Fe}^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
- 27)  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+$
- 28)  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$
- 29)  $\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$
- 30)  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
- 31)  $\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} - 3\bar{e} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$
- 32)  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O} - 1\bar{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}^+$
- 33)  $\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- 34)  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

## ЛІТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988, - 719с.
2. Хомченко Г.Л. Хімія для вступників до вузів. – Київ: Вища шк., 1994. – 423с.
3. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. – М.: Химия, 1985 – 300с.
4. Бутенко А.М., Булавін В.І., Ярошок Т.П. та ін. Загальна хімія. – Київ, ІЗМН, 1997. – 392с.
5. Каличак Я.М., Кінжибало В.В., Котур Б.Я. та ін. Хімія, задачі, тести. – Львів, Світ, 2001. – 174с.
6. Зінченко В.Ф., Шевченко В.Ф. Електрохімічні процеси. Методичні вказівки. – Одеса, ОДЕКУ. 1998, - 27 с.

## ДОДАТОК

Таблиця 1 - Ряд стандартних електродних потенціалів (РСЕП) у водних розчинах при 25°C

Електрод	$\varphi^\circ, \text{В}$	Електрод	$\varphi^\circ, \text{В}$
Li <sup>+</sup> /Li	-3.02	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0.14
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2.99	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0.13
K <sup>+</sup> /K	-2.92	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0.00
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2.90	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+0.2
S <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /S <sub>2</sub>	-2.89	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0.23
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2.87	Re <sup>3+</sup> /Re	+0.3
Na <sup>+</sup> /Na	-2.71	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0.34
La <sup>3+</sup> /La	-2.37	Ru <sup>2+</sup> /Ru	+0.45
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2.34	Cu <sup>+</sup> /Cu	+0.52
Hf <sup>4+</sup> /Hf	-1.7	Te <sup>2+</sup> /Te	+0.4
Al <sup>3+</sup> /Al	-1.67	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /2Hg	+0.79
Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1.63	Rh <sup>3+</sup> /Rh	+0.8
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0.80
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0.71	Os <sup>2+</sup> /Os	+0.85
Ga <sup>3+</sup> /Ga	-0.53	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+0.83
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0.44	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,86
Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0.40	V <sup>2+</sup> /V	-1.175
Tl <sup>+</sup> /Tl	-0.336	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1.2
Co <sup>2+</sup> /Co	-0.28	Ir <sup>3+</sup> /Ir	+1.15
V <sup>3+</sup> /V	-0.255	Au <sup>3+</sup> /Au <sup>+</sup>	+1.42
Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0.25	Au <sup>+</sup> /Au	+1.69
Mo <sup>3+</sup> /Mo	-0.2	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1.05

Таблиця 2 - Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах при 25°C.

Окиснена форма	Відновлена форма	Рівняння процесу	$\varphi^\circ, \text{В}$
$2\text{H}^+$	$\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$[\text{SnCl}_4]^{2-}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow [\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	-0.15
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.15
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 1\bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.36
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_{2(\text{T})} + 4\text{OH}^-$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.57
$\text{I}_{2(\text{розчин})}$	$2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ - 1\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.81
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.87
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.95
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.98
$\text{Br}_{2(\text{розчин})}$	$2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.08
$\text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2^0 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{MnO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.28
$\text{Cl}_{2(\text{r})}$	$2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44
$\text{PbO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	$\text{MnO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$2\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.05
$\text{O}_{3(\text{r})} + 2\text{H}^+$	$\text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{3(\text{r})} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$	1.07
$\text{F}_2$	$2\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	2.85
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.149
$\text{S} + 2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.171
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.89
$\text{CrO}_4^- + 4\text{H}^+$	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.945
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.99
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.7
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ - 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.838



“Основи електрохімії”. Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт з дисциплін “Загальна і колоїдна хімія”, “Хімія” для студентів денної та заочної форми навчання за всіма спеціальностями. Напрямок підготовки: екологія, гідрометеорологія.

/Укладачі: Шевченко В.Ф., доц., канд. техн. наук, Шепеліна С.І., ас. Одеса, ОДЕКУ, 2003 р.; 81 с.; укр. мова.

Підг. до друку 25.09.03

Формат А5

Папір офс.

Умовний друк. арк. 5.3

Тираж 200

Зам. № 2844

Надруковано з готових оригінал-макетів