

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ЗБІРНИК  
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК  
до лабораторних робіт  
II семестр**

**з дисципліни «Хімія з основами біогеохімії»  
розділ «Хімія з основами біогеохімії»  
для студентів I-го курсу  
Спеціальність: 101 «Екологія», 183 «Технології захисту  
навколишнього середовища»**

**Одеса – 2018**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ЗБІРНИК  
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК  
до лабораторних робіт  
II семестр**

**з дисципліни «Хімія з основами біогеохімії»  
розділ «Хімія з основами біогеохімії»  
для студентів I-го курсу  
Спеціальність: 101 «Екологія», 183 «Технології захисту  
навколишнього середовища»**

**«Затверджено»  
на засіданні методичної комісії  
природоохоронного факультету  
протокол № 9 від 24.05.2018р.**

**Одеса - 2018**

Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт II семестр з дисципліни «Хімія з основами біогеохімії» (розділ «Хімія з основами біогеохімії») для студентів I-го курсу денної та дистанційної форм навчання, спеціальності – 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища».

Укладач: Шепеліна С.І., асистент кафедри хімії навколишнього середовища. – Одеса, ОДЕКУ, 2018. – 134с.

## ЗМІСТ

	с.
Передмова.....	5
Техніка безпеки при виконанні лабораторних робіт.....	7
Загальні правила роботи в лабораторії.....	9
<b>1 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....</b>	<b>11</b>
1.1 Електрохімія.....	11
1.1.1 Початкові поняття електрохімії.....	11
1.1.2 Подвійний електричний шар.....	12
1.1.3 Електродні потенціали.....	15
1.1.4 Електрохімічний ряд напруг металів.....	20
1.1.5 Хімічні джерела електричного струму.....	23
1.2 Гальванічний елемент.....	24
1.2.2 Акумулятори.....	28
1.2.3 Паливні елементи.....	31
1.3 Електроліз.....	32
1.3.1 Електродні процеси при електролізі водних розчинів електролітів.....	34
1.3.2 Закони електролізу.....	36
1.3.3 Застосування електролізу.....	38
1.4 Корозія металів.....	44
1.4.1 Класифікація видів корозії.....	45
1.4.2 Типи корозії.....	47
1.4.3 Хімічна корозія.....	47
1.4.4 Електрохімічна корозія.....	47
1.4.5 Методи захисту від корозії.....	49
1.5 Приклади розв'язання задач.....	53
1.6 Завдання для самоперевірки.....	62
<b>Лабораторна робота №1 «Гальванічні елементи».....</b>	<b>64</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	68
<b>Лабораторна робота № 2 «Електроліз» .....</b>	<b>69</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	72
<b>Лабораторна робота №3 «Корозія і захист металів» .....</b>	<b>73</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	76
<b>2 ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ.....</b>	<b>77</b>
2.1 Гетерогенні дисперсні системи, їх особливості.....	77
2.2 Приклади розв'язання завдань.....	85
2.3 Завдання для самоперевірки.....	89
<b>Лабораторна робота № 4 «Методи одержання колоїдних систем»..</b>	<b>90</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	93
<b>Лабораторна робота № 5 «Коагуляція золів».....</b>	<b>94</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	97

3 БІОГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	98
3.1 Методи біогеохімічних досліджень.....	99
Фотометричний метод аналізу.....	102
Фотоколориметрія.....	104
Тест-методи.....	105
3.2 Основи титриметричного аналізу. Комплексометрія.....	108
Індикатори в комплексонометрії.....	109
Зм'якшування води. Реагентні методи.....	110
3.3 Приклади виконання завдань.....	114
3.4 Завдання для самоперевірки.....	118
<b>Лабораторна робота № 6 «Визначення нітритів у воді за допомогою реактиву Грісса».....</b>	<b>120</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	124
<b>Лабораторна робота № 7 «Практичне використання трилонометрії в аналізі води».....</b>	<b>125</b>
Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи.....	128
ДОДАТКИ.....	129
Список використаної літератури.....	133

## ПЕРЕДМОВА

Дисципліна «Хімія з основами біогеохімії» викладається для студентів, які навчаються за спеціальностями 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища», рівень вищої освіти – бакалавр, належить до циклу природно-наукової підготовки та служить базою для подальшого більш поглибленого вивчення фахових дисциплін.

Засвоєння дисципліни «Хімія з основами біогеохімії» повинне сприяти формуванню у студентів широкого природно-наукового світогляду та розумінню фундаментальних основ складних хімічних процесів, що відбуваються у гідросфері, атмосфері, літосфері, біосфері та різноманітних сферах промисловості та сільського господарства під впливом природних та антропогенних факторів; вмінню грамотно застосовувати знання про електрохімічні процеси, склад і будову колоїдних речовин, їх стійкість та коагуляцію; використовувати основні поняття біогеохімії, володіти навичками деяких біогеохімічних аналізів.

Мета збірника методичних вказівок – формування у студентів уявлення про основи електрохімії, колоїдної хімії та біогеохімії; формування сучасного світогляду – розглядати життя з урахуванням цілісності біосфери та процесів у гідросфері, атмосфері, літосфері, як єдиної системи живої речовини та мінеральних сполук; навчити студентів використовувати теоретичні знання з хімії для практичних потреб сучасних фахівців.

Виконання кожної лабораторної роботи повинно проходити наступні стадії:

- теоретична підготовка – засвоєння основних теоретичних положень, базових знань та законів хімії;
- вивчення принципу та хімізму даного методу виконання лабораторної роботи;
- ознайомлення з основними приладами та реактивами, які необхідні для виконання даної лабораторної роботи;
- проведення дослідження;
- написання хімічних формул речовин та рівнянь хімічних реакцій;
- розрахунки, у результаті яких отримують фактичний матеріал;
- формулювання висновків.

Дані методичні вказівки допоможуть студенту на основі базових знань законів хімічної науки оволодіти розумінням хімізму процесів, які діють в природі та різноманітних галузях народного господарства; сформувати навички користування хімічною інформацією в професійній діяльності; розраховувати необхідні показники хімічних реакцій у відповідності з законами і правилами сучасної науки; створювати у майбутніх фахівців широкий природно-науковий світогляд.

Після вивчення теоретичних розділів дисципліни студент повинен знати:

- основні погляди сучасної хімічної науки; основні поняття, закони і теорії хімії;
- склад і будову електрохімічних систем – електродів, гетерогенних дисперсних систем;
- загальні закономірності перебігу електрохімічних процесів, їх протікання у гальванічному елементі, при електролізі та корозії металів;
- властивості колоїдних систем;
- теоретичні основи титриметричного та фотоелектроколометричного аналізів їх значення;
- техніку безпеки при виконанні хімічних дослідів;
- вплив діяльності людини на зовнішнє середовище.

На основі здобутих знань студент повинен вміти:

- розв'язувати розрахункові завдання загальної хімії;
- безпомилково записувати хімічні та структурні формули сполук;
- складати рівняння реакцій йонного обміну, гідролізу та окисно-відновні;
- складати рівняння напівреакцій катодного та анодного процесів;
- користуватись стандартним електродним потенціалом;
- розраховувати напругу гальванічного елемента;
- складати умовну хімічну формулу колоїдної частинки – міцели;
- виконувати титрування та розрахунки за цим методом;
- виконувати фотоелектроколориметричний аналіз, та проводити відповідні розрахунки;
- проводити хімічні досліди і самостійно робити висновки за результатами експерименту;
- при виконанні лабораторних робіт студент повинен уміти скласти таблиці, схеми, графіки, тобто грамотно їх проілюструвати, за потребами досліду;
- користуватися лабораторними приладами та фізико-хімічною апаратурою;
- оцінювати хімічні явища і прогнозувати екологічні наслідки народногосподарської діяльності.

Виконання лабораторної роботи оцінюється за:

- знанням теоретичних відомостей;
- оволодінням експериментальними навичками;
- вмінням вести розрахунки за експериментальними даними; визначати похибку дослідів;

- робити висновки щодо відповідності експериментальних результатів теоретичним положенням;
- оформленням звіту про виконання лабораторної роботи.

Звіт оформлюється у вигляді протоколу лабораторної роботи (схема протоколу надана у додатку (1), де треба вказати: мету роботи; устаткування, реактиви, прилади; рисунок або схему установки тощо; хімізм процесу, рівняння реакцій, спостереження; таблицю вихідних та експериментальних даних; обробку результатів: формули, розрахунки, графіки; висновки про підсумки роботи.

Протокол виконаної лабораторної роботи оцінюється викладачем певною кількістю балів згідно затвердженої робочої програми дисципліни «Хімія з основами біогеохімії». Самостійно розв'язані індивідуальні завдання, які наведені до кожної лабораторної роботи також оцінюються викладачем певною кількістю балів згідно затвердженої робочої програми дисципліни «Хімія з основами біогеохімії».

## **ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ**

Перед початком кожної лабораторної роботи студенти проходять короткий інструктаж з техніки безпеки та відмічаються у спеціальних журналах з техніки безпеки та пожежної безпеки.

***При проведенні лабораторних робіт з хімії необхідно ретельно дотримуватися правил техніки безпеки та пожежної безпеки.***

Необхідно стежити за вентиляцією у лабораторії і у витяжній шафі, не допускати роботи при поганій вентиляції.

В лабораторії у доступному місці встановлюється аптечка, в якій мають бути: вата, бинти, розчин борної кислоти  $H_3BO_3$  (2%), йодна настойка, розчин оцтової кислоти  $CH_3COOH$  (2%), лейкопластир, мазь від опіків, розчин двовуглекислої соди  $Na_2CO_3$  (5%), нашатирний спирт  $NH_4OH$ , пінцет, ножиці, склянка для промивання очей тощо.

### **Робота зі скляним посудом.**

- ❖ Хімічний посуд треба тримати обережно, не стискаючи його сильно руками для запобігання можливого поранення; мити хімічний посуд треба теж обережно йоршми, щоб не пробити дно або стінки.
- ❖ При невеликих порізах склом, треба обережно вилучити осколки, змити кров навколо ранки ватним тампоном, змазати йодом та зав'язати бинтом або заклеїти лейкопластиром.
- ❖ При глибоких артеріальних порізах після вилучення скла треба міцно перев'язати руку вище порізу джгутом, витерти кров навколо рани, накласти кілька шарів стерильної марлі, потім товстий шар гігроскопічної вати та викликати лікаря.



### **Робота з хімічними реактивами.**

Випадки отруєння хімічними реактивами у лабораторії надзвичайно рідкісні, але не виключені, тому необхідно знати прийоми надання першої допомоги до прибуття лікаря.

❖ При роботі з рідкими кислотами треба пам'ятати, що вони можуть спричинити важкі хімічні опіки, що погано гояться. Розбавляти кислоти потрібно лише певним чином – **лити кислоту у воду**, та ніколи не навпаки. При попаданні сильної кислоти на тіло слід обмити пошкоджене місце спочатку великою кількістю води під проточним струменем з крану, а потім – 5% розчином натрій гідрокарбонату.

❖ При опіку лугами також треба обмити вражене місце великою кількістю проточної води з крану, а вже потім – 2-відсотковим розчином оцтової кислоти. Розбавляти концентрований розчин лугу треба таким же чином, що й кислоту – **лити луг у воду**, та ніколи не навпаки. При розчиненні лугів у воді спостерігається сильне розігрівання, тому розчини лугів треба готувати у фарфоровому товстостінному посуді – спочатку концентровані розчини, а після охолодження розбавити до необхідної концентрації.

❖ При попаданні у рот лужного розчину: порожнину рота промивають спочатку водою, а потім 2-відсотковим розчином борної кислоти до усунення мильного присмаку у роті і знову водою. Потім порожнину рота змазують харчовим жиром.

❖ Якщо у порожнину рота попав розчин азотнокислого срібла, необхідно промити порожнину рота великою кількістю розчину хлористого натрію.

❖ При отруєнні хімічними реактивами необхідно ввести потерпілому у шлунок відповідні речовини:

- при отруєнні кислотами – мильна вода, магнезія, сода, вапнякова вода, молоко, рідке мучне тісто, слизисті відвари;
- при отруєнні лугами – лимонна або 5-відсоткова оцтова кислоти.
- при отруєнні солями вводять у шлунок яєчний білок, велику кількість молока.
- при отруєнні йодом – крохмаль з водою, в'язучі настойки, міцний чай або кофе.

❖ Треба завжди пам'ятати, що при наповненні піпетки будь-яким розчином, необхідно користуватись тільки гумовою грушею (не втягувати реактиви в рот)

❖ Роботу зі шкідливими, отруйними та легко летючими речовинами слід проводити у витяжній шафі.

### **Робота з нагрівальними приладами.**

❖ Нагрівальні прилади не можна залишати без нагляду, їх необхідно встановлювати на спеціальні ізоляційні підставки.

- ❖ Нагрітий посуд або інші предмети треба брати спеціальними щипцями (канцер), колботримачем або просто рушником.
- ❖ У приміщенні лабораторії завжди повинні знаходитись протипожежні засоби: азбест, пісок, вогнегасник, кошма. Водою можна гасити тільки такі речовини, що розчиняються у воді або важчі за неї. *Масло, бензин, керосин гасити водою неприпустимо.*
- ❖ При опіках 1-го ступеня (почервоніння шкіри) користуються спеціальними мазями від опіків. При опіках 2-го ступеня (пухирі на шкірі) вражене місце треба обробити розчином калій манганату або розчином таніну. При опіках 3-го ступеня (руйнування тканини шкіри) треба покрити вражене місце стерильною пов'язкою та викликати лікаря.

### **Робота з електроприладами.**

- ❖ В хімічній лабораторії краще використовувати електричну плитку із закритою спіраллю; під плитку треба підкладати азбестову ковдру чи керамічну або мармурову підставку.
- ❖ При роботі з електроплиткою, освітлювальними або іншими електричними приладами слід ретельно стежити за станом електричних дротів, не допускати потрапляння на них води, іскріння; усі несправності слід усувати при вимкненій електричній мережі.
- ❖ Перед початком роботи слід перевірити справність електроприладу, розеток.
- ❖ Перед вмиканням прилади повинні бути заземлені, якщо цього вимагають їхні інструкції.
- ❖ При роботі з приладами, що генерують високу напругу, необхідно ретельно перевірити їх заземлення, а також не торкатися електронесучих вузлів.
- ❖ Після закінчення роботи необхідно вимкнути всі використані в роботі електроприлади.

Студентам забороняється усувати несправності самостійно – слід тільки вказати на них викладачу або працівнику лабораторії.

## **ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ**

Для успішного виконання лабораторних робіт кожен студент, який працює в лабораторії, зобов'язаний тримати своє робоче місце в чистоті й порядку. Приступаючи до роботи, необхідно ознайомитись з методичними вказівками, з лабораторним устаткуванням та його принципом дії, знати властивості хімічних речовин і методи безпечної роботи з ними. Користуватися можна тільки реактивами, які мають етикетки та розміщуються на полиці робочого стола.

## ***Порядок роботи***

- 1.** Всі роботи в лабораторії повинні виконуватись тільки у присутності викладача.
- 2.** В лабораторії кожен студент повинен працювати самостійно, користуючись методичними вказівками та звертатися, якщо потрібно, за консультацією до викладача.
- 3.** Кожен студент повинен вести журнал лабораторних робіт, у якому коротко, але точно відзначаються всі спостереження, зроблені при виконанні експерименту.
- 4.** Не приступати до проведення наступного досліду, не записавши в журналі результати попереднього.
- 5.** Не починати досліду, поки не перевірена наявність всього необхідного для нього (посуд, прилади, реактиви).
- 6.** При роботі точно виконувати порядок та послідовність операцій, зазначених у методичних вказівках. Уважно стежити за ходом досліду.
- 7.** Ніколи не залишати діючий лабораторний прилад без нагляду.
- 8.** Без дозволу викладача не проводити дослідів, не зазначених у методичних вказівках.
- 9.** Після виконання роботи помити лабораторний посуд та упорядкувати робоче місце.

# 1 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

## 1.1 Електрохімія

### 1.1.1 Початкові поняття електрохімії

**Електрохімія** – це наука, що вивчає електрохімічні процеси та фізико-хімічні властивості йонних систем (розчинів, розплавів та твердих електролітів).

Предметом вивчення електрохімії є електрохімічний процес і електрохімічна система.

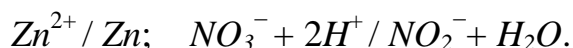
**Електрохімічний процес** – це явище, яке відбувається за участю заряджених частинок на межі поділу фаз між електронним та йонним провідниками.

Електрохімічні процеси умовно поділяються на дві основні групи:

- *перетворення хімічної енергії в електричну*, при якому за рахунок хімічної окисно-відновної реакції виникає різниця потенціалів та виконується робота;
- *перетворення електричної енергії в хімічну*, при якому під дією електричного струму проходять хімічні реакції.

*Сукупність всіх речовин, що беруть участь в окремому електрохімічному процесі, – це електрохімічна система.*

Електрохімічна система обов'язково містить окиснену і відновлену форми, які у загальному випадку позначаються відповідно *Ox* і *Red*. Для умовного запису електрохімічної системи спочатку зазначають окиснену форму, а потім через скісну риску – відновлену (*Ox/Red*), наприклад:



Оскільки електрохімічні процеси мають окисно-відновну природу, вони завжди супроводжуються просторовим переміщенням електронів. Однак, на відміну від звичайної окисно-відновної взаємодії, яка відбувається одночасно в усьому реакційному об'ємі, електрохімічні процеси проходять виключно на межі поділу двох контактуючих фаз – електронного та йонного провідників (тобто провідників відповідно першого роду і другого роду).

*Електрохімічна система, що виникає при контакті електронного та йонного провідників, називається **електрод**.*

*Електрод, на якому відбувається окиснення, називається **анод**, а той електрод, на якому відбувається відновлення, – **катод**.*

### 1.1.2 Подвійний електричний шар

При контакті електропровідної та йонопровідної фаз (наприклад, система *метал – розчин його солі*) відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу. Навіть при зануренні металевої пластинки у дистильовану воду йони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідину. Рушійними силами цього явища є прагнення електрохімічної системи до стану термодинамічної рівноваги і зростання ентропії при розчиненні ( $\Delta S > 0$ ).

Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу зарядів у кожній фазі та спричиняє виникнення подвійного електричного шару.

**Подвійний електричний шар (ПЕШ)** – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.

Як впливає із визначення, ПЕШ утворюється на межі поділу фаз, коли тонкий приповерхневий шар кожної з них одержує заряд протилежного знаку, тому подвійний електричний шар деякою мірою подібний до обкладинок конденсатору. Він складається з двох частин (рис. 1) [1]:

- **адсорбційний шар** – щільна внутрішня площина товщиною  $10^{-10}$  м, яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і характеризується меншою діелектричною проникністю, ніж в об'ємі розчину. В адсорбційному шарі локалізуються жорстко орієнтовані диполі розчинника, а також ті йони з розчину, що частково десольватувалися внаслідок хімічної взаємодії з поверхнею металу;
- **дифузійний шар** товщиною  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  м, в якому концентрація йонів поступово зменшується, але зберігається їх певна орієнтація відносно металу. Розподілення сольватованих йонів на поверхні металу зумовлюється протидією теплового руху і кулонівських сил – подібно до молекул газу в земній атмосфері. Ступінь дифузійності зростає з підвищенням температури та зменшенням концентрації розчину і заряду металу.

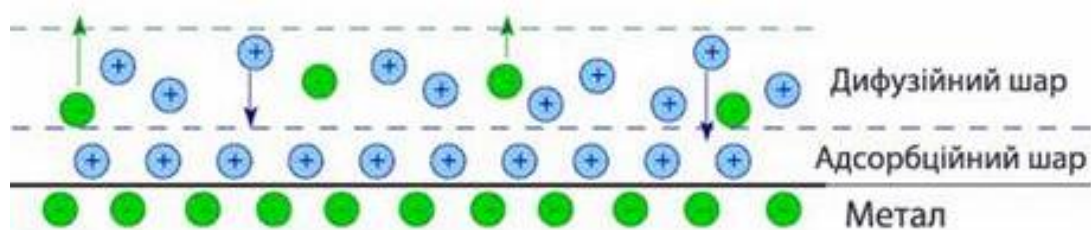
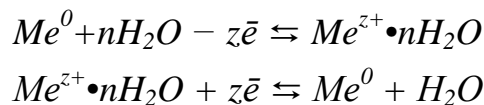


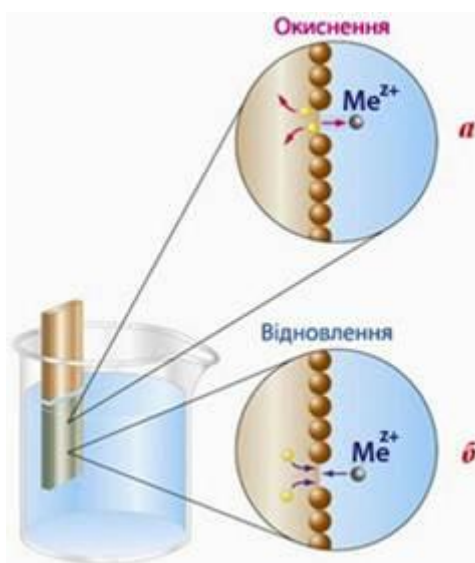
Рис. 1 – Подвійний електричний шар

Механізм виникнення ПЕШ зумовлюється сукупністю багатьох окремих процесів, кожний з яких залежить від впливу певних чинників: природи металу і стану його поверхні, складу і концентрації електроліту, температури, швидкості дифузії, кількості розчиненого у рідкій фазі газу тощо. У реальних умовах подвійний електричний шар виникає одночасно за кількома паралельними схемами, але найчастіше зустрічається йоногенний механізм. Розглянемо граничні випадки, беручи до уваги дію одного-двох чинників і нехтуючи рештою.

• **Йоногенний механізм** виникнення подвійного електричного шару полягає у наступному. Після занурення металевої пластини у розчин електроліту починається складна взаємодія металу з компонентами розчину. Найбільш важливою є реакція поверхневих йонів і атомів металу, які містяться у вузлах кристалічної ґратки, з йонами розчину та полярними молекулами води, що розміщуються біля поверхні електрода. Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення металу та перехід гідратованих йонів ( $Me^{z+} \cdot nH_2O$ ) у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу  $Me^{z+}$  із розчину та осадження їх на пластинці у вигляді чистого металу  $Me^0$ . Коли швидкості обох процесів зрівнюються, встановлюється динамічна рівновага

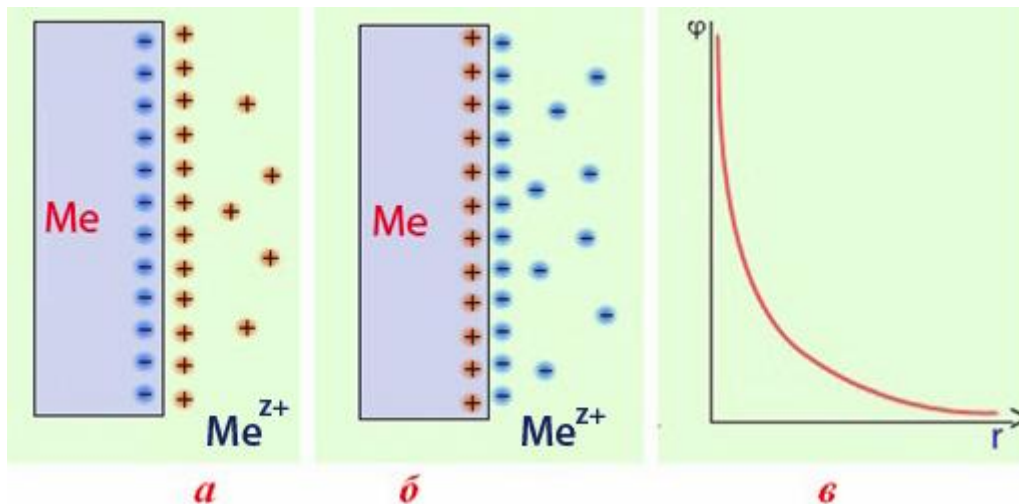


Зміщення цієї рівноваги у той чи інший бік залежить у першу чергу від природи металу та концентрації розчину. Для *активних металів* із сильними відновлювальними властивостями (*Mg, Al, Fe, Zn*) переважає окиснення поверхневих атомів металу (рис. 2а).



**Рис. 2 – Взаємодія металу з розчином:**  
а) активний метал; б) малоактивний метал

Під впливом полярних диполів води деяка частина атомів металу, що знаходиться на поверхні, окиснюється ( $Me^0 \rightleftharpoons Me^{z+} + z\bar{e}$ ) та переходить у розчин у вигляді катіонів. Електрони, що при цьому вивільнюються, залишаються на пластинці, а катіони металу скупчуються у приелектродному просторі, причому, їх концентрація набагато більша, ніж у розчині. Сумарний заряд електронів на пластинці не компенсується позитивно зарядженими йонами, що містяться у вузлах кристалічної решітки, тому поверхня металу набуває негативного заряду. Катіони метала з розчину притягуються до неї, внаслідок чого приелектродна площа розчину заряджається позитивно. Разом вони складають ПЕШ, між обкладинками якого виникає стрибок потенціалу (рис. 3а).



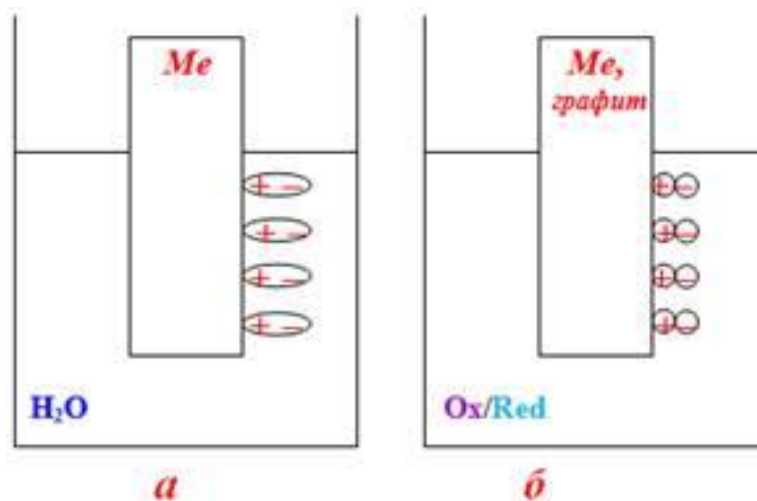
**Рисунок 3 – Схема іоногенного механізму виникнення подвійного електричного шару в системі метал-електроліт:**

а) активний метал; б) малоактивний метал; в) зменшення потенціалу в міру віддалення від електрода на відстань  $r$

Малоактивні метали (наприклад,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Bi$ ,  $Hg$ ) мають дуже слабкі відновлювальні властивості, а їх катіони (відповідно  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ), навпаки, виявляють помітну окиснювальну здатність. Для таких металів більш характерним є зворотний процес, тобто спостерігається не перехід йонів метала у розчин, а навпаки, частина катіонів із розчину переходить на пластинку, відновлюючись і осаджуючись на ній (рис. 2б). Внаслідок цього пластина заряджається позитивно, а концентрація катіонів біля неї стає набагато меншою, ніж в об'ємі розчину. З цієї причини розчин біля поверхні набуває негативного заряду за рахунок надлишку аніонів. Таким чином, на межі поділу метал-розчин виникає ПЕШ (рис. 3б). Слід зазначити, що малоактивні метали здатні «витягувати» свої йони навіть із дуже розведених розчинів, тому вони завжди заряджаються позитивно.

- **Ліоелектричний механізм** виникнення подвійного електричного шару частково здійснюється паралельно з йоногенним механізмом і полягає в утворенні ПЕШ за рахунок певної орієнтації адсорбованих на фазовій межі дипольних молекул розчинника, наприклад води (рис. 4а).

- **Адсорбційний механізм** реалізується у тих випадках, коли інертні електроди (графіт, благородні метали) контактують з розчинами, що містять електроліти одночасно в окисненій та відновленій формах, наприклад:  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O$ ,  $2H^+ / H_2$ . Саме ці йони, адсорбуючись на поверхні електрода, утворюють подвійний електричний шар, а інертні електроди відіграють лише роль переносника електронів (рис. 4б).



**Рис. 4 – Утворення подвійного електричного шару:**  
 а) за ліоелектричним механізмом; б) за адсорбційним механізмом

Подвійний електричний шар виявляє суттєвий вплив на швидкість електродних процесів, стійкість дисперсних систем, змочуваність твердих тіл, адсорбцію, коефіцієнт тертя та інші фізико-хімічні властивості міжфазних меж.

### 1.1.3 Електродні потенціали

Різниця потенціалів, що виникає у подвійному електричному шарі на межі метал-розчин електроліту, є кількісною характеристикою подвійного електричного шару і називається електродним потенціалом (позначається символами  $\varepsilon$  чи  $\phi$ ), який може набувати додатного або від'ємного значення.

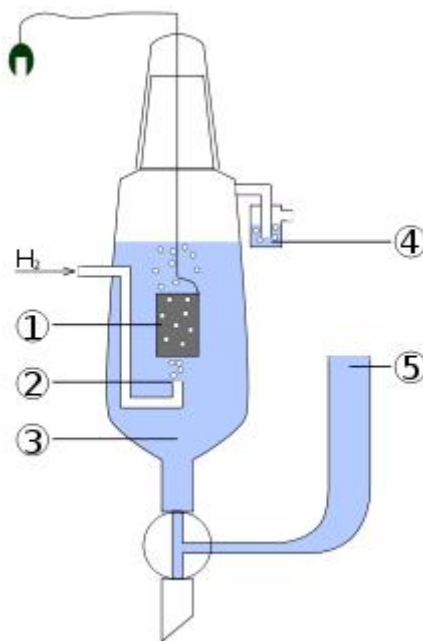
**Електродний потенціал** – це певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті.

Абсолютне значення електродного потенціалу  $\varepsilon$  виміряти неможливо, оскільки введення будь-яких вимірювальних приладів



неминуче призводить до появи нової контактної різниці потенціалів. Тому необхідно мати еталонний електрод, щоб відносно нього вимірювати електродні потенціали усіх електрохімічних систем. З цією метою створені *електроди порівняння*, за які найчастіше використовують водневий, хлорсрібний чи каломельний електроди.

Важливішим серед них є **стандартний водневий електрод**, що має досить просту конструкцію (рис. 5). Він складається з посудини **3**, заповненої розчином сульфатної кислоти концентрації 1 моль/дм<sup>3</sup>, яка забезпечує активність іонів гідрогену  $H^+$ ;  $a_{H^+} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>.

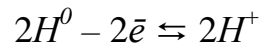


**Рис. 5 – Стандартний водневий електрод:**

*1 – платинова пластина, покрита губчастою платиною,  
2 – трубка для вдування водню, 3 – розчин сульфатної кислоти,  
4 – гідравлічний закрив, 5 – сифон*

В розчин занурена платинова пластина **1**, покрита електролітично осадженою губчастою платиною для збільшення площини поверхні та кращої адсорбції водню. Через розчин  $H_2SO_4$  під тиском 101325 Па при 298 К крізь трубку **2** пропускають ретельно очищений водень, який омиває платину і, адсорбуючись на ній, покриває всю поверхню суцільним шаром – цим і зумовлюється функціонування електрода у якості саме водневого, а не платинового. Надлишок водню виходить у верхній частині посудини через гідравлічний закрив **4**. В конструкції передбачений сифон **5**, завдяки якому водневий електрод сполучають з іншими вузлами при складанні гальванічного ланцюгу (рис. 6). Платина каталізує розщеплення молекули водню на атоми ( $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ), тому на межі поділу метал-розчин між

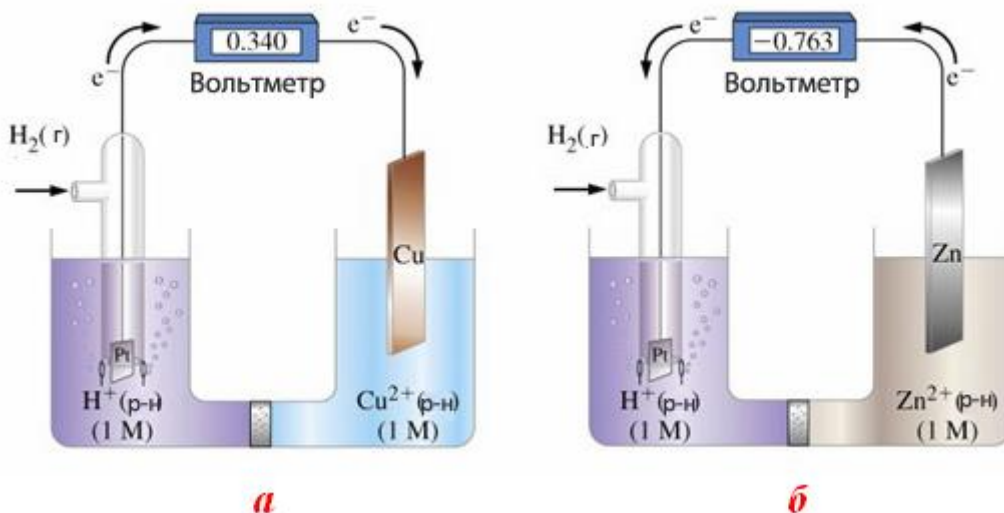
атомарним Гідрогеном, адсорбованим платиною, та йонами гідрогену  $H^+$  у розчині встановлюється рівновага:



якій відповідає потенціал водневого електрода  $\varepsilon_{2H^+/H_2}^0$ .

За стандартних умов (298 К, 101325 Па,  $\alpha_{H^+} = 1 \text{ моль/дм}^3$ ) потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю,  $\varepsilon_{2H^+/H_2}^0 = 0$ .

Для визначення електродного потенціалу будь-якої окисно-відновної системи, збирають гальванічний елемент з двох напівелементів – стандартного водневого електрода і досліджуваного електрода (рис. 6). Як правило, вимірювання проводять за стандартних умов ( $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 101325 \text{ Па}$ ) і концентрації катіонів металу в розчині  $[Me^{z+}] = 1 \text{ моль/дм}^3$ .



**Рис. 6 – Схема приладу для вимірювання електродних потенціалів металів: а) міді; б) цинку**

Оскільки стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то електродний потенціал досліджуваної окисно-відновної системи (наприклад, деякого металу  $Me^{z+}/Me^0$ ), дорівнює електрорушійній силі ( $E^0$ ) гальванічного елемента, складеного з досліджуваного напівелемента і водневого електрода порівняння:

$$E^0 = \varepsilon_{Me^{z+}/Me^0}^0 - \varepsilon_{2H^+/H_2}^0 = \varepsilon_{Me^{z+}/Me^0}^0 - 0 = \varepsilon_{Me^{z+}/Me^0}^0.$$

У парі зі стандартним водневим електродом метал відносно нього може заряджатися негативно чи позитивно. Залежно від цього

електродному потенціалу металу приписують знак мінус або плюс відповідно.

Якщо перебіг електронів (рис. ба) відбувається від водневого електроду до металу то  $\varepsilon_{Me^{2+}/Me^0}^0 > 0$  і має знак плюс, якщо навпаки (рис. бб), то  $\varepsilon_{Me^{2+}/Me^0}^0 < 0$  і має знак мінус.

На значення електродних потенціалів впливають різні чинники (природа металу і електроліту, температура і концентрація розчину тощо), тому для порівняльної характеристики хімічної активності металів необхідно знати їх потенціали, виміряні за однакових, стандартних умов.

**Стандартний електродний потенціал  $\varepsilon^0$  ( $\varphi^0$ )** – це потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електроду за стандартних умов при активності йонів металу в розчині 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Значення стандартних електродних потенціалів для багатьох поширених металів наводять у спеціальних довідниках (табл. 1).

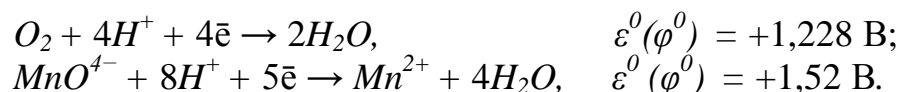
Таблиця 1 – Стандартні електродні потенціали  $\varepsilon^0$  ( $\varphi^0$ )

Відновлена форма	Кількість електронів, що віддав атом	Окиснена форма	Стандартний електродний потенціал, В
Li	1e	Li <sup>+</sup>	-3,05
K	1e	K <sup>+</sup>	-2,925
Rb	1e	Rb <sup>+</sup>	-2,925
Cs	1e	Cs <sup>+</sup>	-2,923
Ba	2e	Ba <sup>2+</sup>	-2,91
Sr	2e	Sr <sup>2+</sup>	-2,89
Ca	2e	Ca <sup>2+</sup>	-2,87
Na	1e	Na <sup>+</sup>	-2,71
Mg	2e	Mg <sup>2+</sup>	-2,36
Al	3e	Al <sup>3+</sup>	-1,66
Mn	2e	Mn <sup>2+</sup>	-1,18
Zn	2e	Zn <sup>2+</sup>	-0,76
Cr	3e	Cr <sup>3+</sup>	-0,74
Fe	2e	Fe <sup>2+</sup>	-0,44
Cd	2e	Cd <sup>2+</sup>	-0,40
Co	2e	Co <sup>2+</sup>	-0,28
Ni	2e	Ni <sup>2+</sup>	-0,25
Sn	2e	Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Pb	2e	Pb <sup>2+</sup>	-0,13
Fe	3e	Fe <sup>3+</sup>	-0,04
H <sub>2</sub>	2e	2H <sup>+</sup>	0,00
Cu	2e	Cu <sup>2+</sup>	0,34
Cu	1e	Cu <sup>+</sup>	0,52
2Hg	2e	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,79
Ag	1e	Ag <sup>+</sup>	0,80
Hg	2e	Hg <sup>2+</sup>	0,85
Pt	2e	Pt <sup>2+</sup>	1,20
Au	3e	Au <sup>3+</sup>	1,50

Візуальні елементи таблиці:

- Червоний стрілок, що вказує вгору: Відновлювальна здатність чистих металів
- Блакитний стрілок, що вказує вниз: Окиснювальна здатність катіонів металів

Якщо електрохімічний процес перебігає у розчинах на інертних електродах за участю складних йонів та води і продуктів її дисоціації (йонів  $H^+$  у кислому середовищі чи  $OH^-$  – у лужному), то електродний потенціал виникає переважно за адсорбційним механізмом. Для таких електрохімічних систем теж визначені стандартні електродні потенціали, наприклад:



Значення стандартних електродних потенціалів характеризують силу окисників і відновників: чим вище значення  $\varepsilon^0(\varphi^0)$ , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи, і навпаки, чим нижче значення  $\varepsilon^0(\varphi^0)$ , тим активнішим відновником є відновлена форма.

Для прикладу розглянемо електрохімічні системи  $Ag^+/Ag$  ( $\varepsilon^0 = +0,80 \text{ В}$ ) і  $Fe^{2+}/Fe$  ( $\varepsilon^0 = -0,44 \text{ В}$ ). Із порівняння значень стандартних електродних потенціалів випливає, що сильнішим **окисником** є окиснена форма срібла  $Ag^+$ , а активнішим **відновником** – відновлена форма заліза  $Fe^0$ .

На практиці електрохімічні процеси дуже рідко відбуваються за стандартних умов. А за реальних умов числове значення електродного потенціалу розраховують за **рівняння Нернста**:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де  $\varepsilon^0$  – стандартний електродний потенціал;

$R$  – **універсальна газова стала**,  $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ;

$T$  – температура,  $\text{К}$ ;

$F$  – **стала Фарадея**,  $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ ;

$z$  – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічного процесу;

$[Ox]$  і  $[Red]$  – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм.

Для точних розрахунків замість концентрації у рівнянні Нернста необхідно брати активність, однак у розведених розчинах похибка, що вноситься зміноюванням активності на концентрацію, дуже незначна, тому нею можна знехтувати.

Підстановка значень  $R$ ,  $F$  і  $T = 298 \text{ К}$  та перехід від натурального логарифма до десяткового спрощує рівняння Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин власної солі, концентрація відновленої форми залишається сталою ( $[Me^0] = \text{const}$ ), тому рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \lg[Me^{m+}].$$

А для водневого електрода, якому відповідає рівновага  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2^0$ , рівняння Нернста можна записати так:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}.$$

Зважаючи на те, що  $\varepsilon_{2H^+/H_2}^0 = 0$ ,  $[H_2] = \text{const}$  і  $-\lg[H^+] = \text{pH}$ , маємо:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg[H^+] = -0,059 \text{pH}.$$

Останнє рівняння доводить, що значення водневого електродного потенціалу залежить від реакції середовища.

Розглянемо граничні випадки:

- *сильнокисле середовище*,  $[H^+] = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH} = -\lg 1 = 0$ , тоді:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = 0;$$

- *нейтральне середовище*,  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$ , тоді:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{В};$$

- *сильнолужне середовище*,  $[H^+] = 10^{-14}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH} = -\lg 10^{-14} = 14$ , тоді:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826 \text{В}.$$

#### 1.1.4 Електрохімічний ряд напруг металів

Мірою електрохімічної активності металу є енергія, яку необхідно витратити для роботи по перетворенню металу із твердого кристалічного стану в стан гідратованих йонів у розчині. Ця енергія визначається сумою трьох складових:

- **енергія атомізації**, яка поглинається при переведенні металу із кристалічного стану в ізольовані атоми і залежить від міцності кристалічної решітки;

- **енергія йонізації**, що витрачається на відривання валентних електронів від вільних атомів металу і зумовлюється його положенням у періодичній системі елементів;

- **енергія сольватації**, яка виділяється при сольватації йонів металу і визначається електронною структурою, радіусом та зарядом йона, а також природою розчинника.

Загальна енергія перетворення металу з кристалічного стану в гідратовані йони у розчині залежить від співвідношення окремих складових. Чим менше значення має ця енергія, тим від'ємнішим є стандартний електродний потенціал (табл. 1) і відповідно тим активнішим виявляє себе метал у електрохімічних процесах.

*Послідовність розміщення металів у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, якому відповідає зменшення електрохімічної активності металів, називається **електрохімічний ряд напруг металів**:*



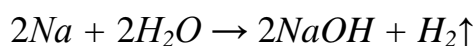
З огляду на зміст електрохімічної активності зрозуміло, чому взаємне розміщення металів у ряді напруг не завжди узгоджується з їх положенням у періодичній системі. Наприклад, справедливо було б очікувати, що згідно з розміщенням у періодичній системі калій *K* виявлятиме більшу хімічну активність, ніж літій *Li*, а купрум (мідь) *Cu* і цинк *Zn* повинні мати подібні властивості. Однак в електрохімічному ряді напруг літій стоїть перед калієм, а цинк – перед міддю. Причина цього протиріччя пояснюється так: незважаючи на те, що енергія атомізації та енергія йонізації літію більші, ніж відповідні величини для калію, менший за розміром йон  $Li^+$  створює навколо себе сильніше електричне поле, тому і гідратується з виділенням більшої енергії. Внаслідок цього загальна енергія перетворення літію з кристалічного стану в гідратовані йони виявляється меншою, а стандартний електродний потенціал – від'ємнішим, ніж у калію.

Купрум (мідь) і цинк не дуже відрізняються за значеннями як енергії йонізації, так і енергії гідратації. Однак завдяки міцнішій кристалічній ґратці мідь потребує вищої енергії атомізації, тому і загальна енергія перетворення міді з кристалічного стану в гідратовані йони у розчині буде набагато більшою, а її стандартний електродний потенціал – додатнішим, ніж у цинку.



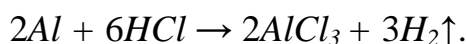
На відміну від періодичної системи елементів ряд напруг не дає всебічної характеристики властивостей металів, а визначає лише окисно-відновну здатність системи «метал – йон металу» за стандартних умов. Однак з аналізу електрохімічного ряду напруг металів випливає декілька важливих висновків.

1. Метали, стандартні електродні потенціали яких нижчі, ніж водневий електродний потенціал у нейтральному середовищі,  $\varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,059pH = -0,413V$  термодинамічно здатні витіснити водень із води, наприклад:



Але ті активні метали ( $\varepsilon^0 < -0,413 V$ ), що розміщуються у ряді напруг після *Mg*, за звичайних умов з  $H_2O$  не взаємодіють, тому що покриті нерозчинними у воді оксидними плівками.

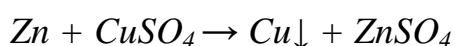
2. Метали, які розміщені у ряді напруг до  $H_2$ , витісняють водень з кислот-неокисників (*HCl*,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ , розведена  $H_2SO_4$  тощо), наприклад:



взаємодія алюмінію з хлоридною кислотою *HCl* при кімнатній температурі.

3. Для металів, що розміщуються у ряді напруг після *Mg*, характерна закономірність: більш активний метал витісняє менш активний із розчину його солі (рис. 7).

Або для загального випадку: метал, що розміщується ближче до початку ряду напруг, витісняє інший метал, що знаходиться правіше, з розчину його солі, наприклад:



А метали у ряді напруг до *Mg* настільки активні, що у водних розчинах солей взаємодіють не з сіллю, а з водою.

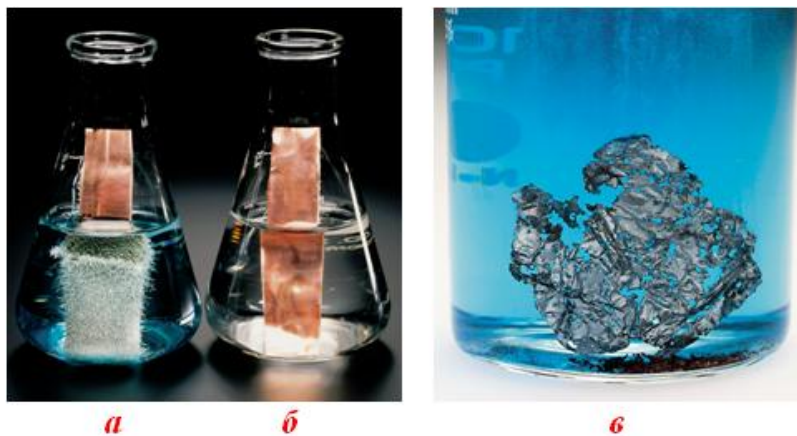
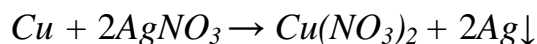


Рис. 7 – Взаємодія металу з сіллю іншого металу в розчині:

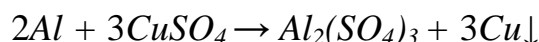
а) витіснення активнішою порівняно з сріблом міддю катіонів  $Ag^+$  з розчину солі  $AgNO_3$  внаслідок реакції:



при цьому срібло осаджується на мідній пластинці;

б) при занурюванні мідної пластинки у розчин солі більш активного металу ( $ZnSO_4$ ) реакція не відбувається;

в) витіснення активним алюмінієм катіонів  $Cu^{2+}$  з розчину солі внаслідок реакції:



чиста мідь осідає на дні посудині.

4. Під час реакції у розчинах електролітів *відновні властивості металів зменшуються від початку ряду напруг, а окисні властивості катіонів металів, навпаки, – від кінця ряду напруг*. Так, метали  $Li$ ,  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Zn$  виявляють сильні відновні властивості і легко окиснюються, а катіони  $Pt^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  є сильними окисниками, які швидко відновлюються до вільних металів.

### 1.1.5 Хімічні джерела електричного струму

Для перетворення хімічної енергії в електричну та виникнення електричного струму необхідно, щоб виконувалися такі умови:

- просторове розділення процесів окиснення та відновлення;
- помітна різниця між значеннями електродних потенціалів відновника і окисника;
- наявність межі поділу між іонним і електронним провідниками;
- замкнений ланцюг.

**Хімічне джерело електричного струму (ХДЕС)** – це пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється в електричну.

Основою будь-якого ХДЕС є гальванічна комірка.

**Гальванічна комірка** – це система, складена із двох сполучених між собою електродів (анода і катода), які контактують з йонопровідним матеріалом-електролітом.

Залежно від конструкційних особливостей ХДЕС поділяються на групи:

- *первинні, або власно гальванічні елементи*, що можуть використовуватися лише один раз, оскільки в основі їх роботи лежить необоротна окисно-відновна реакція;

- *акумулятори* – вторинні джерела струму, працездатність яких відновлюється багаторазово за допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного пристрою);



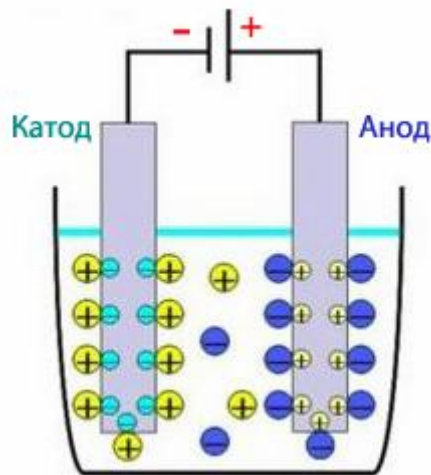
- *паливні елементи (або електрохімічні генератори)* – пристрої, що по суті нагадують гальванічні елементи, але відрізняються від них тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються в них ззовні, а продукти реакції видаляються, що дозволяє їм функціонувати безперервно.

Слід зазначити, що поділ хімічних джерел електричного струму на гальванічні елементи і акумулятори певною мірою є умовним, тому що деякі гальванічні елементи (наприклад, лужні батарейки) здатні піддаватися підзарядці, однак ефективність цього процесу дуже низька.

## 1.2 Гальванічний елемент

*Гальванічний елемент* – хімічне джерело електричного струму, названий на честь Луїджі Гальвані. Принцип дії гальванічного елемента ґрунтується на взаємодії двох металів через електроліт, що приводить до виникнення у замкнутому ланцюгу електричного струму. Отже, гальванічний елемент містить дві пластини з різних металів, сполучених між собою дотяним провідником і занурених у розчин електроліту (рис. 8). Така схема дозволяє просторово розділити напівреакції окиснення і відновлення, що відбуваються на поверхні поділу фаз метал-електроліт, на якій утворюється подвійний електричний шар.

**Гальванічний елемент** – це хімічне джерело електричного струму, що складається з однієї гальванічної комірки.



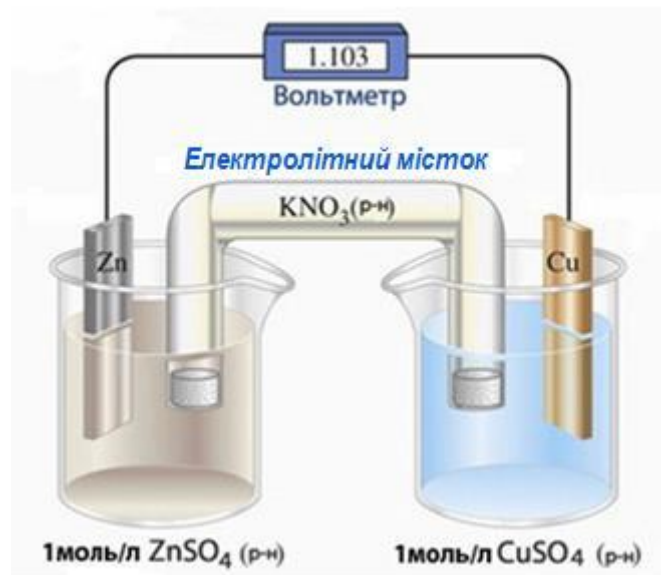
**Рис. 8 – Гальванічний елемент і схема утворення подвійного електричного шару на електродах**

Щоб визначити, який електрод у гальванічному елементі відіграє роль анода, а який – катода, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

*Окисно-відновна реакція самочинно перебігає у тому напрямку, при якому електрохімічна система з більшим значенням електродного потенціалу є окисником.*

Отже, **катодом** (окисником) є електрод, виготовлений з **менш активного металу**, електродний потенціал якого має **більш додатне значення**, – саме тому *катод у схемах гальванічних елементів позначається знаком плюс*. І навпаки, **анодом** (відновником) є електрод, виготовлений з **більш активного металу**, у якого електродний потенціал має **більш від'ємне значення**, тому *анод позначається знаком мінус*.

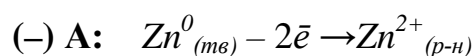
Для прикладу розглянемо **гальванічний елемент Якобі-Даніеля** (рис. 9), який складається з цинкової та мідної пластин, занурених у розчини відповідно  $ZnSO_4$  і  $CuSO_4$  концентрацій 1 моль/дм<sup>3</sup>. Для запобігання перемішуванню розчини розділені напівпроникною поруватою перегородкою, крізь яку можуть проходити йони, але не проникають молекули розчинника ( $H_2O$ ). Часто замість мембрани застосовується електролітний (сольовий) місток, через який йони можуть переміщуватися з одного електроліту в інший.



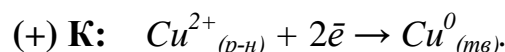
**Рис. 9 – Гальванічний елемент Якобі-Даніеля**

Якщо ланцюг замкнути, то завдяки різниці потенціалів ( $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$  В,  $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$  В) частина електронів переходить з більш активного цинку на менш активну мідь. Це спричиняє порушення подвійного електричного шару одночасно і на цинковому аноді (його потенціал підвищується), і на мідному катоді (потенціал зменшується).

Однак обидві електрохімічні системи  $Zn^{2+}/Zn$  і  $Cu^{2+}/Cu$  знов прагнуть до стану рівноваги, який досягається за рахунок окиснення атомів цинку на аноді:



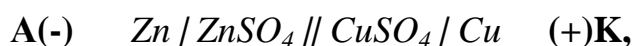
і відновлення йонів купрум(II) із розчину на катоді:



Внаслідок перебігу обох напівреакцій зберігається різниця потенціалів між електродами і виникає постійний електричний струм – *направлений рух електронів у зовнішньому ланцюгу від анода до катода*.

Атоми цинку з поверхні електрода внаслідок окиснення перетворюються на йони і, гідратуючись, переходять у прианодний розчин, який повинен заряджатися позитивно. З іншого боку, катіони  $Cu^{2+}$ , що містяться у прикатодному розчині, переміщуються до катода і відновлюються на ньому, тому за рахунок надлишкової, некомпенсованої кількості йонів  $SO_4^{2-}$  цей розчин має заряджатися негативно. Однак насправді цього не відбувається, оскільки електронейтральність розчинів забезпечується переходом йонів  $SO_4^{2-}$  крізь сольовий місток (чи крізь пору вату перегородку-мембрану) з прикатодного простору в прианодний, тобто у напрямку, протилежному рухові катіонів  $Zn^{2+}$  і  $Cu^{2+}$ .

**Схема гальванічного елемента** Якобі-Даніеля зображується за допомогою умовного запису:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і електролітом, а двома – між розчинами солей. За необхідності на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів, особливо якщо  $C_{(електроліту)} \neq 1 \text{ моль/дм}^3$ .

Електричний струм, що проходить по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента, може виконувати роботу, яка набуває максимального значення при оборотному перебігу процесу. Для одного моля речовини максимальна корисна робота  $A_{\max}$  залежить від електрорушійної сили (ЕРС):

$$A_{\max} = z \cdot F \cdot E$$

де  $E$  – **електрорушійна сила гальванічного елемента**, тобто максимальне значення напруги гальванічного елемента, яке відповідає оборотному перебігу реакції,

$z$  – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті окиснення-відновлення,

$F$  – стала Фарадея.

З іншого боку, за умов сталих температури і тиску максимальна корисна робота дорівнює взятій з протилежним знаком енергії Гіббса ( $A_{\max} = -\Delta G$ ), тому:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

Якщо концентрації (точніше, активності) всіх речовин, що беруть участь в електрохімічному процесі, дорівнюють  $1 \text{ моль/дм}^3$ , то за

стандартних умов ЕРС елемента називається *стандартною електрорушійною силою*. Тоді останнє рівняння набуває вигляду:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0$$

Зважаючи на те, що стандартна енергія Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги співвідношенням:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

і зіставляючи рівняння, отримаємо зв'язок між стандартною ЕРС гальванічного елемента і константою рівноваги електрохімічного процесу:

$$-z \cdot F \cdot E^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

звідки можна знайти стандартну електрорушійну силу:

$$E^0 = \frac{R \cdot T \cdot \ln K_p}{z \cdot F}.$$

**Електрорушійна сила гальванічного елемента завжди додатна**, її можна розрахувати за формулою:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A > 0$$

де  $\varepsilon_K$  і  $\varepsilon_A$  ( $\varphi_K$  і  $\varphi_A$ ) – електродні потенціали катода і анода відповідно.

Якщо гальванічний елемент працює у стандартних умовах ( $P = 10^5$  Па,  $T = 298$  К,  $C_{\text{електроліта}} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>), то його електрорушійна сила називається *стандартною ЕРС*:

$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0.$$

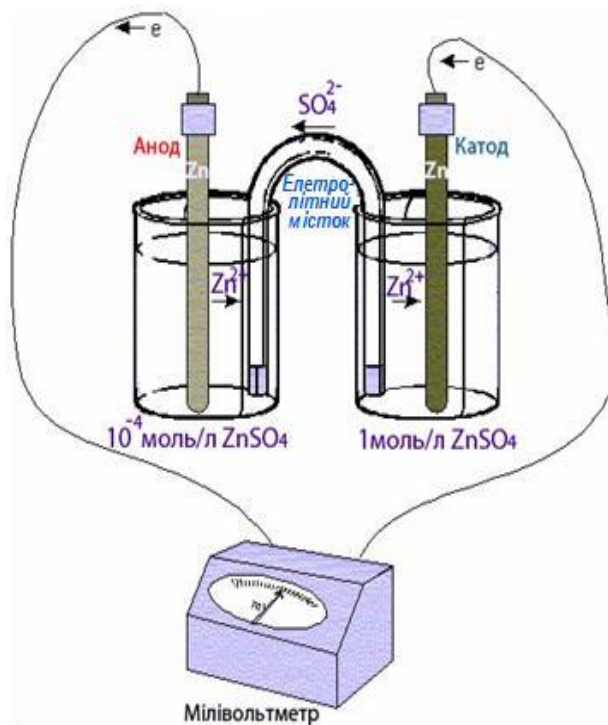
Величина ЕРС гальванічного елемента залежить як від матеріалу електродів, так і від природи електроліту.

З рівняння Нернста, перетвореного для розрахунків величини електродного потенціалу металу ( $\varepsilon^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln[Me^{z+}]$ ), випливає, що потенціал металевого електрода залежить від концентрації йонів  $[Me^{z+}]$  у розчині електроліту. Отже, і ЕРС гальванічного елемента теж залежить від концентрації. На цьому базується дія *концентраційних гальванічних елементів*.

*Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчини солі цього металу різних концентрацій, називається **концентраційний гальванічний елемент**.*

У концентраційному гальванічному елементі (рис. 10) роль анода відіграє електрод, занурений у більш розведений розчин, а катода – той, що знаходиться у розчині вищої концентрації. У схемах таких елементів

обов'язково зазначаються концентрації (моль/дм<sup>3</sup>) розчинів солей, наприклад:



**Рис. 10 – Концентраційний гальванічний елемент**

**А (-) Zn/ZnSO<sub>4</sub>(10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>)/ZnSO<sub>4</sub>(1 моль/дм<sup>3</sup>)/Zn (+) К.**

Виведемо формулу для обчислення ЕРС концентраційного гальванічного елемента з урахуванням **рівняння Нернста**:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \left( \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg[Me^{m+}]_{катод} \right) - \left( \varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \cdot \lg[Me^{m+}]_{анод} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[Me^{m+}]_{катод}}{[Me^{m+}]_{анод}}.$$

### 1.2.2 Акумулятори

**Акумулятор** (від лат. *Assimulatio* – накопичення) – пристрій для накопичення енергії за рахунок оборотного хімічного процесу з метою подальшого використання.

**Акумулятор** – це прилад тривалого багаторазового використання, в якому під дією зовнішнього джерела струму накопичується хімічна енергія, здатна перетворюватися в електричну.

Процес перетворення хімічної енергії в електричну при роботі акумулятора називається **розрядка акумулятора**; при цьому акумулятор поводить себе як гальванічний елемент.

**Зарядка акумулятора** – це накопичування хімічної енергії при пропусканні через систему зовнішнього електричного струму.

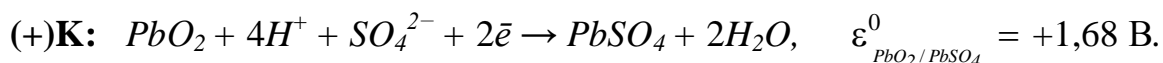
У процесі зарядки акумулятор працює як електролізер, а реагенти у ньому піддаються регенерації. Здатність до регенерації забезпечується підбором таких речовин, які в окисненій та відновленій формах фактично не розчиняються в електроліті, завдяки чому продукти регенерації осаджуються на тих електродах, на яких вони утворилися. Тому в акумуляторі продукти реакції не змішуються і цілісність електродів не порушується.

Найбільше практичне значення одержали *свинцеві акумулятори*, які іноді називають *кислотними* оскільки в них використовується сульфатна кислота.

При роботі, тобто під час *розрядки* цього типу акумуляторів роль анода виконує негативно заряджений електрод із свинцевих перфорованих пластин, заповнених губчастим свинцем, а катода – позитивно заряджений електрод із  $PbO_2$ . Схема гальванічного елемента, що утворюються при роботі акумулятора:



Коли відбувається *розрядка*, на аноді проходить окиснення, а на катоді – відновлення:



Як видно з рівняння розрядки, і анод, і катод покриваються плівкою плюмбум(II) сульфату, при цьому витрачається сульфатна кислота і одночасно утворюється вода (що приводить до зменшенню густини розчину електроліту).

Електрорушійна сила акумулятора, як і будь-якої електрохімічної системи, визначається різницею між потенціалами катода і анода:

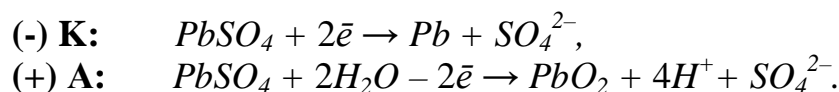
$$E^0 = \varepsilon_{PbO_2/PbSO_4}^0 - \varepsilon_{PbSO_4/Pb}^0,$$

де  $E^0$  – стандартна ЕРС, що дорівнює:

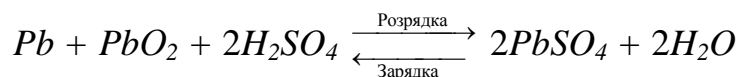
$$E^0 = \varepsilon_{PbO_2/PbSO_4}^0 - \varepsilon_{PbSO_4/Pb}^0 = 1,68 - (-0,36) = 2,02 \text{ В}$$

Коли напруга на електродах спадає до 1,8 В, акумулятор вважається розрядженим. При його *зарядці* полярність електродів не змінюється, але реакції перебігають у зворотному напрямку: негативний електрод, що при розрядці був анодом, тепер стає катодом, на ньому відбувається реакція

відновлення. І навпаки, позитивний електрод, який був катодом, під час зарядки відіграє роль анода і окиснюється:



Сумарна реакція у свинцево-кислотному акумуляторі:

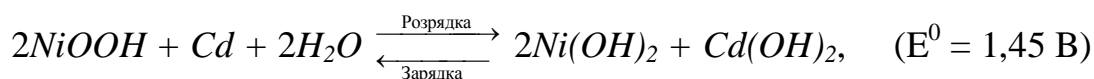


У процесі зарядки акумулятора вода «витрачається» на утворення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тому підвищується густина електроліту. Зростання концентрація сульфатної кислоти приводить до збільшення ЕРС, яка залежить від концентрації (точніше, активності  $a$ ). Здавалось би, можна підвищити ЕРС свинцевого акумулятора, використовуючи більш концентровані розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однак при збільшенні концентрації кислоти знижується її електрична провідність і одночасно покращується розчинність самого свинцю, тому оптимальними вважаються 32-39% розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,24-1,30 \text{ г/см}^3$ ).

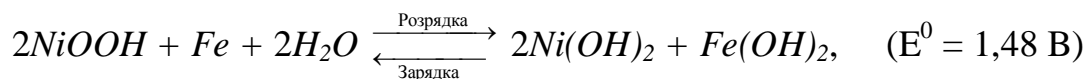
Під час зарядки на акумулятор подається напруга, яка перебільшує ЕРС. У міру перебігу процесу вона поступово зростає, досягаючи значень, достатніх для електролізу води, який супроводжується різким стрибком напруги (до 2,5-2,7 В) і виділенням бульбашок газу ( $\text{H}_2$  на катоді та  $\text{O}_2$  на аноді). Це і свідчить про закінчення зарядки.

У лужних акумуляторах електролітом є розчин  $\text{KOH}$ . Серед них найбільш поширеними є такі типи:

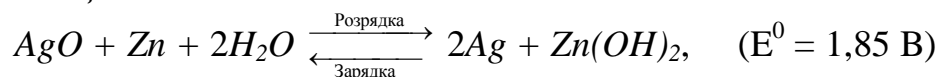
- *нікель-кадмієві*



- *нікель-залізні*



- *срібно-цинкові*



Акумулятори використовуються для живлення автокар, апаратури зв'язку, радіоприймачів, магнітофонів та електронних приладів. До самих поширених належать кислотні (наприклад, автомобільні) та «сухі» (для портативних комп'ютерів, сотових телефонів і т. і.) акумулятори, в яких електроліт або загерметизований, або зв'язаний твердим матеріалом, або перебуває в гелеподібному стані. Серед побутових акумуляторних

елементів найчастіше зустрічаються три типи: нікель-кадмієві, нікель-металгідридні та літій-іонні. Однак останнім часом через велику токсичність кадмію нікель-кадмієві акумулятори стали менше застосовуватися.

### 1.2.3 Паливні елементи

Паливний елемент являє собою електрохімічний пристрій, деякою мірою подібний до гальванічного елемента, але з тією різницею, що речовини для електрохімічної реакції подаються в нього ззовні. Тому електрична енергія в паливних елементах виробляється протягом тривалого часу – на відміну від обмеженої кількості енергії в гальванічному елементі чи акумуляторі. Ще однією відмінністю від одноразових гальванічних елементів (в яких електричний струм зникає разом з припиненням електрохімічної реакції) є велика працездатність паливного елемента, яка теоретично може зберігатися як завгодно довго – до тих пір, поки в нього подаються реагенти і відводяться продукти реакції.

**Паливні елементи** – це гальванічні елементи, в яких електрична енергія утворюється за рахунок хімічної енергії відновника (палива) і окисника, що безперервно і окремо надходять на електроди ззовні.

Найчастіше відновником на негативному електроді буває водень або гідразин  $N_2H_4$ , а окисником на позитивному електроді – кисень чи повітря. Для прикладу розглянемо роботу киснево-водневого паливного елемента з лужним електролітом (рис. 11), схема якого має вигляд [1]:



де  $Me$  – металічний провідник першого роду, який відіграє роль каталізатора електродного процесу і відводить струм.

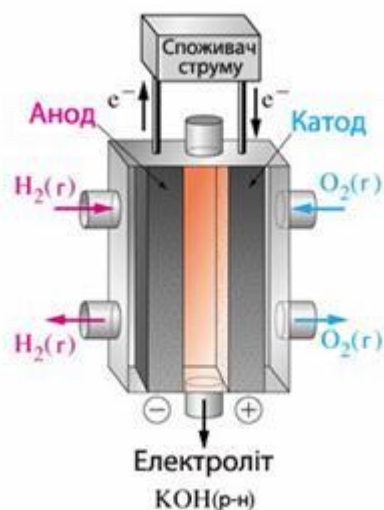
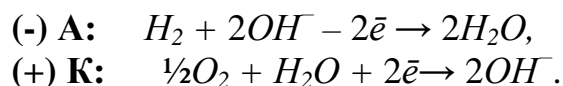


Рис. 11 – Киснево-водневий паливний елемент



Зазвичай застосовують дрібнопоруваті нікелеві електроди з напиленими каталізаторами (*Pt* і *Pd* – на тому, через який дифундує  $H_2$ , та *Al* і *Co* – на тому, через який дифундує  $O_2$ ). Електродні процеси у киснево-водневому паливному елементі протікають згідно з рівняннями:



При складанні анодної та катодної напівреакцій одержуємо сумарне рівняння процесу, що відбувається у киснево-водневому паливному елементі:



У зовнішньому ланцюгу електрони переміщуються, як і у будь-якому гальванічному елементі, від анода до катода, а у розчині, навпаки, переносники зарядів (гідроксильні йони  $OH^-$ ) рухаються від катода до анода. Внаслідок перебігу хімічної реакції у ланцюгу генерується постійний струм, а хімічна енергія перетворюється безпосередньо в електричну. Оскільки енергія Гіббса утворення води дорівнює  $-237$  кДж/моль, можна розрахувати стандартну ЕРС киснево-водневого паливного елемента:

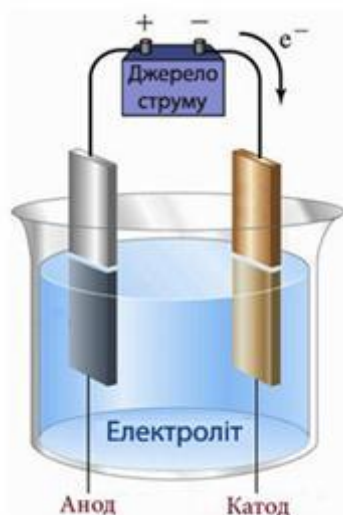
$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} = -\frac{-237}{2 \cdot 96500} = 1,23 \text{ В.}$$

### 1.3 Електроліз

Якщо електроди, що занурені в розчин електроліту, сполучити з джерелом постійного електричного струму, то в одержаному пристрої, який називається *електролізером* (рис. 12), рух йонів набуває напрямленості: катіони переміщуються до катода (негативно зарядженого електрода) і відновлюються на ньому, а аніони – до анода (позитивно зарядженого електрода) і окиснюються там.

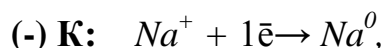
**Електроліз** – це сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються у розчинах чи розплавах електролітів при пропусканні через них постійного електричного струму.

Електроліз, по суті, є процесом, зворотним роботі гальванічного елемента, напрямок якого змінюється під дією зовнішнього електричного струму. Як і в гальванічних елементах, під час електролізу *на катоді проходить процес відновлення, а на аноді – окиснення*, однак розподілення знаків заряду на електродах протилежне тому, що спостерігається у гальванічному елементі, тобто *катод заряджений негативно, а анод – позитивно*.

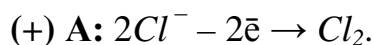


**Рис. 12 – Загальна схема електролізера**

Як приклад розглянемо електроліз розплаву натрій хлориду. Під дією електричного поля катіони натрію  $Na^+$  рухаються до катода і приєднують електрони із зовнішнього ланцюга:



а аніони хлору  $Cl^-$  переміщуються до позитивно зарядженого анода і віддають надлишкові електрони:



Сумарне рівняння електролізу розплаву натрій хлориду можна записати так:



Зовсім інша картина спостерігається, якщо замість розплаву натрій хлориду помістити в електролізер водний розчин, що містить не тільки розчинену речовину  $NaCl$ , але й молекули  $H_2O$ . Очевидно, що наявність води в системі радикально змінює схему електролізу і зумовлює виникнення певних особливостей у перебігу електрохімічного процесу. На відміну від електролізу розплаву  $NaCl$ , продуктами якого є чистий металевий натрій і вільний хлор, при електролізі водного розчину на аноді теж утворюється  $Cl_2$ , однак на катоді замість  $Na$  виділяється газ  $H_2$ , при цьому з прикатодного простору відводиться луг  $NaOH$  (з домішками  $NaCl$ , який не прореагував).

### 1.3.1 Електродні процеси при електролізі водних розчинів електролітів

Під час електролізу водних розчинів електролітів на електродах поряд з йонами електролітів можуть розряджатися молекули води та йони  $H^+$  і  $OH^-$ , що утворюються внаслідок дисоціації  $H_2O$  під дією електричного струму. Характер електролітичних процесів значною мірою залежить насамперед від співвідношення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

*Серед кількох імовірних електродних процесів при електролізі відбувається той, що потребує витрати найменшої роботи і зумовлюється мінімальною енергією. Тому на катоді у першу чергу відновлюється окиснена форма системи з більшим значенням електродного потенціалу, а на аноді окиснюється відновлена форма системи з меншим електродним потенціалом.*

**Катодні процеси при електролізі** водних розчинів електролітів підпорядковуються певним *правилам розрядки*.

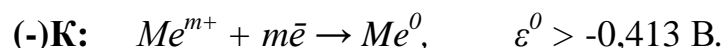
**1.** За наявності у розчині катіонів металів, що стоять на початку ряду напруг і мають значення електродних потенціалів набагато менші, ніж значення водневого електрода в нейтральному середовищі при  $pH = 7$  ( $\varepsilon < -0,413$  В), на катоді виділяється тільки водень внаслідок відновлення води (із нейтральних або лужних розчинів):



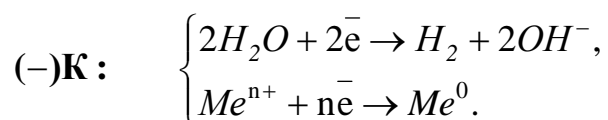
або йонів гідрогену (із кислого середовища):



**2.** Якщо катіон електроліту має більш додатний електродний потенціал, ніж  $-0,413$  В (приблизно від  $Sn$  до  $Au$  в електрохімічному ряді напруг металів), то на катоді розряджаються тільки катіони металу:



**3.** Якщо потенціал металу близький до величини  $-0,413$  В (метали середньої частини ряду напруг, від  $Al$ ,  $Ti$  до  $\sim Ni$ ), то на катоді можуть одночасно відновлюватися і молекули води, і катіони металу:



Пріоритетний напрямок процесу в цьому випадку залежить від умов проведення електролізу: густини струму (відношення сили струму до робочої поверхні електрода), температури, складу розчину, концентрації

електроліту, реакції середовища тощо. Так, у кислих розчинах найчастіше відбувається виділення водню, а у нейтральних і лужних розчинах – переважно відновлення катіонів металів з розчину.

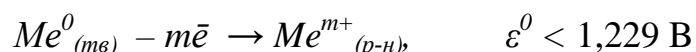
За наявності в електроліті кількох видів катіонів у першу чергу відновлюються ті, що мають більш додатне значення електродного потенціалу.

**Анодні процеси при електролізі** водних розчинів електролітів визначаються у першу чергу матеріалом анода і природою аніона.

**1. Залежно від хімічного складу матеріалу** аноди поділяють на дві групи:

- **інертні, нерозчинні аноди** (графіт, *Au*, *Pt*, *Ir*, *Ta*), які не піддаються окисненню під час електролізу. *Інертні аноди* не беруть участі в електрохімічних процесах завдяки хімічній стійкості щодо розчину електроліту та продуктів електролізу, тому їх найчастіше використовують для електролізу солей тих металів, що розміщуються від початку ряду напруг до *Al* включно;

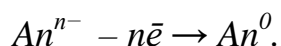
- **активні, розчинні аноди**, що окиснюються у ході електролізу. У випадку *розчинних анодів* спостерігається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менший, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електроду (+1,229 В), наприклад: *Cu*, *Ag*, *Ni*, *Sn*, *Zn*. При електролізі з розчинним анодом матеріал аноду розчиняється внаслідок окиснення



і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода, а потім відновлюються та осідають на ньому. Для запобігання забрудненню електроліту сторонніми йонами при електролізі з розчинним анодом використовують розчин з однойменним катіоном, наприклад, для срібного анода застосовують розчин *AgNO<sub>3</sub>*.

**2. Залежно від природи аніона на інертних електродах** при електролізі можуть протікати різні процеси:

- Якщо у розчині присутні аніони безоксигенових кислот (*S<sup>2-</sup>*, *Cl<sup>-</sup>*, *Br<sup>-</sup>*, *I<sup>-</sup>*, за винятком *F<sup>-</sup>*), то відбувається їх окиснення:



- За наявності в електроліті оксигеновмісних аніонів (*SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>*, *PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>*, *NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*, *OH<sup>-</sup>* та ін.) та йонів фтору *F<sup>-</sup>* у кислому та нейтральному середовищах розряджаються молекули води:



а у лужному середовищі – гідроксильні йони:



*Якщо розчин чи розплав електроліту містить декілька видів аніонів, то у першу чергу окиснюються ті, що мають менше значення електродного потенціалу.*

*У випадку розчинних анодів відбувається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менше, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електрода (+1,229 В).*

### 1.3.2 Закони електролізу

Електрохімічні процеси, що відбуваються під час електролізу, кількісно описуються законами Фарадея (1833 р.).

**Перший закон електролізу.**

*Маса речовини, яка виділилась на електроді під час електролізу, прямо пропорційна заряду, що пройшов через електроліт.*

$$m = k \cdot Q$$

де  $m$  – маса речовини (г);

$k$  – електрохімічний еквівалент речовини: маса речовини, що виділилась на електроді при проходженні заряду 1 Кл (г/Кл);

$Q$  – заряд (Кл);

$$Q = I \cdot \tau$$

$I$  – сила струму (А);

$\tau$  – час електролізу (с).

Підставивши вираз для  $Q$  ( $Q = I \cdot \tau$ ) в формулу закону, отримаємо:

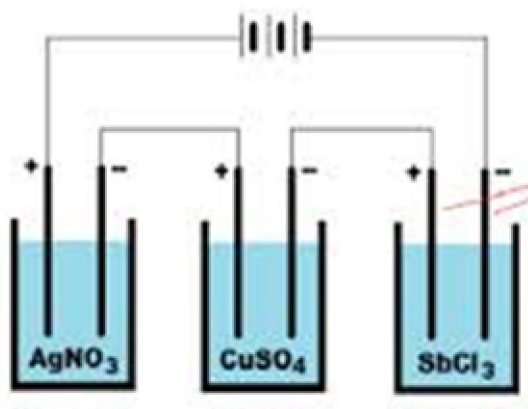
$$m = k \cdot I \cdot \tau$$

Йони, які беруть участь у процесі електролізу мають певну масу. Разом із тим вони переносять через електроліт певний заряд. Тому маса речовини, що виділяється на електроді, та заряд, який проходить через електролізер, прямо пропорційні числу йонів, які відновлюються на катоді, або окиснюються на аноді. Як відомо масу речовини можна обчислити за формулою:

$$m = M \cdot \eta,$$

де  $M$  – молярна маса речовини (г/моль),  $\eta$  – кількість речовини (моль).

Кількість речовини йонів, які розряджаються на електроді залежить від заряду, що пройшов крізь електролізер, та від заряду самих йонів. Розглянемо, що буде відбуватися при електролізі різних солей, наприклад, аргентум(I) нітрату, купрум(II) сульфату і стибій(II) хлориду, які знаходяться в електролізерах сполучених послідовно.



**Рис. 13 – Сполучені електролізери**

За таких умов, через всі електролізери проходить однаковий заряд, а кількість речовин катіонів будуть обернено пропорційні їх зарядам:

$$\eta(\text{Ag}^+) : \eta(\text{Cu}^{2+}) : \eta(\text{Sb}^{3+}) = 3 : 2 : 1.$$

Тому для обчислення маси речовини, що виділилась на електроді використовують масу реальної чи умовної частинки, що віддає, або приймає один електрон. Така частинка називається хімічним еквівалентом. У такому випадку:

$$\eta_{\text{екв.}}(\text{Ag}^+) : \eta_{\text{екв.}}(\text{Cu}^{2+}) : \eta_{\text{екв.}}(\text{Sb}^{3+}) = 1 : 1 : 1.$$

Молярну масу хімічного еквівалента можна обчислити за формулою:

$$M_{\text{екв}} = \frac{M}{n(\bar{e})},$$

де  $n(\bar{e})$  – кількість електронів, що віддає або приймає одна частинка.

Об'єднавши ці закони виведемо формулу для обчислення маси речовини, що утворилась на електроді:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n(\bar{e}) \cdot F}.$$

Об'єм газу, що виділився на електроді можна обчислити за формулою:

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot \tau}{n(\bar{e}) \cdot F},$$

де  $V_m$  – молярний об'єм газу, який за н.у. дорівнює 22,4 дм<sup>3</sup>/моль.

### Другий закон Фарадея.

При однаковому електричному заряді, що пройшов через електроліт маси речовин, які виділяються під час електролізу, пропорційні відношенню молярних мас їх хімічних еквівалентів.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{екв.1}}{M_{екв.2}}.$$

Для нашого випадку:

$$m(\text{Ag}^+) : m(\text{Cu}^{2+}) : m(\text{Sb}^{3+}) = M_{екв}(\text{Ag}^+) : M_{екв}(\text{Cu}^{2+}) : M_{екв}(\text{Sb}^{3+}).$$

Кількість речовини еквівалентів, можна визначити за величиною заряду, що пройшов через електроліт за формулою:

$$\eta_{екв.} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F},$$

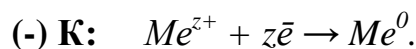
де  $F$  – число Фарадея, заряд, що потрібен для виділення 1 моль еквівалентів речовини (кл/моль).

Постійна Фарадея ( $F = 96500$  Кл/моль) дорівнює електричному заряду електронів кількістю 1 моль.

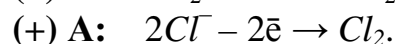
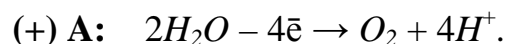
### 1.3.3 Застосування електролізу

Електроліз є основою багатьох виробничих процесів, широко розповсюджених майже в усіх галузях сучасної промисловості. Розглянемо найважливіші з них.

**1. Добування хімічно чистих речовин.** Електролізом розчинів солей одержують метали *Cu, Zn, Cd, Ni* та ін. При цьому на катоді відбувається відновлення катіонів металів із розчинів, отриманих при фізичній та хімічній переробці природних руд згідно із загальною схемою:

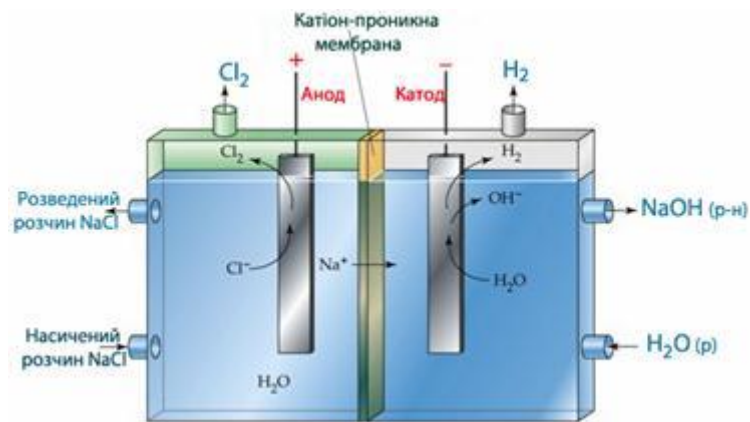
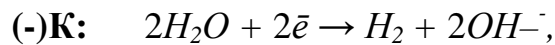
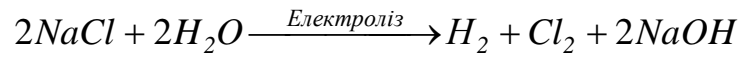


На аноді, як правило, виділяється кисень (якщо сировиною є сульфатні руди) або – рідше – хлор, якщо електролізу піддають хлориди металів:



Електролізом розплавів сполук одержують *Al, Mg, Na, Li, Ca, Be*, а також тугоплавкі метали (*W, Mo, Ta, Ti, Zr, V, Nb*) та сплави.

До найбільш багатотоннажних електролітичних виробництв належить електроліз водного розчину *NaCl* (рис. 14), при якому одержують  $H_2$  на катоді,  $Cl_2$  на аноді та розчин *NaOH* в електролізері за схемою:

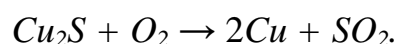


**Рис. 14 – Схема електролізу водного розчину натрій хлориду NaCl**

Крім цих речовин, методом електролізу виробляють  $\text{F}_2$  із розплаву  $\text{NaF}$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  із води (за наявності  $\text{NaOH}$ ),  $\text{MnO}_2$  із розчину  $\text{MnSO}_4$ , а також велику кількість окисників ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}$ ) і деякі органічні сполуки, наприклад, анілін із нітробензену.

**2. Рафінування (очищення) металів** застосовується для одержання високочистих  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ . З цією метою пластину із забрудненого металу підключають анодно до джерела постійного електричного струму і поміщають в електролізер, який містить розчин солі цього металу та деякі технологічно необхідні компоненти. За катод використовують тонкий стрижень із попередньо обчищеного металу. Під час пропускання електричного струму відбувається розчинення анода. Метал окиснюється і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода і розряджаються на ньому, утворюючи компактний осад чистого металу. Домішки, що містились у забрудненому металі, частково випадають зі стрижня у вигляді шламу (якщо їх потенціал має більш додатне значення порівняно з основним металом), а частково розчиняються (якщо їх потенціал має більш від'ємне значення, ніж основний метал) і переходять у електроліт, звідки їх періодично вилучають спеціальними методами.

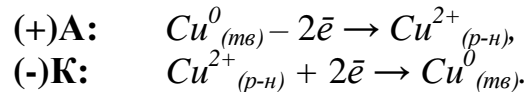
Найчастіше електролітичному рафінуванню піддають мідь. Спочатку її одержують хімічним шляхом при обпалюванні купрум(I) сульфідом  $\text{Cu}_2\text{S}$ :



Така мідь називається губчастою, її чистота не перебільшує 99% і містить домішки  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ . Деякі домішки помітно знижують електропровідність металевій міді. Тому губчасту мідь поміщають в електролізер і сполучають анодно з джерелом постійного електричного



струму (рис. 15а), а тонкі листи попередньо очищеної міді відіграють роль катода. Електролітом є водний розчин, що містить суміш  $H_2SO_4$  і  $CuSO_4$ . При пропусканні електричного струму мідний анод розчиняється, а чиста мідь осаджується на катоді:



Деякі домішки ( $Zn$  і  $Fe$ ), що окиснюються легше, ніж  $Cu$ , разом з міддю розчиняються на аноді (рис. 15б). Оскільки вони відновлюються важче, ніж  $Cu$ , то регулюючи напруження струму в ланцюгу можна уникнути їх осадження на катоді. Інші домішки ( $Ag$  і  $Au$ ), що окиснюються важче, ніж  $Cu$ , не розчиняються, але у міру розчинення анода вони скупчуються на дні електролізера у вигляді анодного мулу, який періодично вилучають звідти. Анодний мул є джерелом добування золота і срібла. Електролітична мідь містить до 99,95%  $Cu$ .



**Рис. 15 – Електролітичне рафінування міді:**  
а) виробничий процес рафінування; б) схема процесу

Електролітичне рафінування дозволяє одержувати метали з дуже низьким вмістом домішок (0,02-0,005%). При утилізації анодного шламу добувають  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Se$ ,  $Te$ , а з рідкого електроліту –  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Zn$  та інші активні метали. Це значною мірою виправдовує великі витрати електроенергії на процес рафінування.

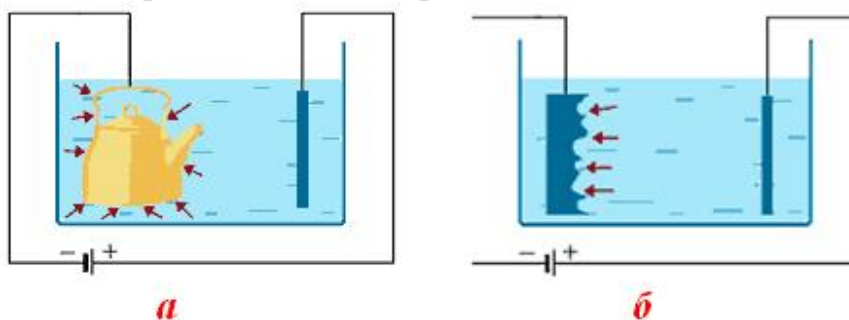
**3. Гальваностегія** – це електролітичний процес покриття одного металу іншим, більш стійким у механічному і хімічному відношенні. Гальванічними називають одержані за допомогою електролізу металеві покриття товщиною 1-100 мкм на поверхні певного виробу чи деталі. Для цього придатні усі метали, які відповідно до правил розрядки здатні виділятися на катоді.

Покриття наносять при електролізі (рис. 16) розчинів солей з використанням розчинного анода (нікелювання, кадміювання, цинкування, лудження оловом, сріблення) чи з використанням інертного анода (золочення, хромування). До золочення чи сріблення звичайно звертаються для покращення зовнішнього вигляду металевих виробів, а до нанесення металів, що виявляють стійкість до дії окисників (хром, нікель) – при необхідності зберігання металу від окиснення і надання йому додаткової міцності. Виріб, на який наноситься гальванічне покриття, завжди є катодом. Його попередньо очищують, полірують, знежирюють і занурюють в електролізер у якості катода. Електролітом беруть розчин солі того металу, яким здійснюється покриття, а анодом – пластину з того ж металу. Для досягнення більш рівномірної покривної плівки виріб поміщають між двома анодними пластинами.

Гальванічні покриття мають різні призначення: захист від корозії (покриття із  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Sn$ ); захисно-декоративні функції ( $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Au$ ,  $Ag$ ); підвищення електричної провідності ( $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ); збільшення стійкості до зношення ( $Cr$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ); одержання магнітних плівок (сплави  $Ni-Co$ ,  $Ni-Fe$ ); покращення відбивальних властивостей поверхні ( $Ag$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Cr$ ); зменшення коефіцієнта тертя ( $Pb$ ,  $Cr$ ,  $Sr$ ,  $Ir$ ); покращення здатності до паяння ( $Sn$ ,  $Pb$ ).

**4. Гальванопластика** – це процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь методом катодного електроосадження. За допомогою гальванопластики виготовляють копії монет, медалей, барельєфів, матриць для пресування різних виробів (грампластинок, ювелірних прикрас, скульптур, гравюр) і тиснення шкіри та паперу, а також відбитки радіотехнічних схем, друкарські кліше та інші предмети складної конфігурації.

Спосіб відрізняється виключно високою точністю відтворювання рельєфу виробу. Для одержання копій спочатку роблять зліпки деталі з пластичного матеріалу (наприклад, з воску), покривають зліпок графітовим пилом для надання йому електропровідності, а потім занурюють в електролізер у якості катода і нарощують на ньому шар металу необхідної товщини. Наприкінці при нагріванні зліпку розтоплюють віск. Як видно, гальванопластика принципово не відрізняється від гальваностегії (рис. 16).

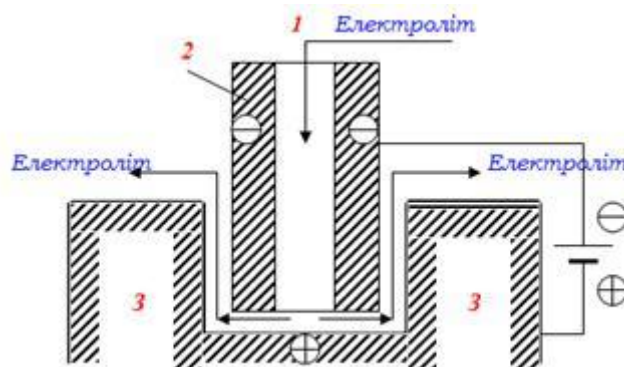


**Рис. 16 – Спрощена схема:** а) гальваностегії; б) гальванопластики

**5. Електрохімічна анодна обробка металів** – електролітичний метод формування виробів складної конфігурації із твердих та тугоплавких металів, які важко піддаються механічній обробці. Метод використовується для оброблення лопатей турбін, штампів, прес-форм, одержання отворів і порожнин, для фрезування, гостріння та шліфування деталей, заточування інструментів.

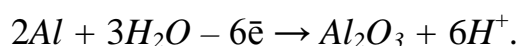
При електрохімічній обробці та ділянка деталі, що підлягає видаленню, відіграє роль анода і розчиняється при проходженні електричного струму (рис. 17). До негативного полюса джерела струму підключають катод, на якому виділяється водень. Між електродами зберігається невеликий зазор, для чого у міру розчинення анода катод автоматично переміщується. Мала відстань між електродами (до 0,1 мм) і використання електроліту з великою електричною провідністю (розчини  $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaOH$ ) забезпечують високу швидкість процесу завдяки великій густині струму

У зазор між електродами через порожнину всередині катода під тиском ( $10^6$  Па) подається електроліт, який проходить по міжелектродному простору і примусово виносить звідти продукти анодного розчинення і газоподібні продукти катодної реакції. Розмір і форма катода (інструмента) зумовлюють одержання виробу бажаної конфігурації.

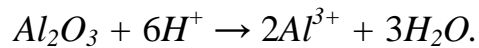


**Рис. 17** – Схема електрохімічної обробки металів: 1 – розчин електроліту; 2 – катод (інструмент); 3 – анод (виріб)

**6. Анодне окиснення (анодування)** найчастіше застосовується для обробки  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ti$  та сплавів на їх основі. У цьому методі деталь відіграє роль анода, а роль катода – свинець чи будь-який метал, що не взаємодіє з електролітом. За електроліт використовують розчин сульфатної, ортофосфатної, хроматної, борної або щавлевої кислот. При анодуванні на катоді виділяється  $H_2$ , а на аноді спостерігається складний процес. На прикладі алюмінію цей процес можна виразити сумарним рівнянням



Поряд з утворенням оксиду відбувається його часткове розчинення у кислоті:



Внаслідок цього плівка набуває поруватості, йони алюмінію проникають через пори і процес нарощування плівки продовжується. Оксидна плівка має дуже цінні якості. Вона тверда, а завдяки малим розмірам пор легко просочується різними речовинами, які можуть підвищувати корозійну стійкість поверхні, стійкість до зношування або електричний опір (до  $10^{14}$  Ом×см).

**7. Хемотроніка** – використання електрохімічних процесів для хімічного перетворення інформації. Точність відтворення електрохімічних законів, зручність вимірювання та перетворення електричних величин дозволяє застосовувати електрохімічні явища для побудови спеціальних приладів – хемотронів. Їх робота базується на виникненні поляризації і змінюванні маси (об'єму) речовини при пропусканні електричного струму через систему електроліт-метал, а також на електрокінетичних явищах, зумовлених змінюванням поверхневого натягу на межі метал-електроліт залежно від величини потенціалу.

Простіший хемотроний прилад (електрохімічна комірка) уявляє собою мініатюрну скляну чи пластмасову ампулу, заповнену розчином електроліту (рис. 18). Як електроліт застосовують водні розчини кислот, солей і основ, до яких додають різні модифікатори (наприклад, органічні розчинники – для розширення діапазону робочих температур до  $-60$  °С). Перспективним є використання твердих електролітів з аномально високою іонною провідністю. Електроди виготовляють з *Pt*, *Ag*, *Al*, *Zn* чи їх сплавів; часто використовують ртутні електроди (*Hg*).



**Рис. 18** – Зовнішній вигляд одного з типів хемотронів

Хемотрони використовують як датчики механічних, акустичних і сейсмічних коливань, оптичних модуляторів, посилювачів, випрямлячів, реле часу, генераторів струму і напруги, запам'ятовуючих та інтегруючих елементів інформаційно-обчислювальних комплексів.

## 1.4 Корозія металів

Корозією зазвичай називають мимовільне руйнування металів у результаті їхньої хімічної й електрохімічної взаємодії із зовнішнім середовищем та перетворення їх у стійкі сполуки (оксиди, гідроксиди, солі).

Власне кажучи, корозія являє собою сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються при контакті металів з агресивним середовищем, що призводить до руйнування металевих виробів. Під агресивним середовищем мають на увазі окисну атмосферу (присутність кисню в атмосфері Землі робить її окисною), особливо в присутності води або розчинів електролітів.

За механізмом процесу розрізняють хімічну та електрохімічну корозію металів. Хімічна корозія являє собою звичайну хімічну реакцію між атомами металів і різних окисників. Прикладами хімічної корозії є високотемпературне окиснення металів киснем, окиснення поверхні алюмінію на повітрі, взаємодія металів із хлором, сіркою, сірководнем  $H_2S$  тощо.

Електрохімічна корозія протікає в розчинах, тобто, в основному, при контакті металів з розчинами електролітів, особливо у тих випадках, коли метали перебувають у контакті з менш активними металами. Швидкість корозії істотно залежить від активності металів, а також від концентрації й природи домішок у воді. У чистій воді метали майже не піддаються корозії, а в контакті з більш активними металами навіть у розчинах електролітів не кородують.

Багато металів, зокрема й Ферум, перебувають у земній корі у вигляді оксидів. Перехід від металу до оксиду – енергетично вигідний процес, інакше кажучи, оксиди більш стійкі сполуки, ніж метали. Для того щоб провести зворотний процес і добути метал з руди, необхідно затратити багато енергії, тому залізо виявляє тенденцію перетворюватися знову в оксид – як кажуть, залізо іржавіє. Іржавіння – це термін для позначення корозії, тобто процесу окиснення металів під дією навколишнього середовища.

Кругообіг металів у природі можна зобразити за допомогою такої схеми:



**Рис. 19 – Кругообіг металів у природі.**

Металеві вироби іржавіють тому, що сталь, з якої вони зроблені, реагує з киснем та водою, котрі містяться в атмосфері. При корозії заліза або сталі утворюються гідратовані форми ферум(III) оксиду різного складу ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ). Оксид проникний для повітря та води й не утворює захисного шару на поверхні металу. Тож корозія металу продовжується й під шаром іржі, що утворилася.

Коли метали контактують із вологим повітрям, вони завжди підлягають корозії, однак на швидкість іржавіння впливає дуже багато факторів. З-поміж них можна назвати такі: наявність домішок у металі; присутність кислот або інших електrolітів у розчинах, що стикаються з поверхнею заліза; кисень, який міститься в цих розчинах.

### **1.4.1 Класифікація видів корозії**

Корозійні процеси відрізняються широким розповсюдженням і різноманітністю умов і середовищ, в яких вони протікають. Тому поки що немає єдиної та всеосяжної класифікації зустрічаються випадків корозії.

За типом агресивних середовищ, в яких протікає процес руйнування, корозія може бути наступних видів:

- газова корозія;
- атмосферна корозія;
- корозія в неелектrolіту;
- корозія в електrolітах;
- підземна корозія;
- біокорозія;
- корозія під впливом блукаючих струмів.

За умовами протікання корозійного процесу розрізняють такі види:

- контактна корозія;
- щілинна корозія;
- корозія при неповному зануренні;
- корозія при повному зануренні;
- корозія при змінному зануренні;
- корозія при терті;
- міжкристалева корозія;
- корозія під напругою.



За характером руйнування:

- суцільна корозія, що охоплює всю поверхню:
  - рівномірна;
  - нерівномірна;
  - виборча;
- локальна (місцева) корозія, що охоплює окремі ділянки:
  - плямами;
  - виразкова;
  - точкова (або піттінг);
  - наскрізна;
  - міжкристалева (яка розшаровується в деформованих заготовках і ножова в зварних з'єднаннях).

### **Корозія неметалічних матеріалів:**

У міру ускладнення умов експлуатації (підвищення температури, механічних напружень, агресивності середовища тощо) неметалеві матеріали схильні до дії середовища. У зв'язку з чим термін «корозія» став застосовуватися і по відношенню до цих матеріалів, наприклад «корозії бетонних і залізобетонних», «корозія пластмас і гум». При цьому мається на увазі їх руйнування і втрата експлуатаційних властивостей внаслідок хімічного або фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Але слід враховувати, що механізми і кінетика процесів для неметалів і металів будуть різними [2].

**Корозія металів:** Іржа, найпоширеніший вид корозії.



*Рис. 20 – Корозія металів*

Для процесу корозії слід застосовувати термін «корозійний процес», а для результату процесу – «корозійне руйнування». Під корозією розуміють що відбувається на поверхні електрохімічне або хімічне руйнування металевого матеріалу. Найбільш часто при корозії метал окислюється з утворенням йонів металу, які при подальших перетвореннях дають різні продукти корозії. Корозія може бути викликана як хімічними, так і електрохімічним процесом. Відповідно, розрізняють хімічну й електрохімічну корозію металів.

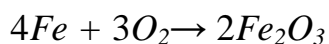
## 1.4.2 Типи корозії

Головна класифікація проводиться за механізмом протікання процесу. Розрізняють два види:

- хімічну корозію;
- електрохімічну корозію.

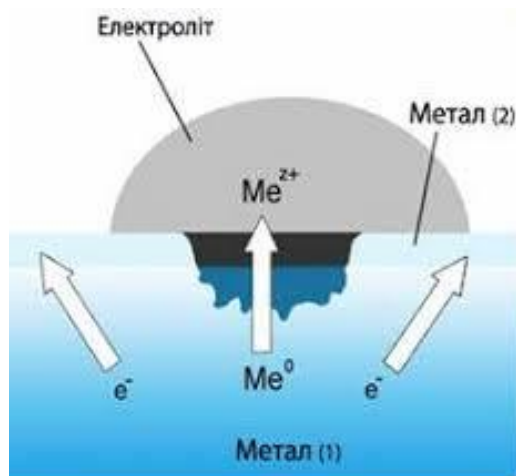
## 1.4.3 Хімічна корозія

*Хімічна корозія* – взаємодія поверхні металу з корозійно-активним середовищем, не супроводжується виникненням електрохімічних процесів на межі фаз. У цьому випадку взаємодії окислення металу і відновлення окисного компонента корозійного середовища протікають в одному акті. Наприклад, при взаємодії матеріалів на основі заліза при високій температурі з киснем:



## 1.4.4 Електрохімічна корозія

При *електрохімічній корозії* (найбільш часта форма корозії) завжди потрібна наявність **електроліту** (конденсат, дощова вода і т. д.), з яким стикаються електроди – або різні елементи структури матеріалу, або два різних дотичних матеріалу які розрізняються окислювально-відновними потенціалами. Якщо у воді розчинені йони солей, кислот, або т. п., електропровідність її підвищується, і швидкість процесу збільшується [2].



*Рис. 21 – Корозійний елемент*

При зіткненні двох металів з різними окислювально-відновними потенціалами і зануренні їх у розчин електроліту, наприклад, дощової води з розчиненим вуглекислим газом  $CO_2$ , утворюється гальванічний елемент, так званий корозійний елемент. Він являє собою не що інше, як замкнуту



гальванічну клітинку. У ній відбувається повільне розчинення металевого матеріалу з більш низьким окислювально-відновним потенціалом(анод), другий метал у парі, як правило, не кородує. Цей вид корозії особливо притаманний металам з високими негативними потенціалами. Так, зовсім невеликої кількості домішки на поверхні металу з великим редокс-потенціалом вже достатньо для виникнення корозійного елемента. Особливо схильні до ризику місця зіткнення металів з різними потенціалами, наприклад, зварювальні шви або заклепки.

Якщо розчиняється електрод корозійностійкий, процес корозії сповільнюється. На цьому заснована, наприклад, захист залізних виробів від корозії шляхом оцинкування – цинк має більш негативний потенціал, ніж залізо, тому в такій парі залізо відновлюється, а цинк повинен кородувати. Однак у зв'язку з утворенням на поверхні цинку оксидної плівки процес корозії сильно сповільнюється.

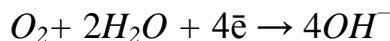
### **Воднева та киснева корозія**

Катодом у корозійному елементі завжди буде середовище.

Якщо відбувається відновлення йонів  $H_3O^+$  або молекул води  $H_2O$ , говорять про водневу корозію або корозію з водневою деполяризацією. Відновлення йонів відбувається за такою схемою:



Якщо водень не виділяється, що часто відбувається в нейтральній або сильно лужному середовищі, відбувається відновлення кисню і тут говорять про кисневу корозію або корозію з кисневою деполяризацією:

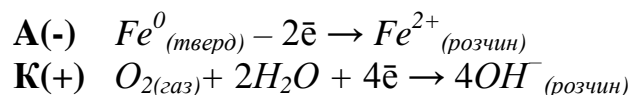


Корозійний елемент може утворюватися не тільки при зіткненні двох різних металів. Корозійний елемент утворюється і у випадку одного металу, якщо, наприклад, структура поверхні неоднорідна.

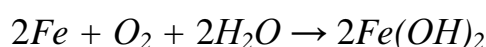
### **Механізм електрохімічної корозії металевої поверхні**

У більшості випадків корозія являє собою електрохімічний процес. На поверхні металу утворюються електрохімічні комірки, в яких різні ділянки діють як області окиснення та області відновлення.

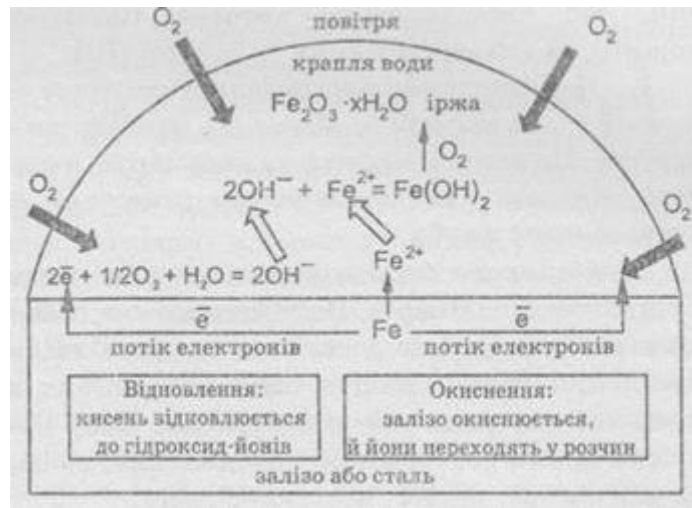
Наведені дві напівреакції окисно-відновного процесу іржавіння:



Сумарне рівняння реакції корозії заліза можна записати так:



Схематично процеси, які відбуваються на поверхні заліза або сталі при контакті з водою, можна подати так:



**Рис. 22 – Процеси на поверхні заліза при контакті з водою**

Концентрація кисню, розчиненого в краплі води, визначає те, які області на поверхні металу є місцем відновлення, а які – місцем окиснення. По краях краплі, де концентрація розчиненого кисню вища, кисень відновлюється до гідроксид-іонів.

Необхідні для відновлення кисню електрони переміщуються із центра краплі, де вони вивільняються при окисненні Феруму й де концентрація розчиненого кисню мала. Йони Феруму переходять у розчин. Вивільнювані електрони по поверхні металу переміщуються до країв краплі. Сказане вище пояснює, чому корозія найбільшою мірою проявляється в центрі краплі води або під шаром фарби: це області, в які надходження кисню обмежене. Тут утворюються так звані «раковини», в яких Ферум переходить у розчин.

Іржа як така виникає в результаті послідовності вторинних процесів у розчині, куди дифундують із поверхні металу йони Феруму та гідроксид-іони. Захисний шар на поверхні не утворюється.

Активність протікання реакції відновлення Оксигену залежить від кислотності середовища, тому в кислому середовищі корозія прискорюється. Будь-які примісні солі, наприклад, натрій хлорид у бризах морської води, сприяють утворенню іржі, оскільки збільшують електропровідність води.

Можливо, проблему корозії ніколи не вдасться розв'язати повністю, і найбільше, на що можна розраховувати, – це уповільнити її, але не зупинити.

### **1.4.5 Методи захисту від корозії**

На сьогодні існує кілька способів запобігання корозії.

Відокремлення металу від агресивного середовища – фарбування, змащування маслами, покриття неактивними металами або емаллю (I),

Приведення поверхні металів у контакт із більш активними металами (II). Використання речовин, що сповільнюють корозію (інгібітори корозії), та сплавів, стійких до корозії (III).

I. Найпростіший спосіб захистити сталь від корозії – це ізолювати метал від атмосферного повітря. Це можна зробити за допомогою масляного, жирового змащування або нанесення захисного шару фарби.

Зараз широко застосовують захисні покриття з органічних полімерів. Покриття можна робити різних кольорів, і це досить гнучке розв'язання проблеми корозії. Навіть побіжний погляд на речі, які оточують нас у побуті, дає масу прикладів такого розв'язання: холодильник, сушарка для посуду, піднос, велосипед тощо.

II. Іноді залізо покривають тонким шаром іншого металу. Деякі виробники виготовляють кузови автомобілів зі сталі з гальванічним цинковим покриттям. При такій обробці утворюється міцно зчеплений з основою шар цинк оксиду, і якщо гальванічне покриття не ушкоджене, воно добре захищає від іржі.

Навіть якщо таке покриття має вади, сталевий корпус машини все ж таки захищений від швидкого руйнування, тому що в цій системі переважно кородує цинк, а не залізо, оскільки цинк більш активний метал, аніж залізо. У даному разі цинк приносять у жертву. Одна з найперших пропозицій щодо використання протекторних («жертвних») металів була зроблена в 1824 році для захисту від корозії металевої обшивки корпусів морських човнів.

Сьогодні цинкові блоки використовують для захисту від корозії нафтовидобувних платформ у морях: корозія з дорогих складних сталевих конструкцій переводиться на шматки металу, які легко замінити.

*У чому ж полягає принцип такого захисту?*

Через певні проміжки вздовж усієї опори, що перебуває в морі, прикріплені цинкові блоки. Оскільки цинк активніший, аніж залізо (розташований лівіше в електрохімічному ряді напруг), то переважно окислюється цинк, а залізна поверхня переважно залишається недоторканою. У принципі, будь-який метал, розташований лівіше заліза в електрохімічному ряді напруг, може бути використаний для захисту сталевих виробів. Аналогічний принцип використовують для захисту залізобетонних конструкцій житлових будинків, в яких усі залізні пруті з'єднані один з одним і з'єднуються зі шматком магнію, заритим у землю.



**Рис. 23 – Схема дії протекторного захисту металу.**

**III.** Дуже розповсюдженим розв'язанням проблеми захисту від корозії є використання іржостійких сплавів. Багато зі сталевих виробів, використовуваних у побуті, особливо ті, що перебувають у постійному контакті з водою: кухонний посуд, ложки, виделки, ножі, бак пральної машини тощо – виготовлені з іржостійкої сталі, яка не вимагає додаткового захисту.

Іржостійку сталь винайшов у 1913 році хімік із Шеффільда Гаррі Бріарлі. Він досліджував швидке зношування нарізки збройових стволів і вирішив спробувати сталь із високим вмістом хрому, щоб подивитися, чи не можна в такий спосіб продовжити життя зброї.

Зазвичай при проведенні аналізу сталі зразок розчиняли в кислоті. Бріарлі, проводячи такий аналіз, зіштовхнувся з несподіваними труднощами. Його сталь, із високим вмістом хрому, не розчинялася. Він також помітив, що залишені в лабораторії зразки зберігали первісний блиск. Бріарлі відразу ж зметукував, що він винайшов сталь, стійку до корозії.

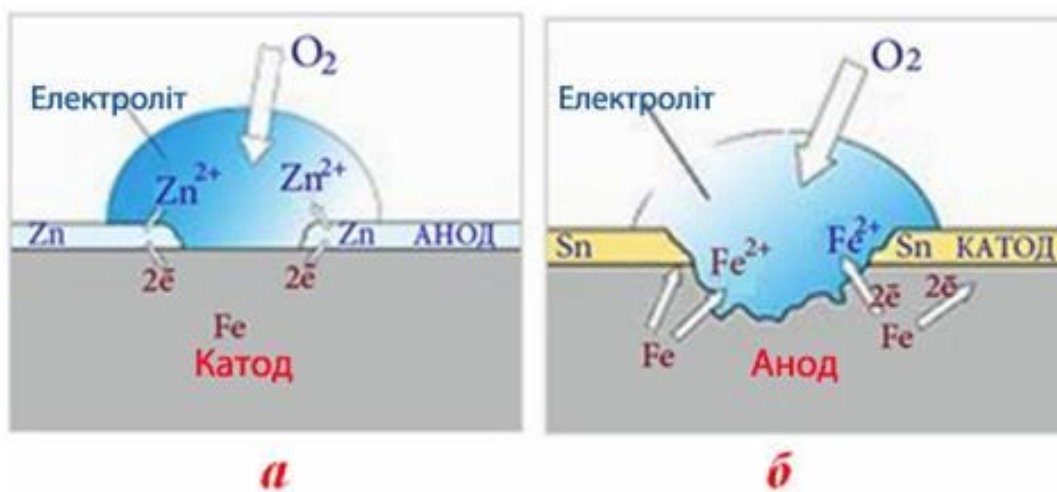
Винахід Гаррі Бріарлі наштовхнувся на деякі забобони. Один з головних виробників металевого посуду в Шеффільді вважав саму ідею Бріарлі такою, «що суперечить природі», а інший заявив, що «стійкість до корозії – не таке вже й велике достоїнство ножів, які за своїм призначенням вимагають чищення після кожного використання». Сьогодні ми сприймаємо як належне те, що посуд зберігає свій блиск і не піддається дії кислот, які містяться в їжі.

Іржостійка сталь не піддається корозії тому, що на її поверхні утворюється плівка хром(III) оксиду. На відміну від іржі, на цей оксид не діє вода, і він міцно зчеплений з металевою поверхнею. Маючи товщину всього кілька нанометрів, оксидна плівка невидима для неозброєного ока й

не приховує природний блиск металу. При цьому вона непроникна для повітря та води й захищає метал. Більше того, якщо зіскребти поверхневу плівку, вона швидко відновиться.

На жаль, іржостійка сталь дорога, і ми змушені зважати на це при виборі сталі для використання. У сучасній техніці найчастіше використовують іржостійку сталь такого складу: 74% заліза, 18% хрому, 8% нікелю.

Оскільки використання іржостійкої сталі не завжди економічно виправдане, як і використання захисних шарів змазок та фарб, то сьогодні досить часто використовують покриття залізних виробів тонким шаром цинку (оцинковане залізо) або олова (луджене залізо). Останнє дуже часто використовують при виготовленні консервів [2].



**Рис. 24 – Корозія з кисневою деполяризацією при руйнуванні:**  
 а) анодного покриття (оцинковане залізо); б) катодного покриття (луджене залізо)

Метод захисту консервів покриттям внутрішньої металевої поверхні оловом запропонував англієць Пітер Дюранд. Із таким захистом консерви впродовж тривалого часу залишаються придатними для їжі. На жаль, виробництво продуктових консервів та напоїв не позбавлене труднощів.

Різні продукти створюють усередині банки різне середовище, яке по-різному діє на метал і може спричинити корозію.

На початку ХХ століття стали випускати баночне пиво. Однак новий продукт не мав блискавичного успіху, і причиною цього було те, що банки кородували зсередини. Тонкий шар олова, що ним покривали банки, дуже рідко виходив суцільним. Найчастіше він мав незначні вади. У водному розчині залізо окислюється швидше, ніж олово (через більш високу активність). Йони Феруму  $Fe^{2+}$  розчинялися в пиві (яке загалом є непоганим засобом від анемії) і надавали напою присмаку металу, а крім того, зменшували його прозорість. Це знижувало популярність баночного

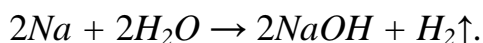
пива. Утім, виробникам вдалося подолати цю проблему після того, як вони стали покривати внутрішність банок спеціальним інертним органічним лаком.

У банках з консервованими фруктами є органічні кислоти, наприклад лимонна кислота. У розчині ці кислоти сприяють зв'язуванню йонів Стануму  $Sn^{2+}$  і тим самим збільшують швидкість розчинення олов'яного покриття, тому в консервованих фруктах (персиках тощо) переважно кородує олово. Йони Стануму, які потрапляють у такий спосіб у їжу, нетоксичні. Вони не змінюють суттєво смакові якості консервованих фруктів, хіба що надають їм гоструватого присмаку. Однак якщо таку банку зберігати занадто довго, можуть виникнути проблеми. Тонкий шар олова, який окиснюється, зрештою зруйнується й під впливом органічних кислот почне досить швидко кородувати залізний шар.

### 1.5 Приклади розв'язання задач

**Приклад 1.** Які процеси будуть спостерігатися, якщо шматочок металевого Натрію помістити у розчин мідного купоросу  $CuSO_4$ ?

**Розв'язання.** Як впливає з електрохімічного ряду напруг металів, Натрій є набагато активнішим від Купруму (міді), однак при його контакті з розчином мідного купоросу  $Na$  взаємодіє не з  $CuSO_4$ , а з водою. Отже, буде спостерігатися виділення водню:

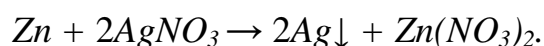


**Приклад 2.** Як зміниться маса цинкової пластини при зануренні її у розчини таких солей:

а)  $AgNO_3$ ; б)  $Ni(NO_3)_2$ ; в)  $Al(NO_3)_3$ ?

**Розв'язання.** Необхідно зауважити, що у випадку взаємодії  $Zn$  з сіллю пластина почне розчинятися, але одночасно на ній буде осаджуватися відновлений метал із розчиненої солі, тому змінення маси цинкової пластини залежить від співвідношення еквівалентних мас Цинку і металу. Позначимо вихідну масу цинкової пластини через  $m$ .

а) Згідно з положенням у електрохімічному ряді напруг більш активний Цинк витісняє малоактивний Аргентум (срібло) із розчину його солі:



З рівняння реакції випливає, що кількість речовини ( $v$ ) Аргентума вдвічі більша, ніж кількість речовини Цинку.

Нехай  $v(Zn) = x$ , тоді  $v(Ag) = 2v(Zn) = 2x$ , а їх маси:

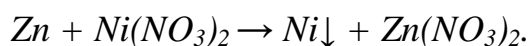
$$m(Zn) = v \cdot M = 65x, \quad m(Ag) = v \cdot M = 108 \cdot 2x = 216x.$$

Кінцева маса пластини  $m_{\text{кін}}$  визначається різницею між масою цинку, що розчинився, і масою осадженого на пластині Аргентума (срібла):

$$m_{\text{кін}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ag}) = m - 65x + 216x = m + 151x.$$

Отже, маса пластини зростає на величину  $151x$ , де  $x$  – кількість речовини цинку, що розчинився.

б) У електрохімічному ряді напруг цинк розміщується до нікелю, тому при зануренні цинкової пластини у розчин нікелевої солі протікає реакція:



Нехай  $v(\text{Zn}) = x$ , тоді  $v(\text{Ni}) = v(\text{Zn}) = x$ ,

$$m(\text{Zn}) = v \cdot M = 65x, \quad m(\text{Ni}) = v \cdot M = 59x.$$

Кінцева маса пластини:

$$m_{\text{кін}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ni}) = m - 65x + 59x = m - 6x.$$

У цьому випадку маса пластини зменшується.

в) Оскільки цинк у електрохімічному ряді напруг металів стоїть до Алюмінію, він не може витіснити Алюміній з розчину його солей, тому  $\text{Zn}$  не реагує з  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  і маса пластини не змінюється.

**Приклад 3.** Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких Нікель є анодом, а у другому – катодом. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння електродних процесів, загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі обраного гальванічного елемента. Обчислити стандартну ЕРС.

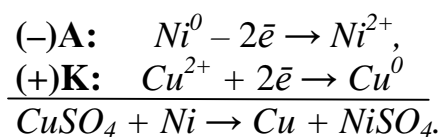
**Розв'язання.** У гальванічному елементі з нікелевим анодом за катод може бути метал з більшим значенням стандартного електродного потенціалу (табл. 1), наприклад Купрум (мідь):

$$\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}, \quad \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Електролітами можна взяти розчинні солі  $\text{NiSO}_4$  і  $\text{CuSO}_4$  концентрації  $1 \text{ моль/дм}^3$ , оскільки мова йде про стандартну ЕРС. Схема гальванічного елемента:



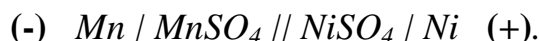
Електронні рівняння електродних процесів і загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі гальванічного елемента:



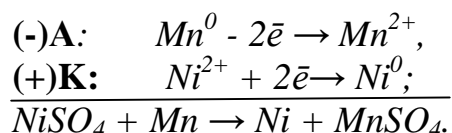
Стандартна електрорушійна сила цього гальванічного елемента

$$E^0 = \varepsilon_{\text{К}}^0 - \varepsilon_{\text{А}}^0 = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ В}.$$

Якщо Нікель буде катодом, то анодом необхідно взяти більш активний метал (табл. 1), наприклад, Манган ( $\varepsilon_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,18$  В):



Електронні рівняння електродних процесів і загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі такого гальванічного елемента:

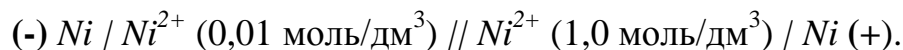


Стандартна електрорушійна сила:

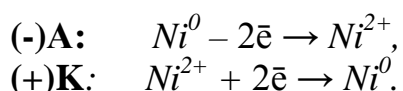
$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93 \text{ В.}$$

**Приклад 4.** Скласти схему і обчислити ЕРС концентраційного гальванічного елемента, складеного з нікелевих електродів, якщо концентрації солей дорівнюють (моль/дм<sup>3</sup>):  $[Ni^{2+}] = 0,01$ ;  $[Ni^{2+}] = 1,0$ . При якій концентрації електролітів гальванічний елемент припинить свою роботу?

**Розв'язання.** Анодом у концентраційному гальванічному елементі є електрод, занурений у більш розведений розчин, а катодом – у більш концентрований. Отже, схема такого гальванічного елемента:



Електронні рівняння електродних процесів:



Електрорушійну силу обчислимо за формулою:

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,02595 \cdot \lg 10^2 = 0,0295 \cdot 2 = 0,059 \text{ В.}$$

Концентраційний гальванічний елемент припинить свою роботу, коли електродні потенціали анода і катода зрівняються, а це відбудеться, якщо концентрації електролітів біля анода і катода стануть однаковими, тобто  $[Ni^{2+}]_K = [Ni^{2+}]_A$ .

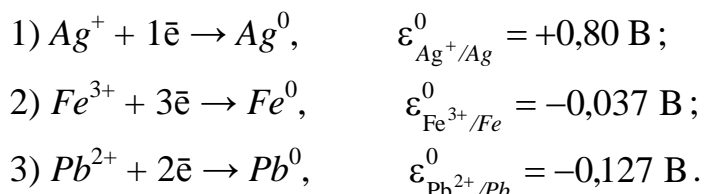
Нехай у катодному просторі концентрація солі зменшилась на  $x$  моль/дм<sup>3</sup>, а в анодному – збільшилась на таку саму величину. Тоді:

$$\begin{array}{l} [Ni^{2+}]_K = 1,0 - x, \quad [Ni^{2+}]_A = 0,01 + x, \\ 1,0 - x = 0,01 + x, \quad x = 0,495, \\ [Ni^{2+}]_K = 1,0 - 0,495 = 0,505 \text{ моль/дм}^3, \\ [Ni^{2+}]_A = 0,01 + 0,495 = 0,505 \text{ моль/дм}^3. \end{array}$$



**Приклад 5.** Які продукти і в якій послідовності утворюються на катоді при електролізі водного розчину, що містить суміш солей:  $NaNO_3$ ,  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ?

**Розв'язання.** Порівнюючи стандартні електродні потенціали відповідних систем (табл. 1), можна визначити послідовність розрядки катіонів:



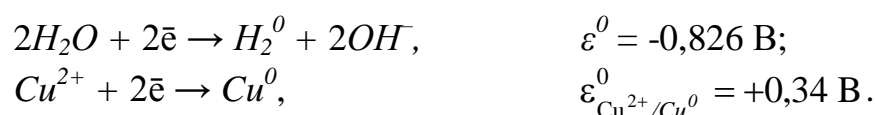
Після виділення перелічених металів розчин, який і спочатку мав кисле середовище внаслідок гідролізу солей  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$  і  $Fe(NO_3)_3$ , стає ще кислішим, тому наступним процесом буде відновлення йонів водню за схемою



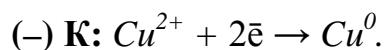
Катіони натрію, значення електродного потенціалу якого становить  $-2,714 \text{ В}$ , з водних розчинів відновлюватися не будуть.

**Приклад 6.** Які процеси будуть протікати на електродах при електролізі водного розчину купрум(II) сульфату на інертному і на мідному анодах?

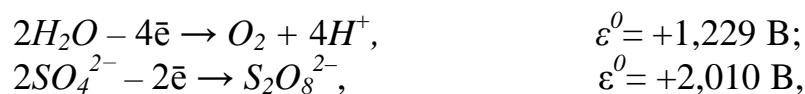
**Розв'язання.** Для визначення катодного процесу при електролізі розчину  $CuSO_4$  з інертними електродами, необхідно порівняти стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем, що містяться у даному водному розчині:



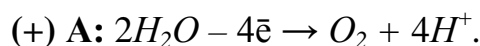
Стандартний електродний потенціал системи  $Cu^{2+}/Cu^0$  має більше значення, тому на катоді будуть відновлюватися катіони купрум(II):



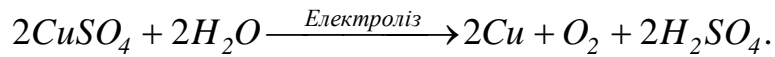
На інертному аноді відбувається окиснення тої системи, що має, навпаки, найменше значення стандартного електродного потенціалу:



тобто молекули води:

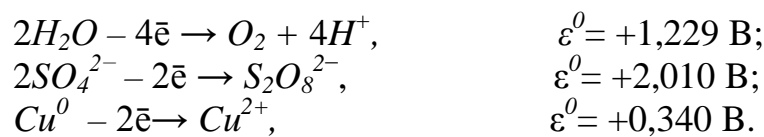


Сумарне рівняння електролізу:

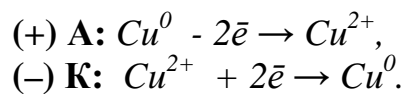


Отже, при електролізі розчину  $CuSO_4$  з інертним анодом на катоді виділяється чиста мідь, на аноді – кисень, а у розчині залишається сульфатна кислота.

Тепер розглянемо електроліз того самого розчину  $CuSO_4$  з використанням розчинного анода – у даному випадку мідного. Щоб визначити, який процес відбувається на мідному аноді при електролізі розчину  $CuSO_4$ , необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем:

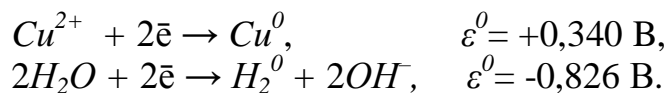


Окисненню міді відповідає найменше значення електродного потенціалу, тому буде протікати саме цей процес. Тоді зрозуміло, що електроліз розчину  $CuSO_4$  з мідним анодом зводиться до анодного розчинення металу, переміщення катіонів купруму (II), що при цьому утворилися, до катода та їх відновлення на ньому до чистої міді.

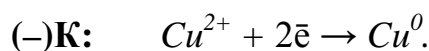


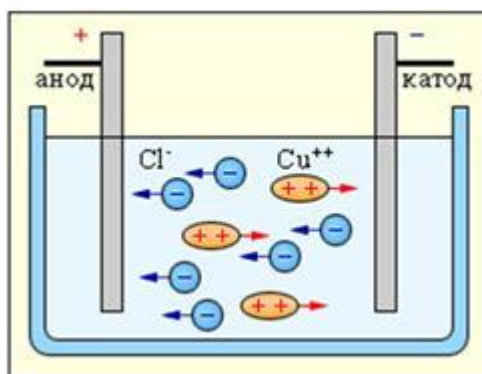
**Приклад 7.** Складіть електронні рівняння електродних процесів, що проходять при електролізі розчину солі  $CuCl_2$ .

**Розв'язання.** У розчині солі  $CuCl_2$  присутні катіони  $Cu^{2+}$ , аніони  $Cl^-$  і вода  $H_2O$ . Щоб встановити, які частинки будуть розряджатися на кожному електроді, слід порівняти величини стандартних електродних потенціалів. До катода (рис. 26) будуть підходити катіони купруму(II) і вода, потенціали яких складають:



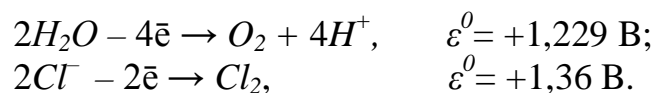
Як впливає з правил розрядки, на катоді в першу чергу відновлюються ті частинки, що мають більші значення електродного потенціалу, тому катодний процес буде таким:





**Рис. 26 – Схема електролізу водного розчину солі  $\text{CuCl}_2$**

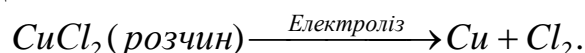
До анода (рис. 26) у розчині солі  $\text{CuCl}_2$  переміщуються аніони  $\text{Cl}^-$  і вода, що мають такі значення стандартних електродних потенціалів:



Незважаючи на те, що стандартний електродний потенціал розрядки для аніонів  $\text{Cl}^-$  вищий, ніж для  $\text{H}_2\text{O}$ , деякі особливості кінетики зумовлюють переважне окиснення йонів  $\text{Cl}^-$  (це пов'язано з явищем поляризації – перенапруги виділення  $\text{O}_2$ ). Крім того, за правилами розрядки на аноді спочатку окиснюються аніони безоксигенвмісних кислот (за винятком  $\text{F}^-$ ), тому анодна напівреакція буде такою:

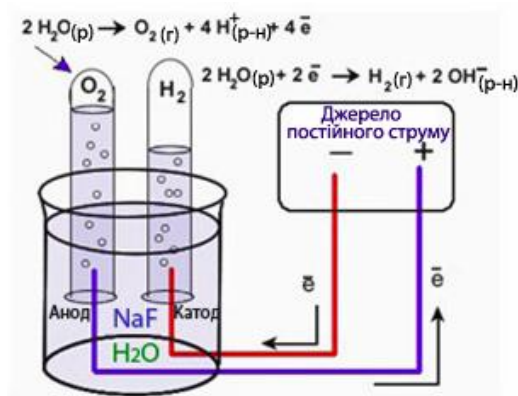


Загальне рівняння електролізу водного розчину солі купрум(II) хлориду має вигляд:



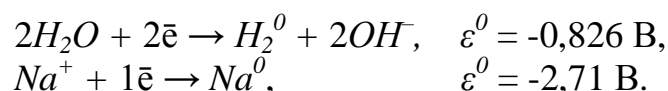
**Приклад 8.** Які продукти утворюються на електродах при електролізі водного розчину натрій флуориду з графітовими електродами? Як зміниться концентрація  $\text{NaF}$  протягом перебігу електролізу?

**Розв'язання.**

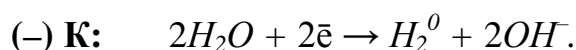


**Рис. 27 – Схема електролізу водного розчину  $\text{NaF}$**

Спочатку розглянемо катодні процеси, що проходять при електролізі системи  $NaF-H_2O$ , і порівняємо електродні потенціали відповідних окисно-відновних систем (табл. 1):

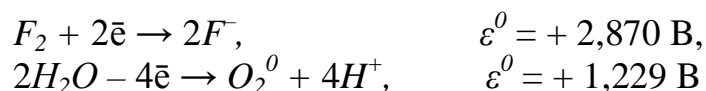


Оскільки потенціал відновлення води має більше значення, ніж потенціал відновлення катіонів  $Na^+$ , то відповідно до правил розрядки на катоді буде відновлюватися вода і виділятися вільний  $H_2$  (рис. 27). Катодний процес:

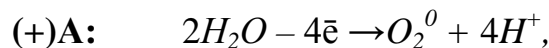


Внаслідок відновлення води у катодному просторі накопичуються гідроксильні йони  $OH^-$  і катіони  $Na^+$ , які не піддаються відновленню, – тобто фактично біля катода утворюється  $NaOH$ .

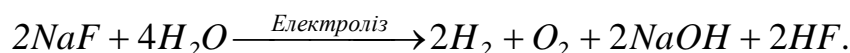
З порівняння стандартних електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем:



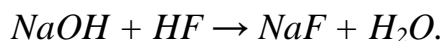
і з урахуванням правил розрядки видно, що на аноді виділяється вільний кисень (рис. 27) згідно з електронним рівнянням



а у прианодному просторі завдяки накопиченню йонів  $H^+$  і  $F^-$  утворюється  $HF$ . Сумарне рівняння реакції, що проходить при електролізі:



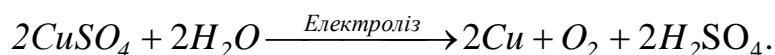
Практично при електролізі водного розчину натрій флуориду проходить розрядка води, тому кількість  $H_2O$  протягом електролізу зменшується. Після припинення електролізу, відбувається змішування  $NaOH$ , що накопичувався навколо катода, і  $HF$ , що накопичувався біля анода:



Таким чином, внаслідок електролізу водного розчину натрій флуориду концентрація солі  $NaF$  в електролізері зростає.

**Приклад 9.** Який об'єм газу виділяється на інертному аноді та яка маса металу осаджується на катоді при електролізі водного розчину солі  $CuSO_4$ , якщо процес проводять протягом 0,5 години при силі струму 5А?

**Розв'язання.** Сумарне рівняння реакції при електролізі розчину солі  $CuSO_4$  має вигляд (див. приклад 6):



Об'єм кисню, що виділився на аноді, обчислюємо за першим законом Фарадея. Але попередньо слід розрахувати еквівалентний об'єм кисню ( $V_{\text{екв}}(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{м}}(\text{O}_2)}{n \cdot V} = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ) і перевести одиниці вимірювання у відповідну розмірність  $\tau = 0,5 \text{ год} = 1800 \text{ с}$ .

$$V_{\text{газу}}(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{екв}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot 5 \text{ А} \cdot 1800 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 0,209 \text{ дм}^3.$$

З другого закону Фарадея випливає, що кількість еквівалентів Купруму (міді), що осаджується на катоді, дорівнює кількості еквівалентів кисню, що виділяється на аноді:

$$\eta_{\text{екв}}(\text{Cu}) = \eta_{\text{екв}}(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_{\text{екв}}(\text{O}_2)} = \frac{0,209 \text{ дм}^3}{5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 0,0373 \text{ моль}.$$

Еквівалентна маса Купруму (міді) визначається відношенням її молярної маси  $M$  до валентності  $B$ :

$$M_{\text{екв}}(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{B} = \frac{63,546}{2} = 31,773 \text{ г/моль},$$

звідки маса Купруму (міді):

$$m(\text{Cu}) = \eta_{\text{екв}}(\text{Cu}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{Cu}) = 0,0373 \text{ моль} \cdot 31,773 \text{ г/моль} = 1,185 \text{ г}.$$

**Приклад 10.** Обчислити тривалість електролізу розчину бісмут(III) нітрату, якщо за цей час нормальна (еквівалентна) концентрація солі  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  зменшилась від  $0,35 \text{ моль/дм}^3$  до  $0,33 \text{ моль/дм}^3$ .

**Розв'язання.** Згідно із законом Фарадея маса речовини, що виділяється при електролізі, дорівнює:

$$m = \frac{M_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

З іншого боку, нормальна концентрація  $C_N$  визначається відношенням кількості еквівалентів  $\eta$  речовини до об'єму усього розчину:

$$C_N = \frac{\eta}{V} = \frac{m}{M_{\text{екв}} \cdot V},$$

звідки

$$m = C_N \cdot M_{\text{екв}} \cdot V.$$

Порівнюючи два рівняння, одержимо:

$$\frac{M_{екв} \cdot I \cdot \tau}{F} = C_N \cdot M_{екв} \cdot V,$$

звідки отримаємо формулу для обчислення тривалості електролізу:

$$\tau = \frac{C_N \cdot V \cdot F}{I}.$$

Оскільки різниця концентрацій відома, розрахуємо тривалість електролізу

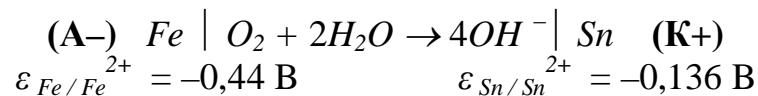
$$\tau = \frac{C_N \cdot V \cdot F}{I} = \frac{(0,35 - 0,33) \cdot 12 \cdot 96500}{2} = 11580 \text{ с} = 3,217 \text{ год.}$$

$$EPC = E_K - E_A = -0,19 - (-0,28) = 0,09 \text{ В.}$$

$EPC > 0 \rightarrow$  Гальванічний елемент працює.

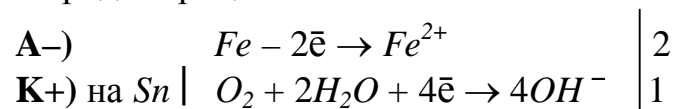
**Приклад 11.** Скласти електронні рівняння анодного та катодного процесів при атмосферній корозії, якщо існує контакт двох металів  $Fe - Sn$ .

**Розв'язання.** При атмосферній корозії окисник кисень, розчинений у воді, тому можна записати схему гальванічного елемента, який виникає при контакті металів:



Випишемо стандартні електродні потенціали металів та визначаємо анод (менша величина) та катод.

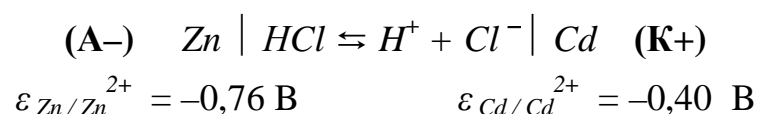
Записуємо електродні процеси



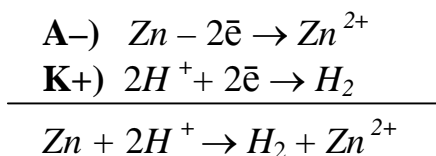
**Відповідь:** На Станумі відбувається киснева деполяризація, тобто він не окиснюється, а окиснюється метал на аноді –  $Fe$ .

**Приклад 12.** У розчин хлороводневої кислоти занурена пара металів  $Zn - Cd$ . Вказати, який метал є анодом та скласти рівняння процесів, які відбуваються на електродах.

**Розв'язання.** Записуємо схему гальванічного елемента, який виникає при контактній корозії:



Випишемо значення електродних потенціалів та визначимо анод (Zn) та катод (Cd). Запишемо електродні процеси:

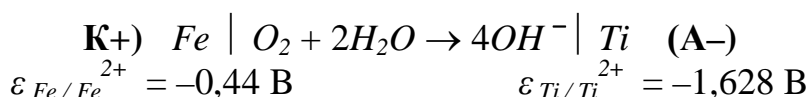


Молекулярне рівняння:  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$

*Відповідь:* на аноді окиснюється більш активний метал – Zn, на кадмії відбувається воднева поляризація і він не окиснюється, а окиснюються йони водню хлороводневої кислоти.

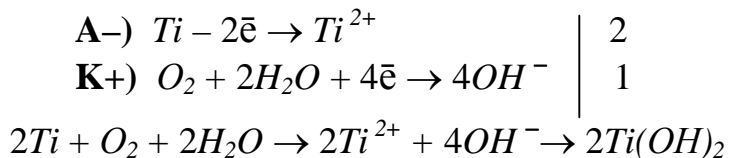
**Приклад 13.** За допомогою електронних рівнянь пояснити сутність протекторного захисту та з'ясувати, який метал в парі Ферум-Титан буде протектором.

**Розв'язання:** Запишемо схему гальванічного елемента, яка виникає при контакті феруму з титаном:



Знаходимо електродні потенціали металів та визначимо анод (Ti) та катод (Fe).

Запишемо електродні процеси:



*Відповідь:* Ферум вкрито титаном, більш активним металом. Анод (Ti) окиснюється – руйнується. Це анодне покриття, яке захищає основний метал (Fe), зветься протекторним, а Ti є протектором.

## 1.6 Завдання для самоперевірки

1. Що вивчає «електрохімія»?
2. Визначте поняття «гальванічний елемент».
3. Визначить поняття «анод».
4. Визначить поняття «катод».
5. Що називається електрорушійною силою елемента (ЕРС)?
6. Запишіть вираз рівняння Нернста. У яких випадках його необхідно використовувати?
7. Складіть схеми двох гальванічних елементів, у одному з яких мідь буде катодом, а в іншому – анодом. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються під час роботи цих гальванічних елементів.

8. Як зміниться ЕРС гальванічного елемента: (А-)  $Pb/Pb^{2+} // Ag^+/Ag$  (К+), якщо до розчину солі Плюмбуму добавили сірководень ( $H_2S$ ). Відповідь обґрунтуйте.
9. Чи буде працювати ГЕ, складений з нікелевого електрода, зануреного в розчин  $NiSO_4$  з концентрацією  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> і стандартного залізного електрода?
10. Яким металом можна покривати залізо, щоб захистити його від корозії: а)  $Na$ ; б)  $Ag$ ; в)  $Zn$ ; г)  $Ca$ ? Дати пояснення.
11. Які методи захисту від корозії найбільш ефективні для сталевих труб газопроводів: а) хромування; б) покриття бітумом і скловатою; в) покриття олійною фарбою; г) протекторний захист? Пояснити.
12. На сталеву кришку поставлена заклепка із міді. Що швидше зруйнується кришка чи заклепка? Чому?
13. Чому на оцинкованому баку на місці подряпини цинк руйнується, а залізо не іржавіє?
14. Чому залізний бак, покритий оловом, на місці пошкодження захисного шару швидко руйнується?
15. Яка з двох спаяних пластинок буде швидше руйнуватися:  $Pb - Zn$ ;  $Ca - Zn$ ? Дати пояснення.
16. Сплав заліза помістили у воду, в якій є: а) кисень; б) кисень і оксид карбону(IV). У якому випадку корозія сплаву відбуватиметься інтенсивніше і чому? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
17. До шматка заліза в розчині хлоридної кислоти доторкнулися цинковою дротиною. Чи вплине це на швидкість і характер хімічної реакції з кислотою?
18. Треба скріпити залізні деталі. Якими заклепками слід користуватися – мідними чи цинковими, щоб сповільнити корозію деталей? Чому?
19. Залізо, перебуваючи за звичайних умов на повітрі повільно реагує з киснем і водяною парою за схемою:  $Fe + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$ . Визначте окисник і відновник, закінчіть рівняння реакції.
20. Потемніння срібних предметів можна зобразити схемою:  $Ag + O_2 + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2O$ . Перетворіть схему реакцій на хімічне рівняння, вкажіть процеси окислення і відновлення.



## Лабораторна робота №1 «Гальванічні елементи»

**Мета роботи:** вивчити хімізм процесів, які відбуваються під час роботи гальванічних елементів (ГЕ).

**Прилади, посуд, реактиви:** міліамперметр або мілівольтметр, хімічні стакани, металеві пластинки (мідна, цинкова) з провідниками, U-подібна трубка; розчини солей  $ZnSO_4$  та  $CuSO_4$  концентрацією 1; 0,1; 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; розчин  $H_2SO_4$ .

Щоб виконати роботу, **Ви повинні пам'ятати:**

- 1. Анод (А)** – це електрод, на якому відбувається процес окиснення, тобто відщеплення електронів. З двох різних металів анодом завжди буде той, у якого значення відносного стандартного електродного потенціалу буде меншим (метал, який стоїть ближче до початку в ряду напруг металів).
- 2. Катод (К)** – це електрод, на якому відбувається процес відновлення, тобто приєднання електронів.
- 3.** У випадках, коли концентрація розчину солі металу не дорівнює 1 моль/дм<sup>3</sup>, необхідно використовувати рівняння Нернста для розрахунку потенціала електроду.

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Me^{n+}},$$

тут  $C_{Me^{n+}} = [Me^{n+}]$  – концентрація розчину солі.

- 4.** ЕРС елемента розраховується за формулою:

$$E_{PC} = \Delta E = E_K - E_A.$$

Наприклад: Гальванічний елемент складається з металічного нікелю, зануреного в 0,1М розчин Нікель (II) сульфату та металічного свинцю, зануреного в 0,01М розчин Плюмбум (II) нітрату. Обчисліть ЕРС гальванічного елемента, напишіть рівняння напівреакцій електродних процесів.

*Розв'язання:*

1. За умовою задачі концентрація солі, в яку занурений нікелевий електрод,  $[Ni^{2+}] \neq 1$  моль/дм<sup>3</sup>, тому необхідно розрахувати потенціал *Ni*-електроду згідно з рівнянням Нернста:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Ni^{2+}],$$
$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,25 + 0,03(-1) = -0,28 \text{ В.}$$

2.  $[Pb^{2+}] \neq 1$  моль/дм<sup>3</sup>, тому необхідно розрахувати потенціал *Pb*-електрода за рівнянням Нернста.

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[Pb^{2+}],$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,01 = -0,13 + 0,03(-2) = -0,19 \text{ В.}$$

3. Треба визначити у якого металу значення відносного стандартного електродного потенціалу буде меншим.

Анодом буде метал з меншим значенням  $E$ .

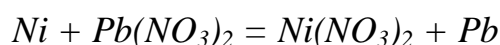
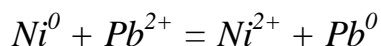
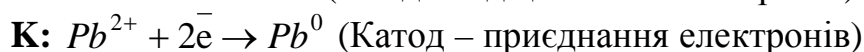
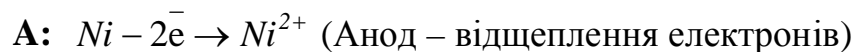
$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,28 \text{ В.} \quad E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,19 \text{ В.}$$

Потенціал  $Ni$ -електрода < потенціала  $Pb$ -електрода, тому  $Ni$ -електрод – анод.

4. Запишіть схему ГЕ:



5. Запишіть процеси, що відбуваються на електродах:



6.  $E_{PC} = E_K - E_A = -0,19 - (-0,28) = 0,09 \text{ В.}$

$E_{PC} > 0 \Rightarrow$  Гальванічний елемент працює.

Виконайте роботу та заповніть лабораторний журнал:

**Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!! (стор 7-8)**

№	Зміст роботи	Рівняння реакцій, спостереження, розрахунки
1	<p><b>Дослід 1</b></p> <p><b>Вимірювання ЕРС елемента Даніеля-Якобі</b></p> <p>Складіть гальванічний елемент: залийте у стаканчики з електродами одномолярні розчини <math>CuSO_4</math> і <math>ZnSO_4</math>, у розчини опустіть електроди. Розчини з'єднайте електrolітичним ключем (трубкою, заповненою електролітом). Запишіть показання вольтметра,</p>	<p>1. Вибір аноду: <math>E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В}</math> менш, ніж <math>E_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ В} \rightarrow Zn</math> – анод.</p> <p>2. Схема ГЕ: (A-) <math>Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu</math> (K+) 1M 1M</p> <p>3. Процеси: A: <math>Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}</math> K: <math>Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0</math> <math>Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0</math> <math>Zn + CuSO_4 = Cu^0 + ZnSO_4</math></p>

<p>тобто ЕРС практичну( <math>ERS_{пр.}</math>). Розрахуйте ЕРС теоретичну і порівняйте з практичною.</p> <p><u>Алгоритм:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Виберіть анод.</li> <li>2. Складіть схему ГЕ.</li> <li>3. Напишіть рівняння процесів, що відбуваються на аноді та на катоді під час роботи ГЕ.</li> <li>4. Розрахуйте теоретичне значення <math>ERS_{теор.}</math></li> <li>5. Запишіть <math>ERS_{пр.}</math></li> <li>6. Знайдіть похибку досліду, <math>\varepsilon\%</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>4. <math>ERS_{теор.} = E_K - E_A = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}</math></li> <li>5. <math>ERS_{пр.} =</math></li> <li>6. <math>\varepsilon \% =</math></li> </ol>
<p style="text-align: center;"><b><u>Дослід 2</u></b></p> <p><b>Вимірювання ЕРС елемента Вольта</b></p> <p>Складіть ГЕ Вольта:залийте в стаканчики з електродами <math>H_2SO_4</math>.Розчини з'єднайте електролітичним ключом. Запишіть <math>ERS_{пр.}</math> (показання вольтметра).</p> <p>2 <u>Алгоритм:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Визначте анод.</li> <li>2. Складіть схему ГЕ.</li> <li>3. Напишіть схеми процесів, що відбуваються на аноді та катоді.</li> <li>4. Розрахуйте теоретичне значення <math>ERS_{теор.}</math></li> <li>5. Запишіть <math>ERS_{пр.}</math></li> <li>6. Знайдіть похибку досліду, <math>\varepsilon\%</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Виберіть анод:</li> <li>2. Схема ГЕ:</li> <li>3. Процеси: <b>А:</b> <b>К:</b></li> <li>4. <math>ERS_{теор.} =</math></li> <li>5. <math>ERS_{пр.} =</math></li> <li>6. <math>\varepsilon \% =</math> (дивись дослід 1)</li> </ol>
<p style="text-align: center;"><b><u>Дослід 3</u></b></p> <p><b>Вплив концентрації розчинів електролітів на ЕРС ГЕ</b></p> <p>Складіть мідно-цинковий ГЕ (елемент Даніеля-Якобі). Заливайте в стаканчики <math>CuSO_4</math> і <math>ZnSO_4</math> різної концентрації за вказівкою викладача (табл. 2, ).</p> <p>3 Розчини з'єднайте електролітичним ключем і заміряйте <math>ERS_{пр.}</math>. Розрахуйте рівноважні потенціали <math>E</math> за</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Розрахуйте потенціали електродів: 1.1 <math>Zn</math>-електрод: <math>E_{Zn^{2+}/Zn} = \text{_____ В}</math> 1.2 <math>Cu</math>-електрод: <math>E_{Cu^{2+}/Cu} = \text{_____ В}</math></li> <li>2. Який електрод буде анодом?</li> <li>3. Схема ГЕ:</li> <li>4. Процеси: <b>А:</b> <b>К:</b></li> <li>5. <math>ERS_{теор.} =</math></li> <li>6. <math>ERS_{пр.} =</math></li> <li>7. <math>\varepsilon\% =</math> (дивись дослід 1)</li> </ol>

<p>формулою Нернста. Обчисліть <math>E_{\text{теор.}}</math>, порівняйте її з практичною.</p> <p>Складіть схему ГЕ, напишіть рівняння реакцій.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Розрахуйте значення потенціалу для <math>Zn</math>-електрода за рівнянням Нернста.</li> <li>2. Розрахуйте значення потенціалу для <math>Cu</math>-електрода за рівнянням Нернста.</li> <li>3. Виберіть анод</li> <li>4. Складіть схему ГЕ</li> <li>5. Напишіть схеми процесів, що відбуваються на аноді та на катоді під час роботи ГЕ.</li> <li>6. Розрахуйте <math>E_{\text{теор.}}</math></li> <li>7. Запишіть <math>E_{\text{пр.}}</math>.</li> <li>8. Знайдіть похибку досліду (експерименту) <math>\varepsilon</math> %</li> </ol>	
---	--

## Таблиця 2 – ЗАВДАННЯ СТУДЕНТАМ

Алгоритм:

№ варіанта	Концентрація розчину солі Купрум [ $Cu^{+2}$ ], моль/дм <sup>3</sup>	Концентрація розчину солі Цинку [ $Zn^{+2}$ ], моль/дм <sup>3</sup>
1	0,1	0,01
2	0,01	0,1
3	0,1	0,1
4	0,01	0,01
5	1	0,01

*Історично першим хімічним джерелом струму був елемент італійського фізика Вольта (1800 р.). Елемент складався з мідних і цинкових пластинок, що чергуються, розділених прокладеннями фетру, змоченого розчином сірчаної кислоти. Зберіть такий елемент, скориставшись замість фетру тканиною або фільтрувальним папером. Розрахуйте максимальне значення  $E_{\text{РС}}$ , яку можна отримати на одній секції елемента. Чи спалахує лампочка від кишенькового ліхтаря при її підключенні до елемента Напишіть рівняння реакцій на катоді і аноді. Поясніть, чому внаслідок виділення на мідному електроді газоподібного водню елемент Вольта не має постійної напруги.*

**Висновки:**

## Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

а) В наведеній схемі гальванічного елемента визначити анод та катод, вказати напрямок перебігу електронів за зовнішнім колом. Відповідь обґрунтувати.

б) Скласти схеми двох гальванічних елементів з вказаним металом ..., де він був би анодом (А-) а потім – катодом (К+). Записати рівняння електродних процесів, сумарне молекулярне рівняння, розрахувати напругу та роботу гальванічного елемента.

в) Для названого металу ... підібрати метал, в парі з яким він утворить гальванічний елемент з найбільшою напругою. Скласти схему гальванічного елемента, вказати анод та катод. Відповідь обґрунтувати.

1.	a)	$Cu$	$Cu(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Pb$	б) $Mn$ ;	в) $Zn \rightarrow Cr, Pt, Re$
2.	a)	$Cu$	$Cu(NO_3)$	$Os(NO_3)_2$	$Os$ ;	б) $La$ ;	в) $Bi \rightarrow Re, Ag, Hg$
3.	a)	$La$	$La(NO_3)_3$	$Ga(NO_3)_3$	$Ga$ ;	б) $W$ ;	в) $Sb \rightarrow Os, Bi, Te$
4.	a)	$Co$	$Co(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2$	$Cu$ ;	б) $Cr$ ;	в) $Ru \rightarrow Ir, Hg, Cu$
5.	a)	$Mn$	$Mn(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2$	$Co$ ;	б) $Cu$ ;	в) $Re \rightarrow Au, Ru, Ro$
6.	a)	$Zn$	$Zn(NO_3)_2$	$Bi(NO_3)_3$	$Bi$ ;	б) $Ge$ ;	в) $Pb \rightarrow W, Ge, Hg$
7.	a)	$Sn$	$Sn(NO_3)_2$	$AgNO_3$	$Ag$ ;	б) $Ga$ ;	в) $Pt \rightarrow Hg, Au, Ir$
8.	a)	$Ni$	$Ni(NO_3)_2$	$AgNO_3$	$Ag$ ;	б) $W$ ;	в) $Fe \rightarrow Au, Ni, Ge$
9.	a)	$Ti$	$TiSO_4$	$FeSO_4$	$Fe$ ;	б) $Ni$ ;	в) $Rh \rightarrow Ir, Hg, Cu$
10.	a)	$Fe$	$FeSO_4$	$CuSO_4$	$Cu$ ;	б) $Cr$ ;	в) $Ag \rightarrow Hg, Ir, Os$
11.	a)	$Ni$	$NiSO_4$	$CuSO_4$	$Cu$ ;	б) $Cd$ ;	в) $Au \rightarrow Pt, Pd, Ir$
12.	a)	$Zn$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$Cd$ ;	б) $Pb$ ;	в) $Ru \rightarrow Au, Os, Pd$
13.	a)	$Cr$	$CrSO_4$	$NiSO_4$	$Ni$ ;	б) $Cu$ ;	в) $Sn \rightarrow Pb, Ge, Ru$
14.	a)	$Mn$	$MnSO_4$	$CoSO_4$	$Co$ ;	б) $Ge$ ;	в) $Te \rightarrow Ir, Cu, Hg$
16.	a)	$Al$	$Al_2(SO_4)_3$	$CrSO_4$	$Cr$	б) $Sb$ ;	в) $Tl \rightarrow Re, Ge, W$
17.	a)	$Mg$	$MgSO_4$	$CuSO_4$	$Cu$ ;	б) $Sn$ ;	в) $Ti \rightarrow Ru, Mn, Ga$

## Лабораторна робота № 2 «Електроліз»

**Мета роботи:** ознайомитися з процесами, що протікають на активних і інертних електродах під час електролізу водних розчинів електролітів. Виконати розрахунки мас твердих і рідких речовин, а також об'ємів газів, що утворюються на електродах.

**Прилади, посуд, реактиви:** випрямляч струму, графітові електроди, мідний електрод, хімічні стакани, U-подібна трубка; розчини солей  $Na_2SO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $KI$  концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup>; розчини  $H_2SO_4$ , лакмусу, фенолфталеїну.

Щоб виконати роботу, **Ви повинні пам'ятати!**

1. *Електроліз* – це окисно-відновний процес, що протікає за умови пропускання постійного електричного струму через розплав або розчин електроліту.
2. *Анод* – це електрод, на якому відбувається процес окиснення (тобто віддача електронів).
3. *Катод* – це електрод, на якому відбувається процес відновлення (тобто приєднання електронів).
4. Порядок окиснення йонів або атомів на аноді: в першу чергу окиснюються частинки з меншим значенням електродного потенціалу.
5. Порядок відновлення йонів або молекул на катоді: в першу чергу відновлюються частинки з більшим значенням електродного потенціалу.
6. Закони Фарадея:

**Перший закон Фарадея:** маси речовин, що виділилися на електродах, прямо пропорційні кількості електрики ( $Q$ ), яка пройшла крізь розчин або розплав електроліту:

$$m = k \cdot Q$$

$m$  – маса речовини, яка виділяється на електродах, г;

$Q$  – кількість електрики, Кл  $Q = I \cdot t$

$I$  – сила струму, А;

$t$  – тривалість електролізу, с;

$k$  – електрохімічний еквівалент,  $k = \frac{M_{екв}}{F}$ ,

$M_{екв}$  – молярна маса еквівалента(г/моль);  $M_{екв} = \frac{M}{B}$ .

$M$  – молярна маса, г/моль;

$B$  – валентність.

$$m = \frac{M_{екв} \cdot I \cdot \tau}{F}; \quad V = \frac{V_{екв} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

$V$  – об'єм речовини, дм<sup>3</sup>;

$V_{екв}$  – еквівалентний об'єм, дм<sup>3</sup>/моль;

$F$  – число Фарадея,  $F = 96500$  Кл/моль;  $26,8$  А·год/моль.

**Другий закон Фарадея:** у разі проходження крізь різні електроліти однакової кількості електрики на електродах виділяються маси речовин, пропорційні молярним масам їх еквівалентів. Хімічні еквіваленти пропорційні електрохімічним.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв1}}}{M_{\text{екв2}}}$$

7. Вихід за струмом ( $\eta$ ):

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

Виконайте роботу та заповніть лабораторний журнал:

*Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!! (стор 7-8)*

№	Зміст роботи	Рівняння реакцій, спостереження, розрахунки
1	<p><b>Дослід 1</b>  <b>Електроліз розчину Натрій сульфату.</b>            У U-подібну трубку налийте розчин Натрій сульфату. Додайте у кожне коліно 2-3 краплі розчину лакмусу. Потім занурити в розчин графітові електроди. Включіть випрямляч струму і пропускайте струм протягом 5-10 хвилин. Складіть схему електролізу, рівняння електродних реакцій, визначте маси лугу, кислоти та об'єми газів, якщо <math>I = 6 \text{ А}</math>; <math>t = 10</math> хвилин.</p>	<p>Рівняння дисоціації:  <math>Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}</math>            Процеси: <math>H_2O</math>            (-) <b>К</b>;            (+) <b>А</b>  <math>Na^+</math> (<math>E_{Na^+/Na} = -2,71 \text{ В}</math>);  <math>SO_4^{2-}</math> (<math>E_{SO_4^{2-}} = 2,01 \text{ В}</math>)  <math>H_2O</math> (<math>E_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0,83 \text{ В}</math>);  <math>H_2O</math> (<math>E_{O_2+4H^+/H_2O} = +1,23 \text{ В}</math>)            Процеси: <math>H_2O</math>  <math>2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-</math>;  <math>2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+</math>;            Загальне рівняння  <math>2Na_2SO_4 + 6H_2O \xrightarrow{\text{Електроліз}} 2H_2 + O_2 + 2H_2SO_4 + 4NaOH</math>            Розрахунки :  <math>m(NaOH) =</math>  <math>m(H_2SO_4) =</math>  <math>V(H_2) =</math>  <math>V(O_2) =</math></p>

2	<p align="center"><b><u>Дослід 2</u></b></p> <p><b>Електроліз розчин Калій йодиду.</b>          Налийте в U-подібну трубку розчин Калій йодиду, та 3 краплі фенолфталеїну. Проведіть електроліз з графітовими електродами. Визначте масу Калій йодиду при <math>I = 6 \text{ А}</math>; <math>t = 10</math> хвилин. Як можна довести утворення йоду?</p>	Рівняння дисоціації: Процеси: (–) К (+) А Розрахунки:
3	<p align="center"><b><u>Дослід 3</u></b></p> <p><b>Електроліз розчину Купрум(II) хлориду.</b> Налийте в електролізер розчин Купрум(II) хлориду та проведіть електроліз. Визначте масу речовини на катоді та об'єм газу на аноді (<math>I = 6 \text{ А}</math>; <math>t = 10</math> хв), якщо вихід за струмом складає 70%. Додайте розчин KI. Що спостерігаєте? Напишіть рівняння реакції.</p>	Рівняння дисоціації: Процеси: (–) К (+) А Розрахунки:
4	<p align="center"><b><u>Дослід 4.</u></b></p> <p><b>Електроліз розчину <math>H_2SO_4</math> мідним анодом.</b> Залійте в U-подібну трубку розчин <math>H_2SO_4</math>. Графітовий електрод приєднайте до катода, а мідний – до анода і проведіть електроліз. Складіть рівняння катодної та анодної реакцій. Поясніть і зробіть висновок про застосування такого методу електролізу. Визначте масу або об'єм речовин, що виділяються на електродах (<math>I = 5 \text{ А}</math>, <math>t = 5 \text{ хв}</math>)</p>	Рівняння дисоціації: Процеси: (–) К (+) А (Cu – мідний) Розрахунки:

**Висновки:**



## Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

У кожному завданні:

- а) Вказати послідовність процесів, що відбуваються на аноді та катоді при електролізі суміші водних розчинів електролітів ..... Визначити напругу розкладу для кожної стадії процесу.
- б) Визначити які речовини та в якій кількості виділяться при електролізі водного розчину електроліту ..... на інертних електродах протягом 3 годин при силі струму 5 А.

<b>1.</b>	a) $CuSO_4, VCl_2$	б) $NaNO_3$	<b>2.</b>	a) $Na_2SO_4, MoCl_3$	б) $AgNO_3$
<b>3.</b>	a) $ZnSO_4, BaCl_2$	б) $NiSO_4$	<b>4.</b>	a) $CdSO_4, FeCl_3$	б) $Hg(NO_3)_2$
<b>5.</b>	a) $NaNO_3, MoCl_3$	б) $Fe(NO_3)_2$	<b>6.</b>	a) $NaI, CuSO_4$	б) $Pb(NO_3)_2$
<b>7.</b>	a) $Ni(NO_3)_2, AlCl_3$	б) $Cr_2(SO_4)_3$	<b>8.</b>	a) $NaCl, FeSO_4$	б) $Co(NO_3)_2$
<b>9.</b>	a) $Mg(NO_3)_2, ZnCl_2$	б) $CrSO_4$	<b>10.</b>	a) $VCl_3, NaNO_3$	б) $CaI_2$
<b>11.</b>	a) $Sn(NO_3)_2, ZnBr_2$	б) $CoCl_2$	<b>12.</b>	a) $PbCl_2, Cu(NO_3)_2$	б) $FeI_2$
<b>13.</b>	a) $Ba(NO_3)_2, CuBr_2$	б) $LiCl$	<b>14.</b>	a) $ZnCl_2, Ni(NO_3)_2$	б) $CuCl_2$
<b>15.</b>	a) $Bi(NO_3)_3, CuI_2$	б) $LiNO_3$	<b>16.</b>	a) $SnCl_2, Pb(NO_3)_2$	б) $CrSO_4$
<b>17.</b>	a) $Hg(NO_3)_2, NaCl$	б) $BaS$	<b>18.</b>	a) $CdBr_2, AgNO_3$	б) $MgCl_2$

## Лабораторна робота №3 «Корозія і захист металів»

**Мета роботи:** вивчити умови виникнення корозії, ознайомитися з найбільш важливими методами захисту від корозії.

**Прилади, посуд, реактиви:** пластинки заліза, оцинкованого, лудженого заліза; гранули цинку; мідний дріт; наждачний папір, фільтрувальний папір, хімічні пробірки, стакани; розчини солей  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $CuSO_4$ , спеціального реактиву (3%  $NaCl$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ) та фенолфталеїну); розчин  $H_2SO_4$ .

Щоб виконати роботу, **Ви повинні пам'ятати!**

1. *Корозія металів* – це мимовільно протікаючий окисно-відновний процес руйнування металу під впливом навколишнього середовища, що відбувається з виділенням енергії і розсіюванням речовини.
2. *Анод* – це електрод, на якому відбувається процес окиснення, тобто віддача електронів.
3. *Катод* – це електрод, на якому відбувається процес відновлення, тобто приєднання електронів.
4. *Хімічна корозія* – це руйнування металів з окисненням в навколишньому середовищі без виникнення електричного струму в системі.
5. *Електрохімічна корозія* – це просторово розділений окисно-відновний процес руйнування металу, який протікає в середовищі електроліту і супроводжується виникненням усередині системи електричного струму, що зветься корозійним струмом.
6. *Протекторний захист* полягає в тому, що до металевого виробу, який піддається електрохімічній корозії, підключають деталь – протектор, виготовлений з більш активного металу, ніж метал виробу. Протектор руйнується, а металевий виріб залишиться незмінним.

*Приклад послідовного запису хімізму корозії:*

Розглянемо атмосферну корозію сталевого виробу. Сталь – це сплав заліза з вуглецем, в якому вміст вуглецю менше 2%. У сталі присутній цементит ( $Fe_3C$ ). Під час електрохімічної корозії у вологому повітрі ( $O_2 + 2H_2O$ ) залізо і цементит утворюють мікрогальванопару, в якій роль анода виконує залізо, а цементит – роль катода.

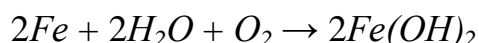
Схема процесу:



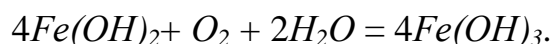
Анодний процес:  $Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$

Катодний процес:  $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$  киснева деполіаризація

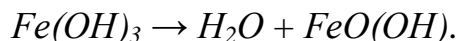
Сумарне рівняння корозійного процесу руйнування сталевого виробу, що знаходиться у вологому повітрі:



Для заліза характерніший ступінь окиснення (3+), тому процес окиснення йде далі:



Під час нагрівання  $Fe(OH)_3$  втрачає воду:



Продукти корозії  $Fe(OH)_3$  і  $FeO(OH)$ .

**Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!! (стор 7-8)**

№	Зміст роботи	Рівняння реакцій, спостереження, розрахунки
1	<p align="center"><b>Дослід №1</b></p> <p><b>Типи корозійних руйнувань.</b> Змочіть фільтрувальний папір розчином <math>K_3[Fe(CN)_6]</math> і покладіть його на зачищену поверхню залізної пластинки. Зверху покладіть 2-3 листи чистого паперу і невеликий вантаж. Через 20 хвилин зніміть фільтрувальний папір і роздивіться форми синіх плям. Зробіть висновок про тип корозійного руйнування: суцільна корозія, плямами або точкова (піттинг)?</p>	$Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + K_3[Fe(CN)_6]$
2 2.1 2.2 2.3	<p align="center"><b>Дослід №2</b></p> <p><b>Контактна корозія</b></p> <p>2.1 - У пробірку налийте <math>1\text{ см}^3</math> розчину сульфатної кислоти і опустіть одну гранулу цинку. Спостерігайте за швидкістю розчинення цинку. Напишіть рівняння хімічної реакції.</p> <p>2.2 - Через одну хвилину до гранули цинку, що знаходиться в розчині <math>H_2SO_4</math> доторкніться мідним дротом. Чому розчинення цинку стало інтенсивнішим? Напишіть схему ГЕ, рівняння реакції, зробіть висновки.</p> <p>2.3 - Додайте до гранули цинку, що знаходиться в розчині <math>H_2SO_4</math> декілька краплин розчину <math>CuSO_4</math>. Чому розчинення цинку стало інтенсивнішим? Напишіть рівняння реакції, зробіть висновки.</p>	$Zn + H_2SO_4 \rightarrow$ $Zn + H_2SO_4 + Cu \text{ (мідний дріт)} \rightarrow$ <p>Схема ГЕ:</p> <p>Процеси:</p> <p><b>А:</b></p> <p><b>К:</b></p> $EPC_{\text{теор.}} = E_K - E_A =$ $Zn + H_2SO_4 + CuSO_4 \rightarrow$ <p>Схема:</p> <p>Процеси:</p>

	<p align="center"><b><u>Дослід №3</u></b></p> <p><b>Корозія при порушенні анодного та катодного покриттів.</b></p> <p>У два стаканчики налийте розчин спецреактиву (Натрій хлориду і червоної кров'яної солі).</p> <p>3.1 - У перший стаканчик опустіть пластинку оцинкованого заліза з нанесеними на ній глибокими подряпинами.</p> <p>3.2 - У другий стаканчик опустіть пластинку лудженого заліза, теж з подряпинами.</p> <p>У якому стакані іржавіє залізо? Чому? Складіть схеми ГЕ, рівняння анодних і катодних корозійних процесів в кожному випадку.</p>	<p align="center"><b>Оцинковане залізо</b></p> <p>Схема: Процеси:</p> <p><b>А:</b> <b>К:</b></p> <p><math>EPC_{теор.} = E_K - E_A =</math></p>	<p align="center"><b>Луджене залізо</b></p> <p>Схема: Процеси:</p> <p><b>А:</b> <b>К:</b></p> <p><math>EPC_{теор.} = E_K - E_A =</math></p>
<p><b>4</b></p>	<p align="center"><b><u>Дослід №4</u></b></p> <p><b>Атмосферна корозія в результаті різного доступу кисню.</b></p> <p>Візьміть залізну пластинку і наждачним папером зачистіть на ній невелику ділянку. Обполосніть її водою і обсушіть її фільтрувальним папером. На зачищену ділянку нанесіть краплю спеціального реактиву що складається з 3% <math>NaCl</math>, <math>K_3[Fe(CN)_6]</math> та фенолфталеїну. Через 3-5 хвилин у центрі краплі з'явиться синій колір, а скраю її – рожеве або малинове забарвлення. Поясніть появу цих забарвлень. Складіть схему утвореної гальванопари. Запишіть рівняння реакції, зробіть висновок.</p>	<p>Схема ГЕ: Процеси:</p> <p><b>А:</b> <b>К:</b></p> <p><math>EPC_{теор.} = E_K - E_A =</math></p> <p>Чому в центрі краплі з'явилось синє забарвлення? Напишіть рівняння реакції. Чому з'явилось рожеве забарвлення по краях краплі?</p>	

**Висновки:**

## Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

У кожному завданні:

- а) поверхня основного металу..... вкрита металом покриття .....  
Визначити тип захисту від корозії. Записати рівняння корозії в кислому та нейтральному середовищах;
- б) при контакті основного Me (завдання а) з наведеними далі металами ..... визначити, в якому випадку швидкість корозії більш інтенсивна. Записати усі необхідні рівняння, дати повне пояснення:

№ завдання	Основний метал (а)	Метал покриття	Наведені далі метали (до завдання б)
1.	<i>Fe</i>	<i>Mo</i>	<i>Mg, Ni, Ag, Cd</i>
2.	<i>Cd</i>	<i>Fe</i>	<i>Al, Zn, Sn, Cu</i>
3.	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd, Fe, Co, Sb</i>
4.	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn, V, Sn, Bi</i>
5.	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb, Cu, Bi, Ag</i>
6.	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ti, Zn, Co, Cu</i>
7.	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>V, Cr, Fe, Ge</i>
8.	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Be, Cd, Sn, Cu</i>
9.	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Sn, Pb, Ge, Bi</i>
10.	<i>Al</i>	<i>Mo</i>	<i>Zn, Cd, Fe, Ag</i>
11.	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu, Ag, Co, W</i>
12.	<i>Sn</i>	<i>Fe</i>	<i>Pb, Ni, Sb, Hg</i>
13.	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>V, Mn, Ge, W</i>
14.	<i>Fe</i>	<i>Au</i>	<i>Cr, Sn, Hg, Co</i>
15.	<i>Bi</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr, Pb, Cd, V</i>
16.	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mo, Bi, Be, Hg</i>
17.	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn, Cr, Cu, Fe</i>
18.	<i>Co</i>	<i>Cd</i>	<i>Ti, Cu, Pb, Cr</i>

## 2 ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

### 2.1 Гетерогенні дисперсні системи, їх особливості

*Дисперсною* (від лат. – *disperses*) називають систему, у якій дрібні частинки однієї або кількох речовин (дисперсної фази) рівномірно розподілені між частинками іншої (дисперсійного середовища). Подрібнення речовини називають *диспергуванням*.

Систему, в якій частинки диспергованої речовини мають розмір більший за  $1 \cdot 10^{-9}$  м і складають окрему фазу щодо дисперсійного середовища, називають *гетерогенною*. Саме *гетерогенність* (багатофазність) є однією із характерних ознак дисперсних систем.

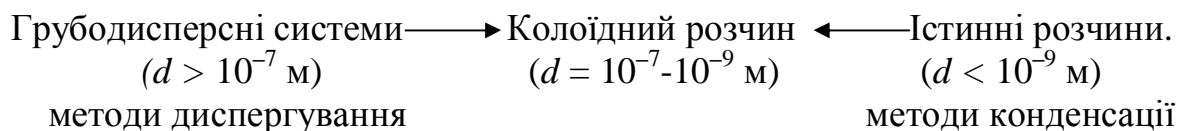
Загальною ознакою будь-якої дисперсної системи є ступінь подрібнення частинок дисперсної фази або *ступінь дисперсності*.

*Колоїдний розчин (золь)* – це ультрамікрогетерогенна система, у якій дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – тверді частинки розміром  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  м.

Умовами утворення колоїдних розчинів є:

- а) мала розчинність речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі;
- б) відповідний ступінь дисперсності речовини ( $d = 10^{-7}$ - $10^{-9}$  м);
- в) наявність стабілізатора, який надає частинкам дисперсної фази однойменного заряду, що перешкоджає їх об'єднанню (агрегації).

Колоїдні розчини за ступенем дисперсності займають проміжне місце між грубодисперсними системами та молекулярно-іонними системами (істинними розчинами). Тому золі можна одержати або шляхом подрібнення відносно великих частинок до колоїдних розмірів, або внаслідок об'єднання окремих молекул чи атомів розчиненої речовини істинних розчинів. Відповідно до цього методи одержання колоїдно-дисперсних систем поділяють на диспергаційні та конденсаційні:

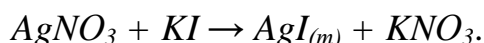


*Конденсаційні методи.* Ця група методів вигідна з енергетичної точки зору, адже укрупнення мікрочастинок шляхом об'єднання атомів або молекул під дією ван-дер-ваальсових сил відбувається без витрати енергії ззовні. Конденсаційні методи одержання колоїдних систем поділяють на фізичні та хімічні [3].

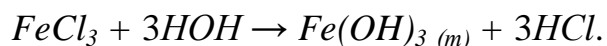
При одержанні золів методом хімічної конденсації *стабілізатором* є одна з *реагуючих речовин*, що взята в надлишку, або ним може бути електроліт, що утворюється внаслідок перебігу паралельної реакції.

- *Реакції подвійного обміну* дають змогу одержати золі малорозчинних сполук: сульфатів, карбонатів, сульфідів, фосфатів багатьох металів, галогенідів аргентуму, силікатної кислоти тощо.

*Одержання золю аргентум йодиду.* При змішуванні розведених розчинів аргентум нітрату та калій йодиду за умови, що один із реактивів є у надлишку, аргентум йодид не випаде в осад, а утворюється злегка каламутний колоїдний розчин (взятий у надлишку розчин, є стабілізатором).



- *Реакцією гідролізу* одержують золі гідроксидів феруму (III), алюмінію, хрому (III), купрум, цинку тощо. З цією метою розчин солі відповідного металу доливають до киплячої води. Наприклад, у гарячій воді гідроліз  $\text{FeCl}_3$  відбувається до кінця:



Проте утворення осаду не спостерігається.

- *Окисно-відновні реакції* лежать в основі одержання золів сірки, благородних металів, манган діоксиду тощо.

В окрему групу виділено метод одержання колоїдних розчинів за допомогою пептизації.

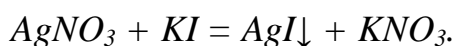
*Диспергаційні методи.* Крім конденсаційних, існують також диспергаційні методи одержання золів.

Суть методів зводиться до подрібнення крупніших частинок до колоїдного ступеня дисперсності. При диспергуванні речовини витрачається робота на створення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії. Залежно від виду витраченої енергії, ці методи поділяють на механічні, електричні та акустичні.

#### *Будова колоїдних частинок*

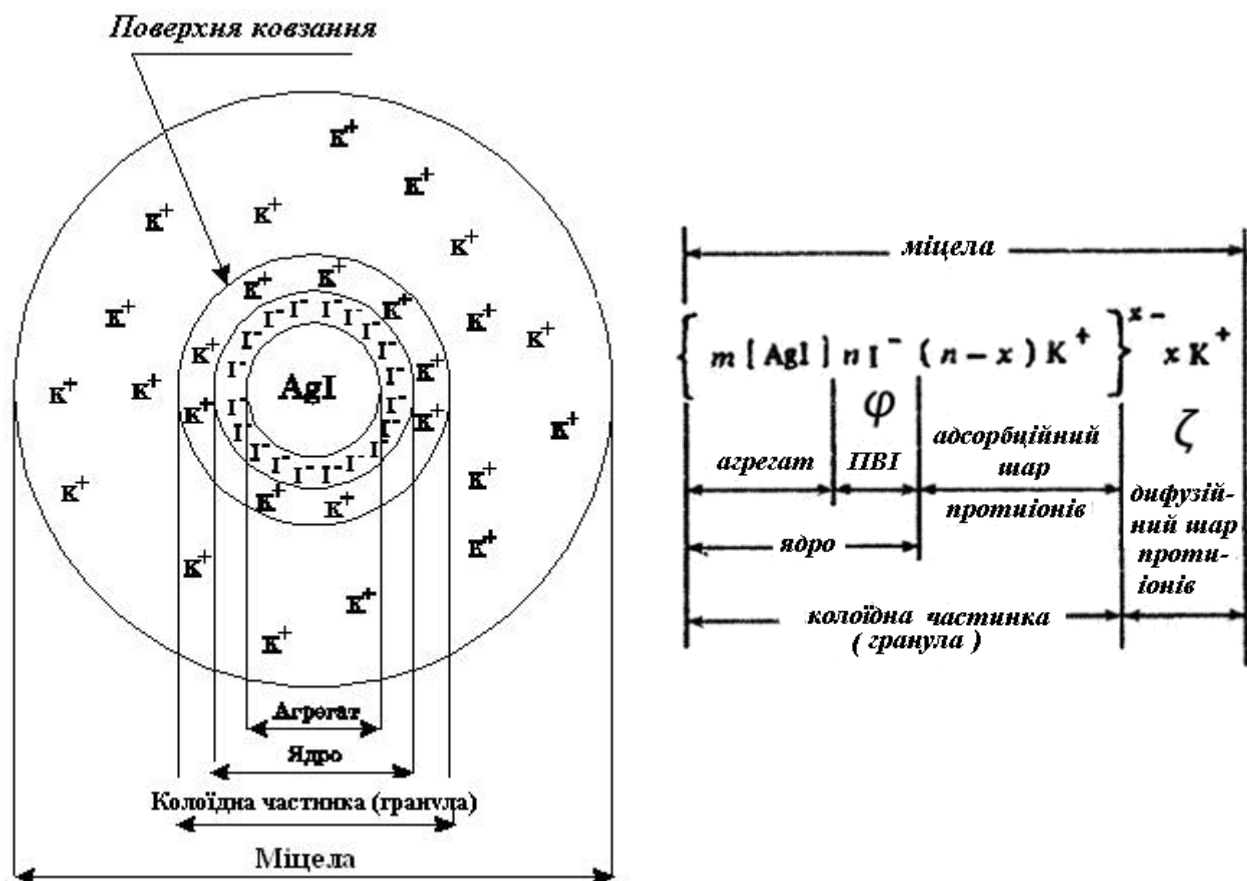
*Колоїдні розчини* або ліозолі складаються з міцел (твердої дисперсної фази, навколо якої існує ПЕШ) та безперервного дисперсійного середовища, у якому містяться міцели, що рухаються внаслідок теплового (броунівського) руху. Крім того, в дисперсійному середовищі розчинені електроліти, неелектроліти та ПАВ, які є стабілізаторами колоїдної системи. Міцели мають складну будову, яка залежить від умов одержання золю. Вони не розчинні у дисперсійному середовищі і можуть мати як кристалічну, так і аморфну будову. Розглянемо схематичну будову міцели аргентум йодиду (рис. 28).

У центрі заходиться агрегат, що складається з великого числа  $m$  молекул  $\text{AgI}$ , які утворюються за реакцією:



Якщо реагуючі компоненти взяти в еквівалентних кількостях, то колоїдний розчин не утвориться, тому що виростуть великі кристали  $AgI$ , які випадуть в осад. Для утворення тонкодисперсної твердої фази у системі повинен бути присутній стабілізатор (надлишок одного із реагуючих компонентів), що і утворить ПЕШ навколо твердої фази, який перешкоджатиме росту великих кристалів і злипанню частинок. Якщо стабілізатором буде йодид калію, то на твердій поверхні будуть адсорбуватися йони йоду (правило Панета-Фаянса).

Згідно правила Панета-Фаянса на поверхні кристалу адсорбується ті йони, що входять до структури кристалу. Отже на агрегаті буде адсорбуватись  $n$  йонів йоду (їх кількість залежить від наявності адсорбційних центрів, тобто йонів срібла, що знаходяться на поверхні кристалу). Йони йоду називаються *потенціалвизначаючими (ПВІ)*, вони і надають негативний заряд твердій поверхні. Тверда поверхня разом з адсорбованими йонами йоду називається *ядром* [4].



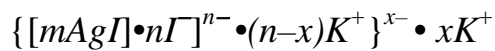
**Рис. 28 – Схема будови міцели аргентум йодиду (йодиду срібла) з від'ємно зарядженою колоїдною частинкою**

Оскільки у системі існують йони протилежного знаку (у нашому випадку йони Калію), вони нейтралізують заряд твердої поверхні, тобто



утворюють шар протиіонів. Згідно з теорією Штерна шар протиіонів умовно поділяється на два шари: адсорбційний та дифузійний.

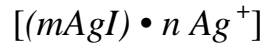
*Адсорбційний шар* складається з  $(n-x)$  йонів Калію, він тонкий і міцно пов'язаний з твердою поверхнею за рахунок ван-дер-ваальсових сил ядра, а також сил електростатичного притягання. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів (виділені фігурними дужками) називається *колоїдною частинкою або гранулою*. Решта  $x$  протиіонів слабше пов'язані з ядром (лише за рахунок сил електростатичного притягання) і розташовуються у рідкій фазі на деякій відстані від ядра внаслідок теплового руху. Тому цей шар називається *дифузійним*, а утворена гранула разом з дифузійним шаром отримала назву міцели. Міцелу можна записати у вигляді структурної формули:



Міцела в цілому – електронейтральна. Величина чисел  $m$ ,  $n$  і  $x$  залежить від умов одержання та очистки золю і може змінюватися у широких межах

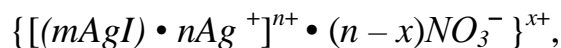
Якщо реакція відбувається за надлишку  $AgNO_3$  то ПВІ будуть йони  $Ag^+$ .

На поверхні агрегату  $(mAgI)$  виникає позитивно заряджений шар з  $n$  йонів  $Ag^+$ . Цю частинку називають *ядром*, записують таким чином:

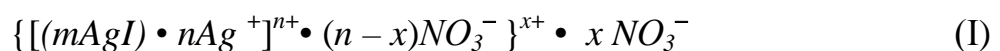


Під дією електростатичних сил на поверхні ядра притягуються йони стабілізатора протилежного знаку  $(NO_3^-)$ , які називають *протиіонами*.

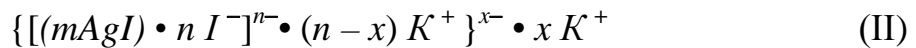
Частина протиіонів  $(n-x)NO_3^-$ , яка зазнає дії як електростатичних, так і ван-дер-ваальсових сил ядра, утримується на досить близькій відстані від ядра і утворює *адсорбційний шар* протиіонів. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів утворює колоїдну частинку – *гранулу*, знак заряду якої визначається знаком заряду потенціалвизначальних йонів:



Решта  $x$  протиіонів  $NO_3^-$ , яка необхідна для повної компенсації заряду поверхні, слабше зв'язана з ядром (діють тільки сили електростатичного притягання), поступово дифундує у напрямку розчину і утворює *дифузійний шар*. Сумарний заряд усіх протиіонів за величиною дорівнює заряду поверхні ядра, тобто сумарному заряду потенціалвизначальних йонів. Гранула разом з дифузійним шаром утворює електронейтральну *міцелу*, будову якої представляють у вигляді формули:

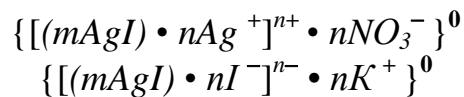


Якщо стабілізатором цього золю буде  $KI$  (надлишок) то одержимо:



Отже, змінюючи співвідношення між кількостями реагуючих речовин, можна одержати золь з позитивним або негативним зарядом гранул.

У випадку, коли концентрації обох електролітів рівні, міцела буде знаходитися в *ізоелектричному стані*, який можна записати міцелярною формулою наступного вигляду :



При *електрофорезі* під дією електричного поля до одного з електродів рухаються колоїдні частинки, до іншого – йони дифузного шару. До катоду (**K-**) будуть рухатися позитивні частинки:  $[(mAgI) \cdot nAg^{+}]^{n+}$  з міцели (I),  $K^{+}$  з міцели (II).

До аноду (**A+**) будуть рухатися негативні частинки:  $[(mAgI) \cdot nI^{-}]^{n-}$  з міцели (II) та  $NO_3^{-}$  з міцели (I).

У залежності від величини міжфазної взаємодії дисперсні системи поділяють на:

- **гідрофільні** (речовина та розчинник – гідрофільні речовини ( $CaCO_3$  и  $H_2O$ )). У гідрофільних системах міжмолекулярна взаємодія достатньо велика, поверхневе натягіння мале, і такі системи термодинамічно стійкі, тому що в таких системах часточки речовини мають об'ємну оболонку з молекул розчинника.

- **гідрофобні** (сірка (гідрофобна речовина) та вода (гідрофільний розчинник)). В гідрофобних системах міжмолекулярна взаємодія маленька, тому що частки утворюють навколо себе тільки тонку оболонку з молекул розчинника, поверхневий натяг великий, внаслідок чого система термодинамічно нестабільна. Для існування стійких колоїдних розчинів з гідрофобними речовинами до їх складу вводять стабілізатори, зокрема, ВМС (ПАР) (розчинний кофе).

### ***Стабільність і коагуляція дисперсних систем (за Песковим)***

Найбільш важливою властивістю колоїдних розчинів є висока ступень їх лабільності. Під впливом мало важливих, з нашої точки зору, причин, наприклад, додавання незначної кількості електролітів, нагрівання, механічної обробки, освітлення, підвищення температури, а іноді самодовільно колоїдні розчини підлягають коагуляції. При коагуляції частинки речовини збільшуються, золь мутніє, перетворюється на суспензію і через час випадає осад – **коагулянт**. Іноді при коагуляції рідкі золі застигають, перетворюючись на прозорі студні – **гелі**. Навіть при самому дбайливому зберіганні золі мають визначальний строк існування, з часом «старіють» і в решті решт коагулюють або желатинують [3].

Розрізняють два види стійкості дисперсних систем – агрегативну та кінетичну.

**Кінетична стійкість** – здатність дисперсної фази перебувати у зваженому стані й неседиментувати. Високодисперсні системи внаслідок наявності седиментаційно – дифузійної рівноваги мають високу кінетичну стійкість.

**Агрегативна стійкість** – здатність дисперсної системи зберігати певний ступінь дисперсності, не поєднуючись у більші агрегати. Порушення агрегативної стійкості, внаслідок чого відбувається збільшення розміру колоїдних частинок, що призводить до їхнього осадження, називається коагуляцією. Колоїдні розчини агрегативно нестійкі.

#### **Фактори стійкості колоїдних розчинів:**

- 1) Наявність заряду у дисперсних частинок (дзета-потенціал). Чим більше дзета-потенціал, тим вище стійкість, тому що при зустрічі однойменно заряджені частинки відштовхуються з великою силою.
- 2) Здатність до сольватації (гідратації) протионів дифузійного шару. Чим більш гідратовані протиіони дифузійного шару, тим товща загальна гідратна оболонка навколо гранули й тим стабільніша дисперсна система (розклинююча дія).
- 3) Адсорбційно-структуруючі властивості дисперсних систем. Гідрофобні частинки добре адсорбують на своїй поверхні ПАР (ВМС), що мають гідрофільні властивості.

У такий спосіб на поверхні гідрофобного золю створюються адсорбційно-гідратні шари значної довжини й щільності, забезпечуючи високу стабілізацію навіть за умов дуже високих концентрацій дисперсної фази.

Здатність ВМС захищати гідрофобні золі від коагуляції називається захисною дією або колоїдним захистом. У біоорганізмах усі колоїдні розчини захищені.

До зовнішніх факторів, що викликають коагуляцію колоїдних розчинів відносять: підвищення температури, збільшення концентрації, механічна дія (струшування), опромінення, додавання хімічних реагентів, зокрема, електролітів.

Найбільш істотним фактором, що викликає коагуляцію, є дія електролітів.

#### **Правила коагуляції наступні:**

**1.** Всі електроліти викликають коагуляцію золю, тому що зменшують товщину подвійного електричного шару і величину дзета-потенціалу.

**2.** Коагуляцію позитивно заряджених гранул колоїду викликають аніони, негативно заряджених міцел – катіони. Електроліти переводять міцелу в ізоелектричний стан:



Критичне значення дзета-потенціалу, при якому починається коагуляція  $\pm 30\text{мВ}$ .

**3.** Коагулююча дія електроліту характеризується пороговою концентрацією або порогом коагуляції ( $C_K$ ).

**Поріг коагуляції** ( $C_K$ ) – це найменша концентрація електроліту (в ммоль), яку необхідно додати до  $1\text{ дм}^3$  колоїдного розчину, щоб викликати коагуляцію.

$$C_K = \frac{V_{ел} \cdot C_{ел} \cdot 1000}{V_{золю} + V_{ел}}, \text{ ммоль/дм}^3.$$

Величина, зворотня порогу коагуляції, має назву коагулююча здатність:

$$P = \frac{1}{C_K}.$$

**4.** Коагулююча здатність йонів залежить від величини заряду йона. Чим більший заряд, тим більша коагулююча здатність (правило Шульце-Гарді).

$$V_K = \frac{1}{C_K},$$

*Коагулююча здатність* – це об'єм золю, для коагуляції якого потрібно  $1\text{ ммоль}$  електроліту.

Коагулюючу дію виявляє не вся молекула електроліту, а лише той йон, знак якого протилежний до заряду гранули. Ці йони електроліту називають *коагулюючими* або *йонами-коагуляторами*. Така закономірність була встановлена М. Гарді 1900 року.

**5.** За правилом Шульце, коагулююча здатність йона тим більша, чим більший його заряд. Тому найменший поріг коагуляції будуть мати електроліти, що містять багатозарядний йон-коагулятор.

$$C_{пор}(K^+) > C_{пор}(Ca^{2+}) > C_{пор}(Al^{3+}); \quad C_{пор}(Cl^-) > C_{пор}(SO_4^{2-}) > C_{пор}(PO_4^{3-})$$

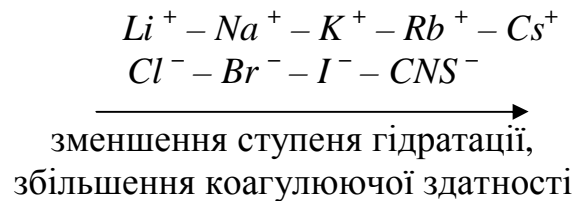
Поріг коагуляції є оберненим до заряду йона ( $z$ ) в шостій степені:

$$C_{пор} = \frac{1}{z^6}.$$

Тому значення порогів коагуляції для одно-, дво- і тризарядних йонів відносяться як:

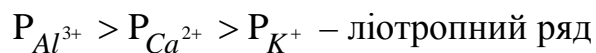
$$C_1 : C_2 : C_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 730 : 11,4 : 1$$

6. У неорганічних йонів (катионів і аніонів) однакового заряду коагулююча активність зростає із зменшенням ступеня гідратації та збільшенням радіуса йона.



Це пояснюється тим, що менш гідратований йон легше адсорбується і сильніше притягається зарядженою частинкою.

Такі ряди йонів називають *ліотропними* або *рядами Гофмейстера*.



$C_{K^+} > C_{Ca^{2+}} > C_{Al^{3+}}$ , тобто чим менший заряд йону, тим при більшій концентрації буде протікати коагуляція (вище порогова концентрація).



7. Йони органічних сполук виявляють кращу коагулюючу активність порівняно з неорганічними. Це пояснюється тим, що органічні йони характеризуються великою специфічною адсорбційною здатністю і легше входять у внутрішню частину подвійного електричного шару колоїдних частинок. *За правилом Траубе, у гомологічних рядах електролітів з органічними йонами коагулююча здатність рівномірно збільшується із зростанням довжини вуглеводневого залишку.*

Високою коагулюючою здатністю володіють  $H^+$  та  $OH^-$  йони.

При коагуляції золів сумішами електролітів можна спостерігати наступні явища:

**Адитивність** – коагулююча дія електролітів дорівнює сумі коагулюючих дій кожного електроліту. Таке явище буває рідко, в тих випадках, коли йони-коагулянти мають однаковий заряд і близькі за ступенем гідратації.

**Антагонізм** – коагулююча дія суміші менша, ніж їхня дія окремо.

**Синергізм** – коагулююча дія йонів у суміші підвищується.

**Звикання.** Якщо до золю додавати електроліт – коагулятор невеликими порціями через великі проміжки часу, коагуляція не настає, хоча загальна кількість електроліту набагато перевищує поріг коагуляції.

**Взаємна коагуляція золів.** Якщо змішати два колоїдних розчини, які містять частинки із протилежними зарядами, вони швидко коагулюють. У цьому випадку процес має електростатичну природу.

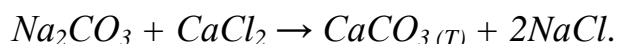
Явище взаємної коагуляції широко використовується для очищення природних і промислових вод. На водопровідних станціях перед подачею

води на піскові фільтри до неї додають солі  $Al_2(SO_4)_3$  або  $FeCl_3$ . У результаті гідролізу утворюються позитивно заряджені золі  $Al(OH)_3$  або  $Fe(OH)_3$ , які викликають швидку коагуляцію негативно заряджених частинок ґрунту, мікрофлори, органічних домішок.

## 2.2 Приклади розв'язання завдань

**Приклад 1.** Записати схему будови колоїдних частинок  $CaCO_3$  зі стабілізатором  $Na_2CO_3$ .

**а)** Нехай до розчину  $Na_2CO_3$  краплями додають розчин  $CaCl_2$ . Отже,  $Na_2CO_3$ , взятий у надлишку, є стабілізатором. При цьому відбувається така хімічна реакція:



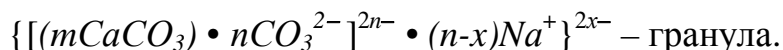
Пишемо умовну хімічну формулу міцели: спочатку треба виділити три основні частини: *ядро, адсорбційний і дифузний шари йонів.*

Основу колоїдних частинок золю складають молекули (мікрочастинки) малорозчинного  $CaCO_3$  ( $m$ ), сукупність яких ( $m$  молекул) утворює *агрегат*:  $(mCaCO_3)$ .

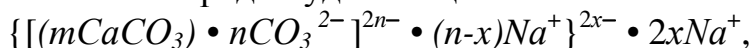
На поверхні агрегату, за *правилом Панета-Фаянса*, вибірково адсорбуються ті йони стабілізатора, які можуть добудовувати кристалічну ґратку твердої фази. Це *потенціалвизначальні йони* (ПВЙ). Якщо реакція відбувається за надлишку  $Na_2CO_3$ , то на поверхні агрегату виникає негативно заряджений шар з  $n$  йонів  $CO_3^{2-}$  (потенціалвизначальні йони). Агрегат з ПВЙ, які увійшли до його складу, називають *ядром*:



Під дією електростатичних сил до поверхні ядра притягуються йони стабілізатора протилежного знаку (у даному випадку,  $Na^+$ ), які називають *протийонами*. Частина протийонів  $(n-x)Na^+$ , утворює *адсорбційний шар* протийонів. Ядро разом з адсорбційним шаром протийонів утворює колоїдну частинку – *гранулу*, знак заряду якої визначається знаком заряду потенціалвизначальних йонів:

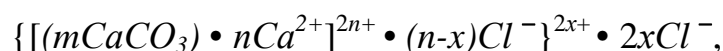


Решта  $x$  протийонів  $Na^+$ , яка необхідна для повної компенсації утворює *дифузний шар*. Сумарний заряд усіх протийонів дорівнює за величиною заряду поверхні ядра, тобто сумарному заряду потенціалвизначальних йонів. Гранула разом з дифузним шаром утворює електронейтральну *міцелу*, будову якої в цілому зручно представляти у вигляді формули. У наведеному прикладі, коли стабілізатором є  $Na_2CO_3$ , гранула має позитивний заряд і будова міцели має такий вигляд:



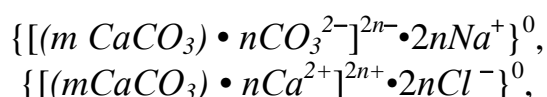
**б)** Схема будови колоїдних частинок з іншим стабілізатором.

Якщо стабілізатором цього золю є  $CaCl_2$ , то одержимо золь  $CaCO_3$  з позитивним зарядом гранули:

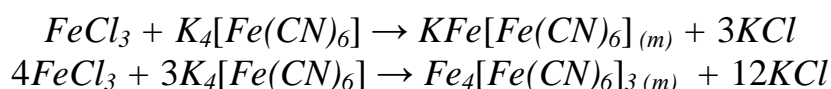


Отже, змінюючи співвідношення між кількостями реагуючих речовин, можна одержати золь з позитивним або негативним зарядом гранул.

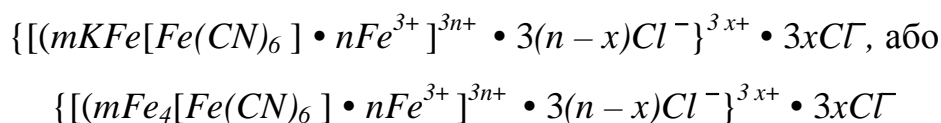
**в)** Міцела буде знаходитися в *ізоелектричному стані*, якщо концентрації електролітів рівні:



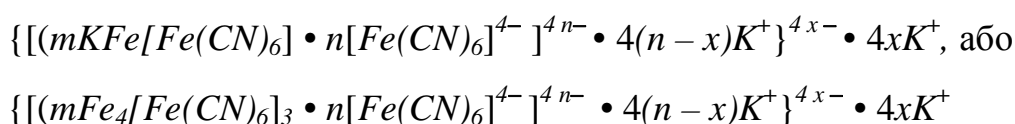
**Приклад 2.** Золь берлінської блакиті одержують в результаті реакції між розчинами солі  $FeCl_3$  і калій гексаціаноферату (II) (жовтої кров'яної солі):



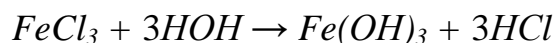
**а)** Стабілізатор –  $FeCl_3$ . За рахунок адсорбції на агрегаті йонів  $Fe^{3+}$  гранули мають позитивний заряд. Будова міцели:



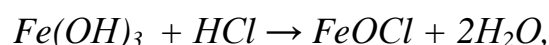
**б)** Стабілізатор –  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Будова міцели, гранули якої мають негативний заряд, має такий вигляд:



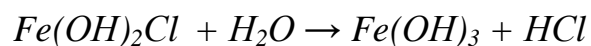
**Приклад 3.** Реакцією *гідролізу* одержують золі гідроксидів феруму (III), алюмінію, хрому (III), купрум, цинку тощо. Наприклад, у гарячій воді гідроліз  $FeCl_3$  відбувається до кінця:



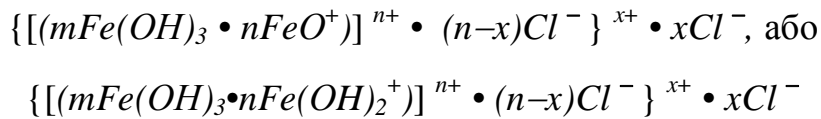
Утворення осаду не спостерігається. Під час перебігу допоміжної реакції



або з урахуванням III ступеня гідролізу

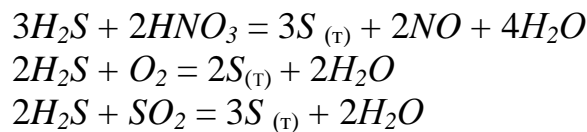


Утворюється електроліт  $FeOCl$  або  $Fe(OH)_2Cl$ , який виконує функцію стабілізатора, будова міцели може бути такою:

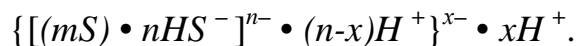


**Приклад 4.** Окисно-відновні реакції лежать в основі одержання золів сірки, благородних металів, манган діоксиду тощо.

1) Золь сірки можна одержати за реакцією окиснення гідроген сульфїду (сірководню) (взятим у надлишку) одним з окисників (нітратна кислота, кисень, сульфур діоксид та ін.):



Будова міцели золю сірки:



2) Золі благородних металів (срібла, золота) можна одержати відновленням їх солей у лужному середовищі карбонатів розчинами таніну, альдегідів (формальдегіду) за такими схемами:

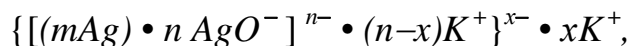
а) золь срібла (жовто-коричневого кольору)



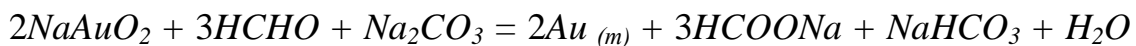
Рівняння реакції утворення стабілізатора  $KAgO$ :



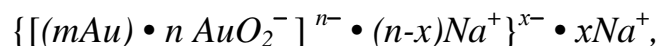
Будова міцели:



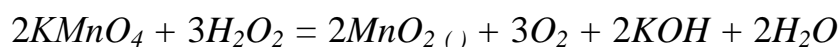
б) золь золота (червоного кольору)



У надлишку беруть  $NaAuO_2$  (стабілізатор), будова міцели:



в) золь манган діоксиду (червоно-коричневого кольору), у надлишку  $KMnO_4$

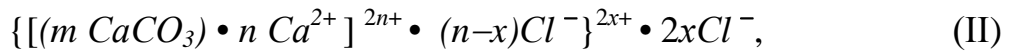
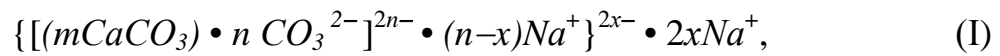


Будова міцели :  $\{[(mMnO_2) \cdot nMnO_4^-]^{n-} \cdot (n-x)K^+ \}^{x-} \cdot xK^+$



**Приклад 5.** До золю (приклад 1) вкажіть, які йони електролітів будуть викликати коагуляцію і де поріг коагуляції менший.

Записуємо умовну хімічну формулу міцел:



а) Кагулюючу дію виявляє не вся молекула електроліту, а лише той йон, знак якого протилежний до заряду гранули. Для (I) – це катіони, для (II) – аніони.

б) Коагулююча здатність йона тим більша, чим більший його заряд. Найменший поріг коагуляції будуть мати електроліти, що містять багатозарядні йони-коагулятори. Для (I) міцели:

$$C_{\text{пор}}(K^+) > C_{\text{пор}}(Ca^{2+}) > C_{\text{пор}}(Al^{3+}),$$

солі алюмінію будуть мати меншій поріг коагуляції:  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ .

Для (II) міцели:

$$C_{\text{пор}}(Cl^-) > C_{\text{пор}}(SO_4^{2-}) > C_{\text{пор}}(PO_4^{3-}),$$

це фосфати  $Na_3PO_4$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  – гексоціаноферат(II),  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  – гексоціаноферат(III) – комплексні аніони тощо, а значення порогів коагуляції для 1-, 2-, 3-зарядних йонів відносяться як:

$$C_1 : C_2 : C_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 730 : 11,4 : 1$$

### 2.3 Завдання для самоперевірки

1. Які розчини називають колоїдними?
2. Які існують методи одержання колоїдних розчинів?
3. Які існують методи одержання емульсій?
4. Сформулюйте основні умови одержання колоїдних розчинів.
5. Поясніть будову міцели гідрозолу.
6. Запишіть формулу колоїдної міцели  $AgI$  з позитивно та з від'ємно зарядженою частинкою та вкажіть її структурні одиниці.
7. Сформулюйте правило Панета-Фаянса.
8. Чому гранула колоїдної міцели має заряд?
9. З чого складається подвійний електричний шар?
10. В чому полягає механізм електрофорезу?
11. Як пояснити явище електроосмосу?
12. Які види стійкості характерні для гідрофобних золь?
13. Якими факторами зумовлені різні види стійкості?
14. Що таке коагуляція? Які фактори можуть її спричинити?
15. Що таке поріг коагуляції? Як він залежить від величини заряду йона коагулятора?
16. Як відбувається коагуляція при дії на золь суміші електролітів?
17. В чому полягає явище диспергування зон коагуляції?
18. Що таке колоїдний захист? Його значення у фармації.
19. Що називають коагулюючою здатністю? Який її фізичний зміст?
20. Які йони введеного у золь електроліту спричиняють його коагуляцію?
21. Сформулюйте правило Шульце-Гарді.

## Лабораторна робота № 4 «Методи одержання колоїдних систем»

**Мета роботи:** навчитися отримувати основні колоїдні системи різними методами.

**Прилади, посуд, реактиви:** срібні електроди; джерело світла електронагрівальний прилад; хімічний посуд: пробірки, стакани, колби; 1% розчин желатину, спиртовий розчин сірки, 2 %-й розчин парафіну або каніфолі; розчини солей: 2% ферум хлорид, 1 н ферум хлорид, 2 н амоній карбонат, 0,01%  $K_4[Fe(CN)_6]$  калій гексаціаноферат (II).

Щоб виконати роботу, **Ви повинні пам'ятати:**

*Колоїдними розчинами*, або ліозолями, називають дисперсні системи, що складаються з дисперсної фази з частинками розміром  $10^{-7}$ –  $10^{-9}$  м і рідкого дисперсійного середовища.

Будь-яку речовину за конкретних умов можна перевести в колоїднодисперсний стан. Наприклад,  $NaCl$  у воді утворює істинний розчин (гомогенну систему), а в бензолі – колоїдну (гетерогенну) систему. В колоїдно-дисперсному стані кожна частинка являє собою агрегат молекул даної речовини.

Основні умови одержання колоїдних розчинів такі:

- речовина дисперсної фази практично не повинна розчинятися в дисперсійному середовищі;
- концентрація золю бути невеликою;
- в системі має бути присутнім третій компонент – стабілізатор.

Для приготування колоїдних розчинів треба враховувати, що вони є системами, які займають положення між грубодисперсними (суспензії та емульсії) і істинними розчинами, де речовина перебуває у вигляді молекул або йонів. Тому колоїдні розчини можуть бути отримані подрібненням грубих частинок на дрібніші – метод диспергації, або шляхом агрегації молекул у більші частинки – методи конденсації та пептизації.

Диспергування здійснюють у віброкульових млинах, тощо.

*Емульсіями* називаються дисперсні системи, що складаються з двох не змішуваних рідин, одна з яких міститься в другій у вигляді краплинок розміром  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  м. В емульсіях під маслом розуміють не тільки природні масла, а й будь-яку іншу органічну неполярну рідину, не розчинну у воді (гептан, керосин, бензол).

*Пінами* називають дисперсні системи, що складаються з газу, диспергованого в рідині. Вони є комірчасто-плівковими, зв'язаними дисперсними системами з великим об'ємним вмістом дисперсної фази – газу. У деяких випадках піна здатна тверднути. Тоді утворюються нові дисперсні системи з твердим дисперсійним середовищем, названі твердими пінами.

**Конденсаційні методи.** Ця група методів вигідна з енергетичної точки зору, адже укрупнення мікрочастинок шляхом об'єднання атомів або молекул під дією ван-дер-ваальсових сил відбувається без витрати енергії ззовні. Конденсаційні методи одержання колоїдних систем поділяють на фізичні та хімічні.

При одержанні золів методом хімічної конденсації *стабілізатором є одна з реагуючих речовин, що взята в надлишку*, або ним може бути електроліт, що утворюється внаслідок перебігу паралельної реакції.

- *Реакції подвійного обміну* дають змогу одержати золі малорозчинних сполук: сульфатів, карбонатів, сульфідів, фосфатів багатьох металів, галогенідів аргентуму, силікатної кислоти тощо.

- *Реакцією гідролізу* одержують золі гідроксидів феруму (III), алюмінію, хрому (III), купрум, цинку тощо. З цією метою розчин солі відповідного металу доливають до киплячої води. Наприклад, у гарячій воді гідроліз  $FeCl_3$  відбувається до кінця, утворення осаду не спостерігається.

- *Окисно-відновні реакції* лежать в основі одержання золів сірки, благородних металів, манган діоксиду тощо.

**Диспергаційні методи.** Крім конденсаційних, існують також диспергаційні методи одержання золів.

Суть методів зводиться до подрібнення крупніших частинок до колоїдного ступеня дисперсності. При диспергуванні речовини витрачається робота на створення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії. Залежно від виду витраченої енергії, ці методи поділяють на механічні, електричні та акустичні.

**Перевірка на ефект Тіндалля.**

Всі одержані золі слід перевірити на наявність світлорозсіювання. Для цього пробірку з колоїдним розчином встановлюють на оптичну лаву і збоку освітлюють пучком світла або направляють на розчин лазерний промінь. Якщо шлях променя видно – у дисперсній системі наявні колоїдні частинки, що розсіюють світло.

Якщо пучок світла пропускають крізь істинний розчин, світлорозсіювання майже відсутнє, шлях променя непомітний, і систему можна вважати гомогенною, оптично порожньою.

**Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!! (стор. 7-8)**

№	Зміст роботи	Рівняння реакцій, спостереження, розрахунки
1	Одержання гідрозолу Аргентума методом Бредига. Через заглиблені у воду срібні	Спостерігати: 1. Ефект утворення конуса Тіндалля – за бокового освітлення золю на темному

	<p>електроди пропускають електричний струм. Процес росту частинок срібла припиняється в області колоїдної дисперсності, якщо в систему ввести стабілізатор у вигляді 1 %-го розчину желатину або розчину електроліту, наприклад лугу. Частинки утвореного золю заряджені негативно</p>	<p>фоні спостерігається утворення світного конусу (за цим можна відрізнити золь від істинного розчину).</p> <p>2. Опалесценція – матове світіння золів (найчастіше голубуватих відтінків) як наслідок дифракційного розсіювання світла.</p>
2	<p><b>Одержання золю методом заміни розчинника.</b></p> <p>Сірка розчинна у спирті і не розчинна у воді; якщо спиртовий розчин сірки влити у воду, виникає гідрозоль сірки. Стабілізатором одержаного золю є оксиди сірки, присутні в ній, як домішки. Аналогічно розчиняючи водою 2%-й розчин парафіну або каніфолі, можна одержати відповідні гідрозолі.</p> <p>Для приготування колоїдного розчину в пробірку з водою доливають з крапельниці спиртовий розчин сірки або каніфолі до виникнення опалесценції.</p>	<p>Золь сірки</p> <p><u>Спостерігати:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ефект утворення конуса Тіндаля.</li> <li>2. Опалесценцію</li> </ol>
3	<p><b>Одержання золю ферум (III) гідроксиду по методу Грема.</b></p> <p>В цьому методі гідроліз розчину <math>FeCl_3</math> відбувається при взаємодії його з водним розчином амоній карбонату:</p> <p>До 50 см<sup>3</sup> 1н розчину <math>FeCl_3</math> при помішуванні приливайте по краплям 2н розчин амоній карбонату до тих пір, поки осад, який утворюється, повністю не розчиниться.</p>	<p>Рівняння реакції</p> $FeCl_3 + 2H_2O + (NH_4)_2CO_3 = Fe(OH)_3 + CO_2 + 2NH_4Cl + HCl$ <p>Записати йонні реакції, та скласти умовну формулу міцели</p> <p><u>Спостерігайте:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Утворюється (колір?) дуже стійкий золь;</li> <li>2. Ефект утворення конуса Тіндаля</li> </ol>
4	<p><b>Одержання золю берлінської лазурі.</b></p> <p>До 5 см<sup>3</sup> 0,01%-вого розчину калій гексаціаноферата (II) <math>K_4[Fe(CN)_6]</math> додати 2-3 краплини 2%-вого розчину ферум хлориду <math>FeCl_3</math>, безперервно</p>	<p>Рівняння реакції</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Записати всі необхідні рівняння</li> <li>2. Скласти умовну формулу міцели</li> </ol>

	помішуючи. Утворюється золь берлінської лазури темно-синього кольору.	<u>Спостерігати:</u> утворюється золь берлінської лазури (колір?); ефект утворення конуса Тіндаля
5	<b>Одержання гідрозолу ферум (III) гідроксиду гідролізом ферум хлориду за Крекке</b>  В конічній колбі нагрійте до кипіння 90 см <sup>3</sup> дистильованої води. Відміряйте піпеткою 10 см <sup>3</sup> 2%-го розчину хлориду ферума і невеликими порціями вилийте в кип'ячу воду. Кип'ятіння продовжуйте ще 2-3 хв.	Рівняння реакцій: $FeCl_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2Cl + 2HCl$ $Fe(OH)_2Cl + H_2O = Fe(OH)_3 + HCl$ Записати всі реакції, та скласти умовну формулу міцели Спостерігайте: утворення (колір?) золю гідроксиду заліза; ефект утворення конуса Тіндаля

## Висновки:

### Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

1. Записати рівняння хімічних процесів в молекулярній, йонно-молекулярній та скороченій йонній формі.
2. Скласти умовні формули колоїдних систем (міцела) при надлишку речовини а) та б).
3. Дайте пояснення що до будови міцели (ядро, агрегат, гранула таке інше) Пояснити, що відбувається при електрофорезі?

**Таблиця 2** – Розчини електролітів

1.	а) $CuSO_4$	б) $NaOH$	2.	а) $Na_2SO_4$	б) $AgNO_3$
3.	а) $BaCl_2$	б) $NiSO_4$	4.	а) $CdSO_4$	б) $Hg(NO_3)_2$
5.	а) $NaOH$	б) $Fe(NO_3)_2$	6.	а) $NaI$	б) $Pb(NO_3)_2$
7.	а) $Ni(NO_3)_2$	б) $H_2S$	8.	а) $NaOH$	б) $Co(NO_3)_2$
9.	а) $Mg(NO_3)_2$	б) $Na_2CO_3$	10.	а) $K_2CO_3$	б) $CaI_2$
11.	а) $ZnBr_2$	б) $NaOH$	12.	а) $Pb(NO_3)_2$	б) $FeI_2$
13.	а) $BaS$	б) $CuBr_2$	14.	а) $Ni(NO_3)_2$	б) $NaOH$
15.	а) $CuI_2$	б) $NaOH$	16.	а) $Pb(NO_3)_2$	б) $CrSO_4$
17.	а) $Hg(NO_3)_2$	б) $BaS$	18.	а) $AgNO_3$	б) $MgCl_2$

## Лабораторна робота № 5 «Коагуляція золів»

**Мета роботи:** визначення залежності порога коагуляції від заряду

**Прилади, посуд, реактиви:** електронагрівач; хімічний посуд: пробірки, стакани, колби; розчини солей: 2% ферум хлорид, натрій або калій хлорид, натрій або калій сульфат, калія гексаціаноферат (III).

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяють на ліофільні і ліофобні. Ліофільні дисперсні системи утворюються самодовільно; для них зміна енергії Гіббса утворення негативна ( $\Delta G < 0$ ), і вони є термодинамічно стійкими. Ліофобні дисперсні системи самодовільно не утворюються, для них  $\Delta G > 0$ , і вони є термодинамічно нестійкими.

Усі високодисперсні системи мають величезну питому площу поверхні розділу фаз і, таким чином, значну надлишкову поверхневу енергію ( $G_s = \sigma \cdot S$ ). Однак, у ліофільних колоїдних системах велике значення питомої поверхні компенсується взаємодією з розчинником, який добре сольватує поверхню частинок дисперсної фази. Звідси і назва «ліофільний»: ліо- (λύω) грецькою – середовище, розчинник, а філео- (φιλέω) – любити. Міжфазний натяг на межі дисперсної фази і дисперсійного середовища в таких системах дуже низький – до 0,1 мДж/м<sup>2</sup> і навіть нижчий. У разі ж ліофобних колоїдних систем (фобос (φοβος) – боятися, ненавидіти) сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називають коагуляцією. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надмірна вільна поверхнева енергія знижуються ( $G_s = \sigma \cdot S$ ).

До гідрофобних дисперсних систем відносять піни, емульсії типу «масло у воді», латекс, суспензії, гідрозолі. Останні вважаються «істинно-колоїдними» об'єктами, оскільки їх частинки мають дуже малі розміри ( $\approx 1-100$  нм або  $10^{-9}-10^{-7}$  м) і є невидимими у звичайні оптичні мікроскопи, вони проходять крізь звичайні фільтри.

Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, гідроксидів, а також золі неметалів: *Au*, *Ag*, *ZnS*, *As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*, *SiO<sub>2</sub>*, *TiO<sub>2</sub>*, *Al(OH)<sub>3</sub>*, *Fe(OH)<sub>3</sub>*, *S*, *Se* та ін.

Сам факт термодинамічної нестійкості не дозволяє зробити висновок про швидкість руйнування дисперсної системи. Практика показує, що гідрозолі можуть бути стійкими продовж великого часу.

Розрізняють два основних типи стійкості колоїдних систем; а) кінетичну (седиментаційну) – стійкість до осідання або сплиття; б) агрегативну – стійкість до злипання частинок колоїдної системи у більш великі агрегати.

Втрата агрегативної стійкості золив відбувається головним чином за рахунок коагуляції, яку можуть викликати нагрів, охолодження, електромагнітне опромінення, перемішування, ультразвук, електричний струм, концентрування або розбавлення розчинів. Особливо сильний вплив виявляють електроліти.

Коагуляцію золю викликають всі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (або коагулятора), яка називається порогом коагуляції. Причому, до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а по досягненні порога носить «обвальний» характер, призводячи у більшості випадків до швидкого й повного руйнування колоїдної системи.

Поріг коагуляції  $\gamma$  прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 дм<sup>3</sup> скоагульованого золю (ммоль/дм<sup>3</sup>). Величину, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ( $1/\gamma$ ) називають коагулюючою дією.

Ознаками коагуляції є помутніння розчину, випадіння осаду, зміна забарвлення (наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота в синій золь).

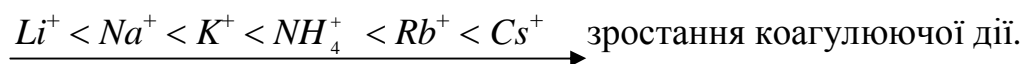
### Правила коагуляції

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише під час досягнення певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається порогом коагуляції ( $\gamma$ ), його виражають в ммоль/дм<sup>3</sup> або в моль/дм<sup>3</sup>.

2. Коагулююча дія властива тому йону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніше, чим вищий його заряд; ця закономірність називається правилом Шульце-Гарді (правило значності).

3. В ряду органічних йонів коагулююча дія ( $\gamma^{-1}$ ) зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

4. В ряду неорганічних йонів з однаковим зарядом коагулююча дія тим більша, чим більший радіус йона (йони з більшими радіусами слабкіше гідратовані).



Стійкість колоїдних систем до додавання електролітів забезпечується за допомогою стабілізаторів: добавок ПАР різних типів, у тому числі ВМС, і особливо – білків. Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази, стабілізатор утворює оболонку, що захищає частинки золю. Додавання захисної ВМС (наприклад, желатину) до коагулюючого золю може викликати зупинку процесу коагуляції.



**Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!! (стор. 7-8)**

### Експериментальна частина

**Дослід 1.** Коагуляція золю ферум (III) гідроксиду.

1. Одержання гідрозолу ферум (III) гідроксиду гідролізом ферум хлорида (III).

В конічній колбі нагрійте до кипіння 90 см<sup>3</sup> дистильованої води. Відміряйте піпеткою 10 см<sup>3</sup> 2% розчину ферум хлорида і невеликими порціями вилийте в кип'ячу воду. Кип'ятіння продовжуйте ще 2-3 хв.

2. Поріг коагуляції визначають при додаванні до золю  $Fe(OH)_3$  розчинів солей  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  з концентрацією електроліту 0,001 моль/дм<sup>3</sup>, 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, 4 моль/дм<sup>3</sup> відповідно.

Для цього в пробірки наливають по 5 см<sup>3</sup> золю. Пробірки розташувати по чотири штуки для кожного з електролітів, тобто дванадцять пробірок. В кожную пробірку (де вже є 5 см<sup>3</sup> золю) додають дистильовану воду та потім електроліт за схемою:

№ пробірок	1	2	3	4
<b>Додають:</b>				
Вода	4,5	4	3	1
$NaCl$ , 4 моль/дм <sup>3</sup>	0,5	1	2	4
Вода	4,5	4	3	1
$Na_2SO_4$ , 0,01 моль/дм <sup>3</sup>	0,5	1	2	4
Вода	4,5	4	3	1
$K_3[Fe(CN)_6]$ , 001 моль/дм <sup>3</sup>	0,5	1	2	4

Після додавання усіх розчинів пробірки обережно збовтують. Відмічають кількість електроліту, яка спричинила скаламутнення розчину.

1. Поріг коагуляції розраховують за пороговим об'ємом електроліту (це об'єм, який викликав коагуляцію) (ммоль/дм<sup>3</sup>):

$$C_k = \frac{V_{ел} \cdot C_{ел}}{V_{золю} + V_{ел}}$$

де  $C_{ел}$  – концентрація введеного електроліту, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{ел.}$  – мінімальний об'єм електроліту, який спричинив коагуляцію, см<sup>3</sup>;

$V_z$  – об'єм золю, см<sup>3</sup>.

2. Також розраховують відношення порогів коагуляції при додаванні заданих електролітів. Указати, які йони використаних електролітів є коагулюючими, і що є причиною різних величин порогів коагуляції.

3. Розмістити йони електролітів у ряд за зменшенням коагулюючої здатності і зіставити з правилом Шульце-Гарді.

**Дослід 2.** Взаємна коагуляція золю  $Fe(OH)_3$  і  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ .

Змішують приготвлені золі берлінської лазурі і ферум (III) гідроксиду у співвідношеннях, указаних в таблиці.

Золі	Пробірки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$Fe(OH)_3$ , см <sup>3</sup>	4,5	4	3,5	3	2,5	1,5	1	0,5
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	0,5	1	1,5	2	2,5	3,5	4	4,5
Ефект, який Ви спостерігали „+” або „-”,				-				

Суміші золей залишають в штативі протягом 30-40 хв. Потім відмічають, які зміни відбулися в кожній пробірці: повна коагуляція, “+” часткова коагуляція, коагуляції немає “-”. Там, де залишилися некоагульовані частинки, визначають знак їхнього заряду. Для чого краплю золю наносять на фільтрувальний папір. При змочуванні водою волокна клітковини набувають негативного заряду. Якщо частинки золю заряджені позитивно, вони затримуються біля стінок капілярів, тому в центрі краплі утворюється забарвлене коло, а вода розтікається по периферії краплі. Якщо частинки золю заряджені негативно, вони рухаються разом з водою і утворюють забарвлене коло.

**Дослід 3.** Визначення захисної дії ВМС (желатини) при коагуляції золю.

У дві пробірки наливають по 5 см<sup>3</sup> свіже виготовленого золю і 4 см<sup>3</sup> води. Потім у одну з пробірок додають 0,5 см<sup>3</sup> 0,25% розчину желатину, а в іншу – 0,5 см<sup>3</sup> води.

Після перемішування в кожну пробірку додають з бюретки краплями 10%-ний розчин  $NaCl$ , доки не з'явиться слабе скаламутнення. Визначають і порівнюють пороги коагуляції золю без желатину і з желатином.

**Висновки:**

### Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

- Записати рівняння хімічних процесів в молекулярній, йонно-молекулярній та скороченій йонній формі.
- Скласти умовні формули колоїдних систем (міцела) при надлишку речовини б).
- Пояснити дію електролітів ( $KCl$ ,  $CaSO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  та  $AlCl_3$ ) доданих до колоїдної системи враховуючи відповідне правило.

<b>1</b>	а) $NaOH$	б) $CuSO_4$	<b>2</b>	а) $AgNO_3$	б) $Na_2SO_4$
<b>3</b>	а) $NiSO_4$	б) $BaCl_2$	<b>4</b>	а) $Hg(NO_3)_2$	б) $CdSO_4$
<b>5</b>	а) $Fe(NO_3)_2$	б) $NaOH$	<b>6</b>	а) $Pb(NO_3)_2$	б) $NaI$
<b>7</b>	а) $H_2S$	б) $Ni(NO_3)_2$	<b>8</b>	а) $Co(NO_3)_2$	б) $NaOH$
<b>9</b>	а) $Na_2CO_3$	б) $Mg(NO_3)_2$	<b>10</b>	а) $CaI_2$	б) $K_2CO_3$
<b>11</b>	а) $NaOH$	б) $ZnBr_2$	<b>12</b>	а) $FeI_2$	б) $Pb(NO_3)_2$
<b>13</b>	а) $CuBr_2$	б) $BaS$	<b>14</b>	а) $NaOH$	б) $Ni(NO_3)_2$
<b>15</b>	а) $NaOH$	б) $CuI_2$	<b>16</b>	а) $CrSO_4$	б) $Pb(NO_3)_2$
<b>17</b>	а) $BaS$	б) $Hg(NO_3)_2$	<b>18</b>	а) $MgCl_2$	б) $AgNO_3$

### 3 БІОГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Основоположником біогеохімії був Володимир Іванович Вернадський, який 1918 року організував у Києві першу у світі біогеохімічну лабораторію.

Біогеохімія вивчає: хімічний склад живої речовини (цілих організмів та їхніх сукупностей), вплив живої речовини на історію земних хімічних елементів, їх міграцію, розподіл, розсіювання та концентрацію в земній корі, тобто геохімічні процеси біосфери.

Головну масу живої речовини становлять ті хімічні елементи, які легко утворюють гази атмосфери ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) або водорозчинні йони ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) – головні аніони води гідросфери;  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  – головні катіони літосфери.

*Всі інші хімічні елементи перебувають у невеликій кількості.*

Серед організмів є види та роди, що переважно концентрують той чи інший хімічний елемент, і є показниками геохімізму середовища. *Організми-концентратори* відомі для таких елементів: *Li, B, F, Al, Si, P, Mg, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Sr, I, Ba, Th, U* тощо.

На цьому ґрунтуються біогеохімічні методи розшуків корисних копалин і виділення біогеохімічних провінцій; останні мають велике теоретичне і практичне значення для медицини, тваринництва і рослинництва.

Сутність, предмет і завдання біогеохімії Дві найважливіші сучасні проблеми – продовольча та екологічної безпеки – пов'язані з біогеохімічною тематикою, оскільки нормальне функціонування екосистем та виробництво продуктів харчування забезпечує геохімічна робота живої речовини в біосфері. Перехід суспільства до збалансованого розвитку потребує наукового забезпечення з позицій біогеохімії.

Отже, біогеохімія розглядає не окремі особини чи види організмів, а їх сукупність – живу речовину, яка характеризується масою, хімічним складом, енергією та інформацією, що забезпечує їй можливість здійснювати геохімічну роботу в біосфері.

Біогеохімія має власну понятійно-категоріальну базу, предметне поле і закономірності. Об'єктом вивчення біогеохімії є жива та нежива природа, їхній хімічний склад і структурно-функціональні взаємовпливи. Предмет сучасної біогеохімії охоплює: хімічний склад біосфери; геохімічні процеси, які відбуваються в біосфері за участю живої речовини; закономірності міграції, розподілу й нагромадження хімічних елементів у біосфері; закономірності біоіндикації довкілля; форми і механізми антропогенної деградації біосфери. Біохімія покликана розв'язати багато завдань, що сприятимуть пізнанню навколишнього світу, головними з них є:

- 1) вивчення хімічного складу живих організмів і ролі хімічних елементів у їх розвитку;
- 2) дослідження шляхів і механізмів біогенної та техногенної міграції хімічних елементів;
- 3) побудова кількісних моделей геохімічних циклів біогенних елементів;
- 4) визначення ролі живих організмів різних таксономічних груп у біологічному колообігу хімічних елементів і речовин;
- 5) з'ясування природи і встановлення закономірностей фракціонування ізотопів живими організмами;
- 6) виявлення ролі живої речовини в геохімічних процесах зони гіпергенезу та в процесах вивітрювання;
- 7) з'ясування особливостей біогеохімічного районування та причин біогеохімічних ендемій;
- 8) встановлення закономірностей біоіндикації довкілля;
- 9) розроблення теоретичних знань і практичних рекомендацій для запобігання екологічно небезпечним наслідкам господарської діяльності людини та нейтралізації вже існуючих екологічних проблем.

Процесуальний складник біогеохімічних досліджень передбачає: – відбір проб різних природних об'єктів для визначення їх хімічного складу; – аналітичні дослідження по визначенню вмісту хімічних елементів та форм їх знаходження; – математичне опрацювання результатів аналітичних досліджень: визначення статистичних параметрів, побудова графіків і діаграм, факторний та інші види математичного аналізу; – науковий аналіз і синтез одержаних результатів: вивчення закономірностей розподілу хімічних елементів у природі, процесів їх міграції, концентрації та розсіювання, формування біогеохімічних провінцій, ролі хімічних елементів у розвитку живих організмів та ін.

### 3.1 Методи біогеохімічних досліджень

Методи, які застосовують в біогеохімічних дослідженнях, класифікуються, як **хімічні, фізичні, фізико-хімічні, біологічні, математичні** та інші.

В студентському лабораторному практикуму використовують частіше хімічні, фізико-хімічні методи.

**Хімічні** – це класичні аналітичні методи, що включають якісний і кількісний аналіз.

**Фізико-хімічні методи аналізу** об'єднують групу методів, що ґрунтуються на залежності фізичних властивостей речовини від її природи. Величина фізичної властивості, яка функціонально пов'язана з концентрацією або масою компонента, що визначається, становить аналітичний сигнал. У фізико-хімічних методах аналізу як аналітичний

сигнал використовують інтенсивність випромінювання, силу струму, електропровідність, різницю потенціалів.

Ці методи аналізу можуть включати хімічні перетворення сполуки, що визначається, розчинення зразка, концентрацію компонента, який аналізують, маскування речовин, що заважають, та ін. [5].

До важливих методів належать: спектроскопія (наприклад, люмінесцентний аналіз, спектральний аналіз, нефелометрія та турбодиметрія тощо), яка базується на дослідженні випускання та поглинання випромінювання в різних зонах спектра; електрохімічні методи, що ґрунтуються на вимірюванні електричних властивостей речовин (вольтамперометрія, кондуктометрія, кулонометрія, потенціометрія та ін.); хроматографія (наприклад, газова хроматографія, рідинна хроматографія, ТШХ, іонообмінна хроматографія). Широко використовують методи, що базуються на вимірюванні швидкостей хімічних реакцій (кінетичні методи аналізу), теплових ефектів реакцій (термометричне титрування), а також на розділенні йонів у магнітному полі (маспектрометрія).

При виконанні цих аналізів використовують спеціальну, достатньо складну вимірювальну апаратуру, тому ці методи називають інструментальними. Багато сучасних приладів обладнані комп'ютером, що дозволяє знаходити оптимальні умови аналізу (наприклад, визначити спектральну зону одержання точних результатів при аналізі сумішей забарвлених речовин, виконати розрахунки та ін.). Майже у всіх аналізів використовують методи прямих вимірювань і титрування. У прямих методах використовують залежність аналітичного сигналу від природи речовини, яку аналізують, та її концентрації. Залежність сигналу від природи речовини – основа якісного аналізу (зокрема, потенціал напівхвилі у полярографії). У деяких методах зв'язок аналітичного сигналу з природою речовини встановлено суто теоретично. У кількісному аналізі використовують залежність інтенсивності сигналу від концентрації речовини. Найчастіше вона має такий вигляд.

У деяких випадках фізико-хімічних методів аналізу рівняння зв'язку встановлено теоретично, наприклад, закон Бугера–Ламберта–Бера (фотометричний аналіз), рівняння Ільковича (вольтамперометрія).

Числові значення констант у рівнянні зв'язку визначають експериментально за допомогою стандартних зразків, стандартних розчинів і т.п. Лише в кулонометрії, яка базується на законі Фарадея, не потрібно визначати константи.

Найбільш поширені у практиці такі методи визначення констант рівняння зв'язку:

1) метод градуувального графіка. Вимірюють інтенсивність аналітичного сигналу кількох стандартних зразків або стандартних розчинів і будують градуувальний графік у координатах:

$$I = f(c) \quad \text{або} \quad I = f(lgc),$$

де  $c$  – концентрація компонента в стандартному розчині або стандартному зразку. У тих же умовах вимірюють інтенсивність сигналу в пробі, яку аналізують, і за градувальним графіком знаходять концентрацію;

2) метод молярної властивості використовують у тих випадках, коли рівняння зв'язку  $I = bc$  виконується достатньо точно. Вимірюють аналітичний сигнал кількох стандартних зразків або розчинів та розраховують  $b = \frac{I_{cm}}{C_{cm}}$ ; якщо  $C_{ст}$  вимірюють у моль/дм<sup>3</sup>, то  $b$  – молярна властивість. У тих же умовах вимірюють інтенсивність сигналу в пробі, яку аналізують,  $I_x$  і за співвідношенням  $C_x = \frac{I_x}{b}$  або  $C_x = \frac{C_{cm} \cdot I_x}{I_{cm}}$  розраховують концентрацію;

3) Метод додатків. Вимірюють інтенсивність аналітичного сигналу проби  $I_x$ , а потім інтенсивність сигналу проби з відомою добавкою стандартного розчину  $I_{x+ст}$ . Концентрацію речовини в пробі розраховують за співвідношенням  $C_x = \frac{C_{cm} \cdot I_x}{I_{x+cm} - I_x}$ .

Методи титрування. Вимірюють інтенсивність аналітичного сигналу  $I$  залежно від об'єму  $V$  доданого титранту. За кривою титрування  $I = f(V)$  знаходять точку еквівалентності та розраховують результат за звичайними формулами титриметричного аналізу.

Фізико-хімічні методи аналізу часто використовують для визначення речовин при їх низькому вмісті ( $\sim 10^{-3}\%$  та менше), де класичні хімічні методи не застосовуються. Ці методи розвиваються в напрямку пошуку нових хіміко-аналітичних властивостей речовин, підвищення точності аналізу, конструювання нових прецизійних аналітичних приладів, удосконалення існуючих методик і автоматизації аналізу. Останнім часом інтенсивно розвивається проточно-інжекційний метод аналізу – один із найбільш універсальних варіантів автоматизованого аналізу, що ґрунтується на дискретному введенні мікрооб'ємів розчину, який аналізують, у потік рідкого носія з реагентом і подальшому детектуванні суміші тим чи іншим фізико-хімічним методом

### Методи аналізу до лабораторних робіт цього розділу

Суть фотометричного аналізу і області його використання.

Спектр електромагнітного випромінювання в залежності від довжини хвиль ділять на декілька областей:

- ультрафіолетову – 180-400 нм;
- видиму – 400-700 нм;
- інфрачервону – 700-110 нм.

*Фотометричний метод* аналізу ґрунтується на вибірковості поглинання розчину речовини ультрафіолетового, видимого і інфрачервоного світла. Інколи цей метод називають методом адсорбційної спектроскопії [6].

Всі методи фотометричного аналізу високо чутливі і вибіркові; в них використовується різноманітна апаратура.

Застосування: при контролі технологічних процесів, готової продукції: аналіз природних і хімічних матеріалів, у металургійній промисловості, аналіз гірських порід, природних вод; при контролі забруднення навколишнього середовища (повітря, води, ґрунту), при визначенні домішок у речовинах високої чистоти.

В більшості випадків при фотоколориметричних визначеннях компонент, що визначається, за допомогою хімічної реакції в розчині переводиться в сполуку, поглинаючу електромагнітне випромінювання, потім вимірюють його оптичну густину (адсорбційність).

Суттєво важливо:

- Обрати умови виконання реакції;
- Знати оптичні властивості розчинів і вміти правильно обрати спосіб вимірювання оптичної густини.

Розглянемо поглинання розчинами електромагнітного випромінювання у видимій області спектру. Безперервне електромагнітне випромінювання в області довжин хвиль 400-700 нм сприймається оком як біле світло.

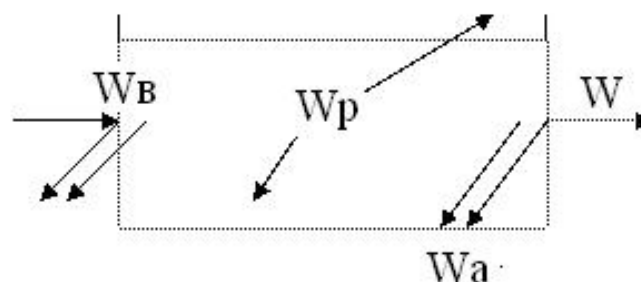
При проходженні через скляний посуд з розчином монохроматичне випромінювання інтенсивністю  $W_0$  відбувається його ослаблення:

1. частина світлового пучка відбивається на межі скло-повітря і скло-розчин ( $W_b$ );
2. інша частина розсіюється ( $W_p$ ) присутніми в розчині часточками;
3. основна частина світлової енергії поглинається (адсорбується) розчином ( $W_a$ )

Інтенсивність пучка світла, що виходить з посуду, –  $W$ .

Таким чином справедливе рівняння:

$$W_0 = W_b + W_p + W_a + W$$



Проте на практиці користуються однаковими кюветами, для яких інтенсивність відбитої частини світлового потоку постійна і мала, тому нею можна знехтувати.

Рівняння можна записати у вигляді:

$$W_0 = W_a + W$$

Інтенсивність падаючого світлового потоку ( $W_0$ ) і інтенсивність світового потоку, що пройшов крізь розчин ( $W$ ) можна виміряти. При освітленні розчину білим світлом вихідний пучок світла часто змінює забарвлення, оскільки інтенсивність поглинання розчину неоднакова для світлового випромінювання різних довжин хвиль.

Таким чином, основними оптичними характеристиками розчинів забарвлених сполук в фотометрії є інтенсивність забарвлення і колір розчину.

### **Закон Бугера-Ламберта-Бера**

Для забарвлених розчинів між ступенем поглинання монохроматичного світла, інтенсивністю падаючого світла, концентрацією забарвленої речовини і товщиною шару існує залежність, яка називається законом Бугера-Ламберта-Бера:

*Розчини однієї і тієї ж забарвленої речовини при однаковій концентрації цієї речовини і товщині шару розчину поглинають рівну кількість світлової енергії.*

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}$$

$I$  – інтенсивність світлового потоку, який пройшов крізь розчин;

$I_0$  – інтенсивність падаючого світла;

$C$  – концентрація, моль/дм<sup>3</sup>;

$l$  – товщина шару, см;

$\varepsilon$  – оптична густина 1М розчину, налитого в кювету довжиною 1 см.

Прологарифмувавши це рівняння отримуємо

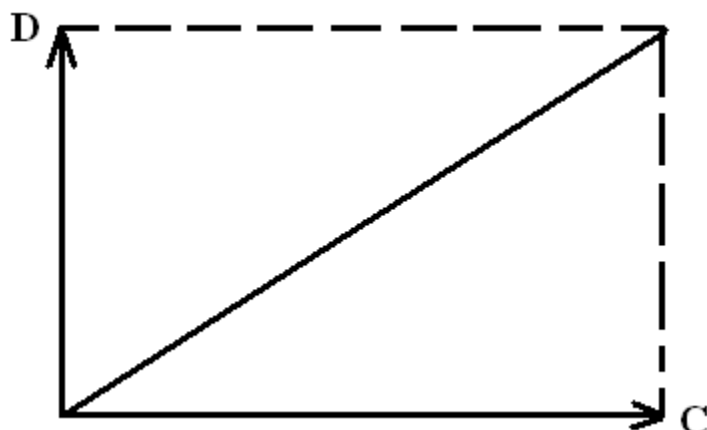
$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Десятковий логарифм відношення інтенсивності падаючого світла до інтенсивності світла, що пройшло крізь розчин, називається **оптичною густиною розчину (D)**.

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad \text{або} \quad D = \varepsilon \cdot C \cdot l$$



Крива залежності оптичної густини від концентрації забарвленої речовини:



Отже, оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації розчину, і товщині шару, через який проходить світловий потік.

#### **Молярний коефіцієнт поглинання розчину**

Молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині розчину, концентрація якого дорівнює 1М при товщині шару 1 см.

$$k = \frac{D}{l \cdot C},$$

D – оптична густина;

l – товщина шару;

C – концентрація.

Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації. Він є мірою чутливості фотометричних реакцій. Чим більше значення, тим вище чутливість визначення.

### **Фотоколориметрія**

При фотоколориметричних методах аналіз здійснюється по поглинанню поліхроматичного світла за допомогою фотоелементів. Прилади для фотоколориметрії – фотоколориметри або фотоелектроколориметри. В фотоколориметрах з'явилась можливість часткової монохроматизації спектру світлофільтрами. За допомогою світлофільтра обирають ділянку спектру в тій області довжин хвиль, де поглинання світла для даного розчину мінімальна.

Світлофільтри для фотометрування обирають так, щоб максимум поглинання розчину відповідав максимуму пропускання світлофільтра.

**Таблиця 3** – Кольори розчину і відповідні їм світлофільтри.

<i>Колір розчину</i>	<i>Область максимального поглинання променів розчином, нм</i>	<i>Колір світлофільтра</i>
Жовто-зелений	400-450	Фіолетовий
Жовтий	450-480	Синій
Оранжевий	480-490	Зелено-синій
Червоний	490-500	Синьо-зелений
Пурпурний	500-560	Зелений
Фіолетовий	560-575	Жовто-зелений
Синій	575-590	Жовтий
Зелено-синій	590-625	Оранжевий
Синьо-зелений	625-700	Червоний

Обчислення в фотометрії ґрунтуються на використанні формули:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot D_x}{D_{ст}}$$

$C_x$  – вміст йону в розчині;

$C_{ст}$  – вміст йону в стандартному розчині;

$D_x$  – оптична густина аналізованого розчину;

$D_{ст}$  – оптична густина стандартного розчину.

*Тест-методи.* Спрощення та здешевлення засобів хімічного аналізу – завжди благо, але рішення багатьох аналітичних задач поки потребує складних і дорогих методів і приладів. На щастя, успіхи ряду областей хімії, фізики, електроніки, а також математики забезпечують можливість створення засобів аналізу, все більш мініатюрних, недорогих і легких з точки зору використання і в той же час порівнянних за своїми аналітичними характеристиками з сучасними інструментальними методами.

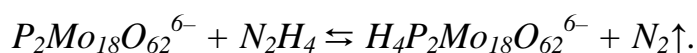
Тест-системи, безсумнівно, можуть бути віднесені до таких засобів.

Тест-методи досить широко використовують у різних галузях підприємства, але найбільш важливим їх застосуванням є визначення шкідливих речовин у водах, продуктах харчування, овочах, особливо ранніх (нітрати, нітроти, антиоксиданти) питних водах, соках тощо. При тест-визначеннях допускається відносна похибка до  $\pm 30\%$ . Але більшість відомих тест-методик дають задовільні результати з похибкою, яка не перевищує 5-10%. Насиченість кольору теж не повинна бути високою ( $S$  біля 60 %, нижня межа – 20%). При виході за ці межі людське око буде погано розрізняти відтінки.

### Тест-визначення нітрит-іонів у овочах.

Тест-методика для визначення нітрит-іонів ґрунтується на окисненні ними відновленої форми 18-молібдодифосфату  $H_4P_2Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{62}^{6-}$ , яка має яскраво синє забарвлення [7].

1. Виготовлення розчину реагенту. Зважують 0,7855 г  $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$  та розчиняють у мірній колбі на 25 см<sup>3</sup>. Одержаний  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин має насичений жовтий колір. До 10 см<sup>3</sup> цього розчину додають 10 см<sup>3</sup>  $1 \cdot 10^{-2}$  М гідразинсульфату, 5 см<sup>3</sup> 5 М  $H_2SO_4$  та доводять об'єм до 50 см<sup>3</sup> дистильованою водою, нагрівають на водяній бані 10-20 хвилин. При взаємодії  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  з гідразином утворюється відновлений комплекс – чотирьох-електронна «синь»  $H_4P_2Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{62}^{6-}$  яскраво синього кольору:



### 2. Імобілізація $(NH_4)_2H_4P_2Mo_{18}O_{62}$ на папір.

У прямокутному посуді або чашці Петрі розміщують аркуші щільного фільтрувального паперу (синя стрічка), заливають розчином реагенту і витримують 30-40 хвилин, висушують на повітрі, потім занурюють у розчин тетраетилхлориду (або броміду) на 10 хвилин, промивають дистильованою водою та сушать на повітрі протягом доби. Нарізають папір на смужки 0,5×4см, зберігають їх у щільно закритій тарі в приміщенні, повітря якого не містить окисників.

### 3. Одержання тест-шкали на $NO_2^-$ .

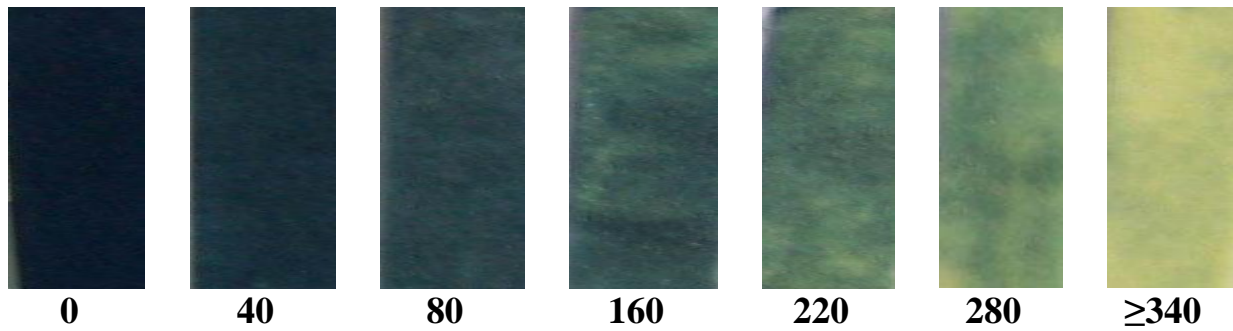
У розчин з певною концентрацією  $NO_2^-$  додають 5 см<sup>3</sup> 0,5 М  $H_2SO_4$ , занурюють на 10-15 хвилин тест-смужку. Висушують на повітрі протягом години. Одержані смужки запаковують у поліетилен.

В таблиці наведена залежність забарвлення смужок від концентрації  $NO_2^-$ .

**Таблиця 4** – Залежність зміни забарвлення тест-смужок від концентрації  $NO_2^-$ .

Концентрація $NO_2^-$ , мг	Забарвлення тест-смужки
0	Темно-синє
40	Синє
80	Блакитне
160	Зеленувато-блакитне
220	Зелене
280	Жовто-зелене
340	Зеленувато-жовте
500	Жовте

**4.** Визначення  $NO_2^-$  у водній витяжці овочів (огірків, редису тощо). Подрібнюють овочі та занурюють у дистильовану воду (один огірок у  $500\text{ см}^3$  води). Якщо необхідно, фільтрують. Відбирають близько  $50\text{ см}^3$  витяжки в стакан, додають  $5\text{ см}^3$   $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , перемішують і занурюють у розчин тест-смужку, висушують на повітрі 10-15 хвилин і порівнюють зі смужкою із шкали. Записують знайдену концентрацію і порівнюють з ГДК для овочів.



*Рис. 29 – Тест-шкала для визначення нітрит-іонів у розчинах.*

### 3.2 Основи титриметричного аналізу. Комплексонометрія

#### *Сутність титриметричного методу аналізу.*

**Титриметричний метод аналізу (титриметрія)** – це кількісний метод аналізу, що ґрунтується на точному вимірюванні об'єму стандартного розчину, який витрачається на титрування точно взятого об'єму розчину речовини, що визначається.

Стандартний (робочий, титрований) розчин або просто **титрант** – це розчин, концентрація якого відома з високою точністю.

**Титрування** – повільне (по краплях) додавання стандартного розчину до розчину, що аналізується, до моменту встановлення точки еквівалентності.

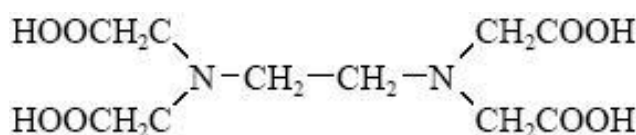
**Точка еквівалентності (ТЕ)** – це момент титрування, коли кількість еквівалентів титранту дорівнює кількості еквівалентів речовини, що визначають. Точка еквівалентності визначається з допомогою індикаторів – речовин, які повинні змінювати своє забарвлення в точці еквівалентності. Кінцева точка титрування (КТТ) – момент титрування, коли змінюється якась властивість розчину, наприклад, забарвлення.

Залежно від типу реакції між титрантом і визначаємою речовиною методи титриметричного аналізу поділяють на:

- Метод кислотно-лужної взаємодії (метод нейтралізації). В основі методу лежить реакція нейтралізації між кислотами та основами.
- Метод комплексоутворення. В основі методу лежать реакції утворення комплексних сполук.
- Метод окисно-відновного титрування (редоксметрія). В основі методу лежать окисно-відновні реакції.
- Метод осадження. В основі методу лежать реакції утворення осадів.

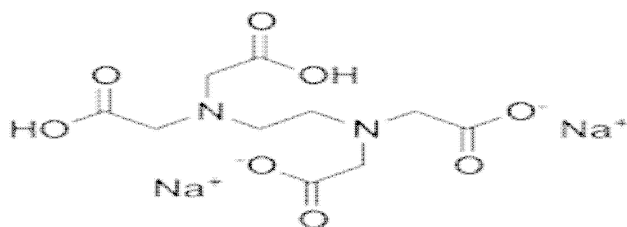
#### **Комплексонометричний метод аналізу**

Комплексонометричний метод аналізу (комплексонометрія) ґрунтується на реакції утворення міцних комплексних сполук (комплексонатів) йонів металів з органічними реагентами – комплексонами. За хімічною природою комплексони – це амінополікарбонові кислоти або їх солі [8].

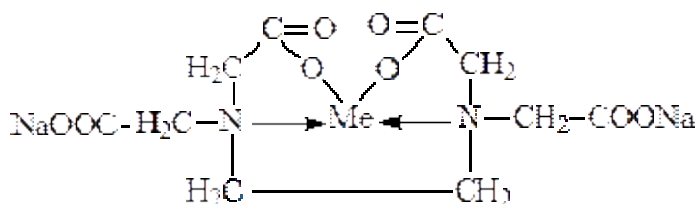


етилендіамінтетраоцтова кислота

Внаслідок дуже низької розчинності в воді сама кислота не підходить для виготовлення розчину титранта. Для цього зазвичай використовують дигидрат її натрієвої солі  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  комплексон III (торгова назва – трилон Б, ЄДТА).



Скорочення: EDTA- $Na_2$ , або  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ .



Трилон Б вступає в реакцію з катіонами багатьох металів ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  тощо). При цьому метал заміщує атоми водню карбоксильних груп трилону Б, а також зв'язується координаційним зв'язком з атомами азоту.

Стійкість комплексних сполук іонів металів з трилоном Б характеризується величиною константи стійкості  $K_1$ . З наведеної реакції витікає, що глибина утворення комплексних сполук і незворотність процесу комплексоутворення залежить від рН розчину і константи стійкості комплексонату. Чим вище значення константи стійкості комплексу, тим при меншому значенні рН можна проводити визначення відповідного йону. Так, наприклад, йони  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  утворюють з трилоном Б порівняно слабкі комплекси ( $\lg K_1$  дорівнює 10,7 і 8,69 відповідно), тому їх визначають тільки в лужному середовищі.

Робочими розчинами в комплексометрії є розчин трилону Б з концентрацією  $C(\frac{1}{2}Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **Індикатори в комплексометрії**

В трилонометрії поширене застосування мають металоіндикатори.

Найбільш поширене використання в комплексометрії мають хромоген чорний-Т (ХЧ) і мурексид.

Хромоген чорний-Т (ХЧ) – азобарвник, слабка трьохосновна органічна кислота -1-(1-окси-2-нафтилазо)-6-нітро-2-нафтол-4-сульфокислота).

Індивідуальне забарвлення цього індикатора (за відсутності катіонів) залежить від рН середовища.

Разом з тим, в інтервалі рН = 7–11 хромоген чорний–Т здатен утворювати з йонами кальцію та магнію маломіцні комплексні сполуки, що мають червоно-вишневе забарвлення, тоді як власне його забарвлення – синє. Це дозволяє визначати сумарний вміст йонів кальцію та магнію (тобто загальну твердість води) прямим титруванням проби води (в присутності хромогену чорного) трилоном Б з переходом забарвлення від червоно-вишневого до синього.

Оскільки водні розчини індикатору хромогену чорного–Т нестійкі, то його використовують у вигляді твердої суміші з хлоридом натрію в співвідношенні 1:100.

Мурексид – амонійна сіль п'ятиосновної пурпурової кислоти. Забарвлення індикатора залежить від рН середовища. При рН < 9 воно червоно-фіолетове, рН = 9,2–10,3 – фіолетове, рН > 10,3 – бузкове. Комплексні сполуки мурексиду з металами мають інше забарвлення. Наприклад, при рН ≥ 12 мурексид утворює комплексну сполуку с йонами кальцію рожевого кольору, тоді як індивідуальне забарвлення індикатора – бузкове. Це дозволяє використовувати мурексид для визначення вмісту йонів кальцію у воді. Мурексид погано розчиняється у воді, тому його використовують у вигляді твердої суміші з *NaCl* у співвідношенні 1:100.

### ***Твердість води основні поняття та визначення***

**Твердість води  $T_V$**  - властивість води, зумовлена наявністю іонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$   $\left( \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3} \right)$

**Твердість тимчасова** води - зумовлена наявністю гідрогенкарбонатів кальцію і магнію  $Ca(HCO_3)_2$  і  $Mg(HCO_3)_2$

**Твердість некарбонатна (постійна)** води - зумовлена наявністю сульфатів і хлоридів кальцію і магнію ( $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ )

### **Зм'якшування води**

#### ***Реагентні методи пом'якшення води***

**Пом'якшення води реагентними методами** засноване на обробці її такими реагентами, аніони яких утворюють з катіонами  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  малорозчинні сполуки:  $CaCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$  та інші з подальшим їх відділенням в освітлювачах і освітлювальних фільтрах.

Як **реагенти для пом'якшення води** застосовують вапно, кальциновану соду, гідроксиди натрію і барію та інші речовини.

Пом'якшення води **вапнуванням** застосовують при високій карбонатній і низькій некарбонатній твердості води, а також у разі, коли не потрібно видаляти з води солі некарбонатної твердості. Як реагент використовують *вапно*, яке вводять у вигляді розчину або суспензії (молока) у заздалегідь підігріту оброблювану воду.

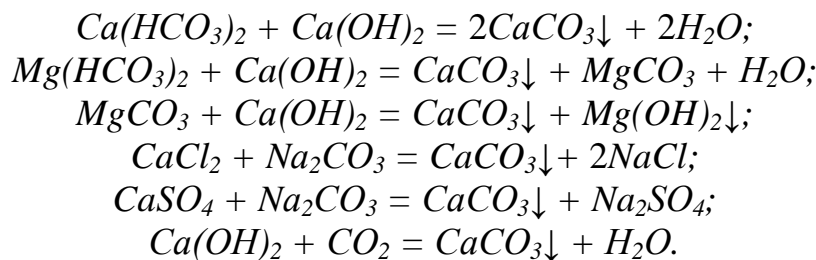
Розчиняючись, вапно збагачує воду йонами  $OH^-$  і  $Ca^{2+}$ :



Для поліпшення видалення грубо дисперсних і колоїдних домішок та зниження лужності води одночасно з вапнуванням застосовують коагуляцію цих домішок. Як коагулянт звичайно використовують сульфат заліза (II)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

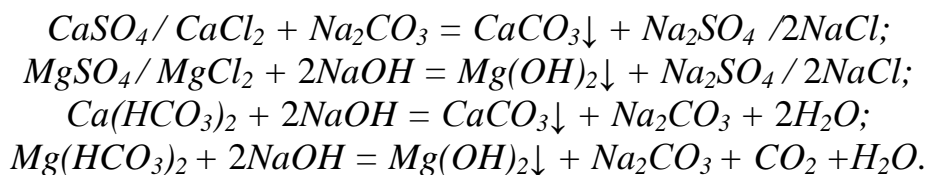
Залишкова твердість пом'якшеної води при декарбонізації може бути одержана на 0,4-0,8 ммоль/дм<sup>3</sup> більше некарбонатної твердості, а лужність 0,8-1,2 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Сутність **вапняно-содового методу** пом'якшення води:



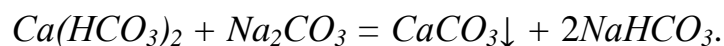
Залишкова твердість може бути доведена до 0,5-1 ммоль/дм<sup>3</sup>, лужність – до 0,8-1,2 ммоль/дм<sup>3</sup>.

При пом'якшенні води **содово-натрієвим методом** воду обробляють содою і гідроксидом натрію. Хімізм процесу:



Якщо карбонатна твердість приблизно дорівнює некарбонатній, соду можна зовсім не додавати, оскільки необхідна кількість її для пом'якшення такої води утворюється в результаті взаємодії гідрокарбонатів з  $NaOH$ . Доза кальцинованої соди збільшується у міру підвищення некарбонатної твердості води.

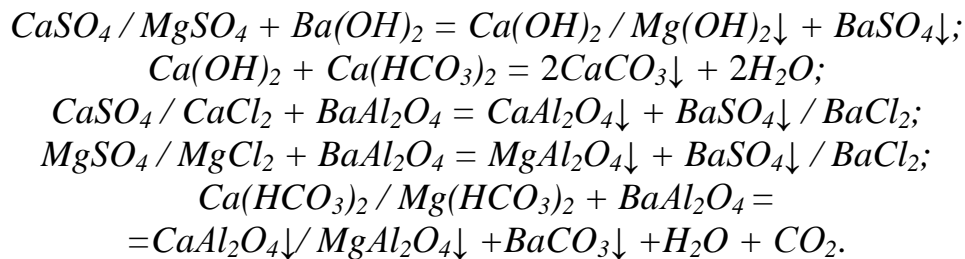
Для пом'якшення води, що вживається для живлення парових котлів низького тиску, може використовуватися **содо-регенеративний метод**, заснований на відновленні соди в процесі пом'якшення:





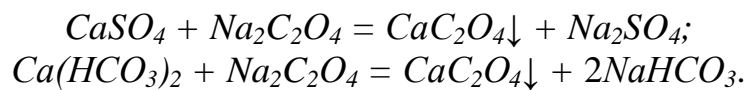
Недолік цього методу полягає в тому, що накопичення великої кількості  $CO_2$  в процесі пом'якшення призводить до корозії металу і підвищення вмісту сухого залишку в котельній воді.

**Барієвий метод** пом'якшення води застосовують в поєднанні з іншими методами. Спочатку вводять барійвміщуючі реагенти у воду ( $BaCO_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $BaAl_2O_4$ ) для усунення сульфатної твердості, потім після освітлення води її обробляють вапном і содою для подальшого пом'якшення. Хімізм процесу можна описати наступними реакціями:



Барієвий метод застосовують дуже рідко через високу вартість барієвих реагентів. Для підготовки питної води внаслідок токсичності барієвих реагентів він не придатний.

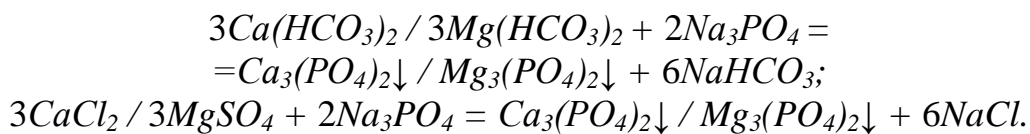
**Оксалатний** метод пом'якшення води заснований на малій розчинності у воді оксалата кальцію (6,8 мг/дм<sup>3</sup> при 18 °С):



Метод відрізняється простотою технологічного і апаратурного оформлення, проте застосовується для пом'якшення невеликих кількостей води через високу вартість реагенту.

**Фосфатний** метод пом'якшення води як самостійний не застосовують у зв'язку з високою вартістю реагентів. Фосфати застосовують для пом'якшення води після її обробки іншими реагентами, наприклад вапном і содою.

Як реагенти використовують три- або дінатрійфосфат.



**Залишкова твердість досягається 0,04-0,05 ммоль/дм<sup>3</sup>.**

У технологічних схемах реагентного пом'якшення води, як і в схемах освітлення і знебарвлення, використовується наступне обладнання: апаратура для приготування і дозування реагентів, змішувачі, відстійники або освітлювачі, фільтри і пристрої для стабілізаційної обробки води

### **Суть йонного обміну. Характеристика іонітів.**

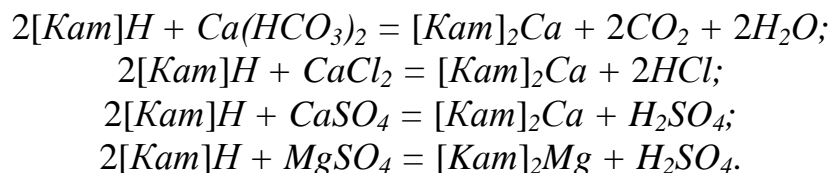
**Суть йонного обміну** заснована на здатності *йонообмінних матеріалів* або *іонітів* поглинати з розчину електроліту позитивно і негативно заряджені йони в обмін на еквівалентну кількість однойменно заряджених йонів іоніту.

Здатність іонітів до йонного обміну пояснюється їх специфічною структурою, що складається з твердої нерозчинної у воді *молекулярної сітки (матриці)*, до окремих місць якої на поверхні і всередині її маси приєднані хімічно активні **функціональні групи** атомів іоніту, що мають електричний заряд. Цей заряд компенсується протилежним за знаком зарядом рухомого **протиіона**, здатного переміщуватися усередині гранули іоніту і обмінюватися з іншими йонами в розчині. Фіксовані йони з протиіонами утворюють **йоногенні** або **активні групи**.

Іоніти з одностипними функціональними групами називаються *монофункціональними*, а що мають різні функціональні групи – *поліфункціональними*.

З електрохімічної точки зору кожна молекула є своєрідним твердим електролітом. У результаті електролітичної дисоціації іоніту навколо нерозчинного у воді ядра утворюється йонна атмосфера, обмежений навколо молекули іоніту простір, в якому знаходяться рухомі й здатні до обміну йони

**Водень-натрій-катіонітовий метод пом'якшення води.** Обробка води водень-катіонуванням (H-катіонуванням) заснована на фільтруванні її крізь шар катіоніту:



При H-катіонуванні води значно знижується її рН через кислоти, що утворюються у фільтраті.

Оксид вуглецю (IV), що виділяється при H-катіонуванні, можна видалити дегазацією і в розчині залишаться мінеральні кислоти в кількостях, еквівалентних вмісту сульфатів і хлоридів у вихідній воді.

### 3.3 Приклади виконання завдань

#### Приклад 1. Визначення твердості води за відомою масою розчинених солей твердості.

Визначити твердість води, якщо в  $300 \text{ дм}^3$  її міститься  $620 \text{ г Ca(HCO}_3)_2$ .

**Розв'язання.** Оскільки твердість води показує число ммоль еквівалентів солей в  $1 \text{ дм}^3$  її, розрахуємо твердість води за формулою:

$$T_B = \frac{V_{\text{екв Ca(HCO}_3)_2}}{V_B} \text{ або } T_B = \frac{m_{\text{Ca(HCO}_3)_2} \cdot 10^3}{M_{\text{екв Ca(HCO}_3)_2} \cdot V_B}$$

де  $v_{\text{екв}}$  – число ммоль еквівалентів солей твердості;

$m_{\text{Ca(HCO}_3)_2}$  – маса  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , г;

$V_B$  – об'єм води,  $\text{дм}^3$ ;

$10^3$  – коефіцієнт перерахування моль у ммоль.

Для розрахунку молярної маси еквівалента  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  використовуємо формулу:

$$M_{\text{екв Ca(HCO}_3)_2} = \frac{M_{\text{Ca(HCO}_3)_2}}{z_{\text{Ca}^{2+}} \cdot n_{\text{Ca}^{2+}}},$$

де  $M_{\text{Ca(HCO}_3)_2}$  – молярна маса  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , г/моль;

$z_{\text{Ca}^{2+}}$  – заряд йона кальцію;

$n_{\text{Ca}^{2+}}$  – кількість йонів  $\text{Ca}^{2+}$  в молекулі солі.

$$M_{\text{екв Ca(HCO}_3)_2} = \frac{M_{\text{Ca(HCO}_3)_2}}{2} = \frac{162}{2} = 81 \text{ г/моль.}$$

Тоді твердість води дорівнює:

$$T_B = \frac{m_{\text{Ca(HCO}_3)_2} \cdot 10^3}{M_{\text{екв Ca(HCO}_3)_2} \cdot V_B} = \frac{620 \cdot 10^3}{81 \cdot 300} = 25,5 \text{ ммоль/дм}^3$$

**Відповідь:** твердість води складає  $25,5 \text{ ммоль/дм}^3$ .

#### Приклад 2. Визначення маси солі, розчиненої в певному об'ємі води, за величиною твердості води.

Розрахувати масу кальцій сульфату, розчиненого в  $10 \text{ м}^3$  води, твердість якої становить  $9 \text{ ммоль/дм}^3$ .

**Розв'язання.** Твердість води показує скільки ммоль еквівалентів солей твердості знаходиться в  $1 \text{ дм}^3$  води:

$$T_B = \frac{v_{екв\ соли}}{V_B} \quad \text{або} \quad T_B = \frac{m_{соли} \cdot 10^3}{M_{екв\ соли} \cdot V_B},$$

де  $v_{екв}$  – число ммоль еквівалентів солей твердості, ммоль;

$V_B$  – об'єм води,  $\text{дм}^3$ ;

$m_{соли}$  – маса солі, г;

$10^3$  – коефіцієнт перерахування моль у ммоль.

Звідси знаходимо масу розчиненого  $\text{CaSO}_4$  за формулою:

$$m_{\text{CaSO}_4} = \frac{T_B \cdot M_{екв\ \text{CaSO}_4} \cdot V_B}{10^3}.$$

Молярна маса еквівалента солі розраховується за формулою:

$$M_{екв\ \text{CaSO}_4} = \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{z_{\text{Ca}^{2+}} \cdot n_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{40 + 32 + 16 \cdot 4}{2 \cdot 1} = 68 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Знаходимо масу розчиненої солі:

$$m_{\text{CaSO}_4} = \frac{9 \cdot 68 \cdot 10000}{1000} = 6120 \text{ г} = 6,12 \text{ кг}$$

**Відповідь:** маса розчиненої солі дорівнює 6,12 кг.

### Приклад 3. Визначення об'єму води за величинами її твердості і маси розчиненої солі.

Розрахувати об'єм води, в якому міститься 16,6 г  $\text{MgCl}_2$ , якщо твердість, обумовлена цією сіллю, дорівнює 3,5 ммоль/ $\text{дм}^3$ .

**Розв'язання.** Твердість води показує скільки ммоль еквівалентів солей твердості знаходиться в 1  $\text{дм}^3$  води:

$$T_B = \frac{v_{екв\ соли}}{V_B} \quad \text{або} \quad T_B = \frac{m_{соли} \cdot 10^3}{M_{екв\ соли} \cdot V_B} \quad (\text{див. приклади 1, 2}).$$

Звідси

$$V_B = \frac{m_{соли} \cdot 10^3}{T_B \cdot M_{екв\ соли}}.$$

Молярна маса еквівалента  $\text{MgCl}_2$  розраховується за формулою:

$$M_{екв\ \text{MgCl}_2} = \frac{M_{\text{MgCl}_2}}{z_{\text{Mg}^{2+}} \cdot n_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{24 + 35,5 \cdot 2}{2 \cdot 1} = 47,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Знаходимо об'єм води:

$$V_B = \frac{16,6 \cdot 10^3}{3,5 \cdot 47,5} = 99,85 \text{ дм}^3.$$

**Відповідь:** об'єм води дорівнює 99,85  $\text{дм}^3$ .

**Приклад 4. Розрахунок маси реагенту, необхідного для пом'якшення води.**

Визначити масу гашеного вапна, необхідну для пом'якшення 1 м<sup>3</sup> води з тимчасовою твердістю 2,9 ммоль/дм<sup>3</sup>.

**Розв'язання.** Згідно з законом еквівалентів розчинені у воді солі твердості взаємодіють з Ca(OH)<sub>2</sub> в еквівалентних кількостях, тобто  $V_{\text{екв Ca(OH)}_2} = V_{\text{екв солей}}$ .

Виходячи з твердості води  $v_{\text{екв солей}} = T \cdot V_{\text{води}}$ ,

$$v_{\text{екв солей}} = 2,9 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3} \cdot 1000 \text{ дм}^3 = 2,9 \text{ моль}.$$

Таким чином,  $v_{\text{екв Ca(OH)}_2} = 2,9 \text{ моль}$ .

Оскільки  $v_{\text{екв Ca(OH)}_2} = \frac{m}{M_{\text{екв}}}$ ,

то  $m_{\text{Ca(OH)}_2} = v_{\text{екв Ca(OH)}_2} \cdot M_{\text{екв Ca(OH)}_2} = 2,9 \cdot M_{\text{екв Ca(OH)}_2}$ .

$$M_{\text{екв Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{40 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль},$$

тоді  $m_{\text{Ca(OH)}_2} = 2,9 \cdot 37 = 107,3 \text{ г}$ .

**Приклад 5. Розрахунок об'єму води, пом'якшеної певною масою реагенту.**

Який об'єм води з загальною твердістю 3,8 ммоль/дм<sup>3</sup> можна пом'якшити за допомогою 150 г Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>?

**Розв'язання.** Виходячи з твердості води

$$T_B = \frac{v_{\text{екв солей}} \cdot 10^3}{V_B},$$

знаходимо об'єм води за формулою:

$$V_B = \frac{v_{\text{екв солей}} \cdot 10^3}{T_B}$$

Згідно з законом еквівалентів розчинені у воді солі твердості взаємодіють з Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в еквівалентних кількостях, тобто  $V_{\text{екв Na}_3\text{PO}_4} = V_{\text{екв солей}}$ .

Розрахуємо кількість речовини Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, витраченої на пом'якшення води за формулою:

$$v_{\text{екв Na}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{екв Na}_3\text{PO}_4}},$$

де  $M_{\text{екв Na}_3\text{PO}_4}$  – молярна маса еквівалента Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Знаходимо

$$M_{\text{екв } Na_3PO_4} = \frac{M_{Na_3PO_4}}{z_{Na^+} \cdot n_{Na^+}},$$

$$M_{\text{екв } Na_3PO_4} = \frac{23 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4}{1 \cdot 3} = 54,7 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$$

і кількість речовини  $Na_3PO_4$

$$v_{\text{екв } Na_3PO_4} = \frac{150 \text{ Г}}{54,7 \text{ Г/МОЛЬ}} = 2,7 \text{ МОЛЬ.}$$

Виходячи із закону еквівалентів

$$v_{\text{екв солей}} = v_{\text{екв } Na_3PO_4} = 2,7 \text{ МОЛЬ,}$$

тоді

$$V_B = \frac{2,7 \text{ МОЛЬ} \cdot 10^3}{3,8 \text{ ММОЛЬ/ДМ}^3} = 710,5 \text{ ДМ}^3.$$

**Приклад 6.** Визначити, чи вірно зроблений аналіз води, якщо загальна твердість води дорівнює, 6 ммоль/дм<sup>3</sup>, вміст іонів  $Ca^{2+}$  – 100 мг/дм<sup>3</sup>,  $Mg^{2+}$  – 48 мг/дм<sup>3</sup>.

**Розв'язання.** Кальцієву твердість води визначимо за формулою:

$$T_{Ca^{2+}} = \frac{m_{Ca^{2+}}}{M_{\text{екв } Ca^{2+}} \cdot V_B},$$

де  $m_{Ca^{2+}}$  – маса іонів  $Ca^{2+}$ , мг;

$M_{\text{екв } Ca^{2+}}$  – молярна маса еквівалента іонів  $Ca^{2+}$ , мг/ммоль;

$V_B$  – об'єм води, дм<sup>3</sup>.

Для розрахунку молярної маси еквівалента іонів  $Ca^{2+}$  використовуємо формулу:

$$M_{\text{екв } Ca^{2+}} = \frac{M_{Ca^{2+}}}{2},$$

де  $M_{Ca^{2+}}$  – молярна маса іонів  $Ca^{2+}$ , мг/ммоль;

2 – валентність кальцію.

$$M_{\text{екв } Ca^{2+}} = \frac{M_{Ca^{2+}}}{2} = \frac{40}{2} = 20 \text{ мг/ммоль.}$$

Тоді кальцієва твердість води дорівнює:

$$T_{Ca^{2+}} = \frac{m_{CaHCO_3}}{M_{\text{екв } CaHCO_3} \cdot V_B} = \frac{100}{20 \cdot 1} = 5 \text{ ММОЛЬ/ДМ}^3.$$

Аналогічно, знайдемо магнієву твердість:

$$T_{Mg^{2+}} = \frac{m_{Mg^{2+}}}{M_{екв\ Mg^{2+}} \cdot V_B} = \frac{48}{12 \cdot 1} = 4 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Далі знайдемо загальну твердість води:

$$T_{заг.} = T_{Ca^{2+}} + T_{Mg^{2+}} = 5 + 4 = 9 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Відповідно до завдання загальна твердість води дорівнює 6 ммоль/дм<sup>3</sup>. Таким чином, аналіз зроблений невірно.

### 3.4 Завдання для самоперевірки

1. Що вивчає біогеохімія ?
2. Основоположники науки біогеохімія.
3. Які є основні елементи живої речовини?
4. Які існують головні йони в гідросфері?
5. Які йони літосфери є головними?
6. Які є забруднювачі гідросфери?
7. Які методи аналізу використовує біогеохімія?
8. У чому суть колориметричного аналізу?
9. У чому суть фотометричного аналізу?
10. Які умови є важливими для фотометричного аналізу?
11. Який закон виконується в фотоколориметричному аналізі?
12. Що таке оптична густина?
13. Як визначають концентрацію визначальній речовини в фотоколориметричному аналізі?
14. Які методи називають «тест-аналіз»
15. В чому полягає суть титриметричного аналізу?
16. Який розчин називається робочим?
17. Що таке точка еквівалентності?
18. Що називають індикаторами і які вони бувають?
19. Що таке кінцева точка титрування?
20. Що таке вихідні речовини і які вимоги до них?
21. На чому базується метод комплексонометрії?
22. Які речовини використовуються як комплексонометричні в комплексонометрії?
23. Які катіони можна визначити використовуючи комплексон – трилон Б?
24. Які речовини використовують як індикатори в комплексонометрії?
25. Який порядок обрахунку результатів комплексонометричних визначень?
26. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки трилону Б з катіоном купрума (II).

27. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки трилону Б з катіоном цинка (II).
28. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки трилону Б з катіоном кадмія (II).
29. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки трилону Б з катіоном ртуті (II).



## Лабораторна робота № 6 «Визначення нітритів у воді за допомогою реактиву Грісса»

**Мета роботи:** кількісне визначення вмісту Нітрогену нітритного або нітрит-іона в воді.

**Прилади, посуд, реактиви:** фотоелектроколориметр; хімічний посуд: піпетки, мірні колби; розчини солей: стандартний розчин натрію нітриту, або калій нітриту, реактив Грісса.

У поверхневих водах нітрити знаходяться в розчиненому виді. У кислих водах можуть бути присутнім невеличкі концентрації нітратної кислоти ( $HNO_2$ ) (не дисоційованої на йони). Підвищений вміст нітритів вказує на посилення процесів розкладання органічних речовин в умовах більш повільного окиснювання  $NO_2^-$  у  $NO_3^-$ , що вказує на забруднення водного об'єкта, тобто є важливим санітарним показником.

***Концентрація нітритів у поверхневих водах складає соті (іноді навіть тисячні) частки міліграма в 1 дм<sup>3</sup>; у підземних водах концентрація нітритів звичайно вище, особливо у верхніх водоносних об'єктах (соті, десяті частки міліграма в 1 дм<sup>3</sup>).***

Сезонні коливання нітритів характеризуються відсутністю їх зимою і появою навесні при розкладанні неживої органічної речовини. Найбільша концентрація нітритів спостерігається наприкінці літа, їхня присутність пов'язана з активністю фітопланктону (встановлена здатність діатомових і зелених водоростей відновлювати нітрати до нітритів). Восени вміст нітритів зменшується.

Однієї з особливостей розподілу нітритів по глибині водного об'єкта є добре виражені максимуми, звичайно поблизу нижньої межі термокліну й у гіполімніоні, де концентрація кисню знижується найбільше різко.

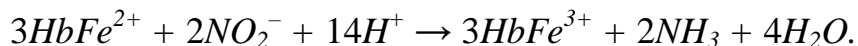
***Гранично допустима концентрація нітритів у воді водойм (ГДКв) встановлена в розмірі 3,3 мг/дм<sup>3</sup> у виді іона  $NO_2^-$  або 1 мг/дм<sup>3</sup> у перерахунку на азот нітритів.***  
***Показник шкідливості – санітарно-токсикологічний.***

Відповідно до вимог глобальної системи моніторингу стана навколишнього середовища (ГСМОС/GEMS) нітрит- і нітрат-іони входять у програми обов'язкових спостережень за складом питної води і є важливими показниками ступеня забруднення і трофічного статусу природних водойм.

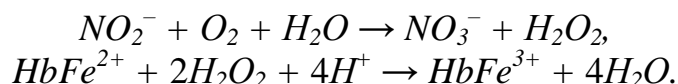
При тривалому споживанні питної води і харчових продуктів, які містять значну кількість нітратів (23,7–100 мг/кг), різко підвищується можливість захворювання на метгемоглобінемію (MtHb). Під впливом

деяких видів шлункових мікроорганізмів нітрати відновлюються до *нітритів*, які блокують утворення гемоглобіну тим, що, відновлюючись, переводять Ферум з двовалентного в тривалентне.

Виявлено два способи окислення гемоглобіну  $HbFe^{2+}$ . При прямому окисненні роль окислювача грають *нітрит-аніони*:



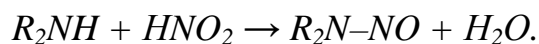
Під час непрямого окиснення гемоглобіну спочатку нітрити окиснюються до нітратів з утворенням пероксиду водню, потім останній вступає в реакцію із Ферумом гемоглобіну:



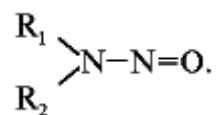
Загрозою для життя є накопичення в крові 20% і більш за метгемоглобіну ( $HbFe^{3+}$ ).

Найбільша ж небезпека підвищеного вмісту нітратів і нітритів в організмі полягає в здатності *нітрит-іона* брати участь в реакції нітрузування амінів і амідів, в результаті якої утворюються нітрозосполуки, що мають канцерогенну і мутагенну дію.

Утворення нітрозосполук відбувається при взаємодії нітритної кислоти з вторинними амінами як в продуктах харчування в процесі їх кулінарної обробки, так і всередині організму:



*N*-нітрозосполуки мають загальну структуру:

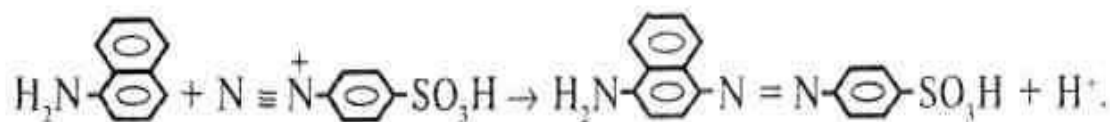
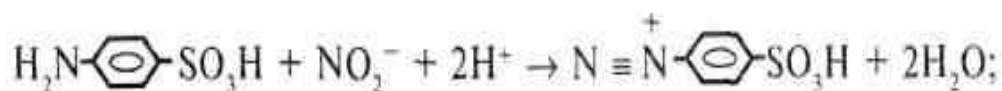


Особливо небезпечна МтНб для дітей. За взаємодії *нітритів* з амінопохідними сполуками утворюються потенційні канцерогени – *N*-нітрозосполуки (НС), які включають *N*-нітрузоаміни. Останні є потенційними канцерогенами. Крім злоякісних новоутворень, НС характеризуються органотропною, мутагенною, ембріотоксичною і тератогенною дією. ДСД нітрузоамінів – 1 мкг/кг, нітратів для дорослого населення – 5 мг/кг.

**Принцип методу.** Метод заснований на здатності нітрит-іонів давати інтенсивно забарвлені діазосполуки з первинними ароматичними амінами. При визначенні використовується реакція із сульфанілової кислотою та альфанафтіламіном (реактив Грісса) з утворенням рожевого забарвлення, інтенсивність якого пропорційна вмісту нітритів у воді. Визначенню заважають зважені речовини, мутність розчину, забарвлення

води, а також сильні окисники та відновники. Звичайно зважені речовини, мутність і забарвленість усувають фільтруванням і коагулюванням.

У скороченому виді хімічний процес можна записати:



Висока чутливість методу вимагає, щоб дистильована вода і всі реактиви не були забруднені нітритами.

Виконайте роботу та заповніть лабораторний журнал.

**Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!!** (стор. 7-8)

### **Дослід 1. Колориметричне визначення вмісту Нітрогену нітритів.**

Визначення нітритів ґрунтується на утворенні рожевого забарвлення з реактивом Грісса. Налийте у пробірку 10 см<sup>3</sup> досліджуваної води і 0,5 см<sup>3</sup> або декілька кристалів реактиву Грісса. Через 20 хв по інтенсивності забарвлення визначають наближений вміст нітритів у воді, користуючись наведеною таблицею 5.

**Таблиця 5** – Наближене визначення вмісту Нітрогену нітритів у воді

<i>Забарвлення при спостережанні збоку</i>	<i>Забарвлення при спостережанні зверху</i>	<i>Вміст азоту нітритів, мг/дм<sup>3</sup></i>
Немає	Немає	Менше 0,002
Немає	Ледве вловиме рожеве	0,002
Немає	Ледве помітне рожеве	0,004
Дуже слабке рожеве	Слабке рожеве	0,02
Слабке – рожеве	Світло-рожеве	0,04
Світло – рожеве	Рожеве	0,07
Дуже рожеве	Малинове	0,2
Малинове	Яскраво-малинове	0,4

Вміст нітритів у питній воді не повинен перевищувати 0,002 мг/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 30** – Наближене визначення вмісту Нітрогену нітритів у воді

## Дослід 2. Фотоелектроколориметричне визначення Нітрогену, нітратного аніона.

### Реактиви:

1. Реактив Грісса, сухий препарат;
2. **Стандартні розчини** натрію нітриту:

*Основний розчин.* У мірній колбі об'ємом 1 дм<sup>3</sup> у бідистильованій воді розчиняють 1,4970 г висушеного при 105 °С натрію нітриту, доводять до мітки. У 1 см<sup>3</sup> міститься 1 мг NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Розчин консервують, додаючи 1–2 см<sup>3</sup> хлороформу.

*Робочий розчин.* Готують розведенням основного розчину бідистильованої водою в мірній колбі спочатку в 100 разів, а потім отриманий розчин ще в 10 разів. У отриманому розчині міститься 1мкг/см<sup>3</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Застосовують свіжоприготовленим.

*Хід визначення* У мірну колбу об'ємом 25 см<sup>3</sup> поміщають досліджувану воду, додають 0,1 г сухого реактиву Грісса і перемішують. Забарвлення з'являється через 40 хвилин (або через 10 хвилин при нагріванні на водяній бані при 50–60 °С).

Через 40 хв. (або 10 хв.) за допомогою фотоколориметру визначають оптичну густина розчину у кюветах з товщиною оптичного шару 2–5 см із зеленим світлофільтром ( $\lambda = 530$  нм). У якості розчину порівняння використовують дистильовану воду з додаванням реактиву Грісса.

Вміст нітритів у аналізованій пробі (мкг) знаходять за допомогою градуювального графіку.

*Побудова градуювального графіку.* У ряд мірних колб об'ємом 25 см<sup>3</sup> вносять робочий стандартний розчин нітритів у кількості 0 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 – 3,0 см<sup>3</sup>. У колби доливають дистильовану воду до мітки і додають 0,1 г реактиву Грісса, як при аналізі проби, перемішують та через 40 хв. (або через 10 хв. при нагріванні розчинів на водяній бані) вимірюють оптичну густина проб при вищевказаних умовах.

Таблиця 6 – Результати роботи

№ колби	0	1	2	3	4	5	6	Проба
Робочий розчин	–	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	–
Реактив Грісса	Додають однаково до всіх колб і проби							
Вміст (N), мг/дм <sup>3</sup>	–	0,006	0,012	0,018	0,024	0,03	0,036	
Вміст (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	–	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	
Оптична густина, D								

Будують градуювальний графік у координатах: оптична густина D – вміст Нітрогену C(N); нітритів C(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). За D проби визначають на графіку вміст Нітрогену або нітрит-іону.

Масову концентрацію нітритів  $C_x$  або молярну концентрацію  $C_y$  обчислюють за формулами:

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{V}, \quad \text{мг/дм}^3 \qquad C_y = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M}, \quad \text{ммоль/дм}^3$$

де  $a$  – кількість  $\text{NO}_2^-$ , визначена за графіком, мг;

$V$  – об'єм проби,  $\text{см}^3$ ;

$M$  – молярна маса нітрит-іонів,  $M(\text{NO}_2^-) = 46,00$  г/моль.

## Висновки:

### Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

1. Які джерела надходження азотистих сполук у природні води? Форми існування азоту у воді?
2. Які нормативні показники вмісту нітритів у водах різного походження?
3. На чому ґрунтується фотометричне визначення нітритів з реактивом Грісса?
4. Які фактори мають заважаючий вплив на процес аналізу? Їх усунення.
5. Сформулюйте основний закон світлопоглинання і запишіть його математичний вираз.
6. За якими критеріями можна оцінити специфічність реагенту для спектрофотометричного визначення?
7. На чому засновано спектрофотометричне визначення нітритів за допомогою реактиву Грісса?
8. Які речовини заважають визначенню нітритів в водах за допомогою реактиву Грісса?
9. Як готують стандартні розчини натрію нітриту?
10. Як проводиться побудова градувального графіку при визначенні нітритів з використанням методу найменших квадратів?
11. Як розрахувати кількісний вміст нітритів в водах?
12. Дайте визначення молярного коефіцієнта світлопоглинання.
13. Які основні типи реакцій використовують у спектрофотометричному методі аналізу? Які вимоги до таких реакцій?
14. Запишіть хімічну формулу реактива Грісса.
15. Запишіть рівняння хімічного процесу утворення діазосполуки.

## Лабораторна робота № 7

### «Практичне використання трилонометрії в аналізі ВОДИ»

**Мета роботи:** кількісне визначення вмісту катіонів лужноземельних металів, перш за все кальцію та магнію.

**Прилади, посуд, реактиви:** колби на 250 см<sup>3</sup>; бюретки; проби води; буферний розчин, розчин 20% натрій гідроксид, індикатор хромоген чорний, мурексид; 0,05N водний розчин трилону Б (ЕДТА); метилоранж; 0,1N розчин хлоридної кислоти.

Загальна твердість питних, підземних, поверхневих вод визначається комплексонометричним методом. Цей метод ґрунтується на утворенні безбарвних комплексних сполук йонів кальцію та магнію з трилоном Б у лужному середовищі (рН~10) у присутності індикатора хромогену чорного.

Визначення проводять титруванням проби води 0,05 н. розчином трилону Б у присутності хромогену чорного від червоно-вишневого до синього забарвлення. Визначенню загальної твердості води заважають мідь, цинк, манган і високий вміст карбонатів і гідрокарбонатів. Похибка при титруванні 100 см<sup>3</sup> води складає 0,05 моль/м<sup>3</sup> (0,05 ммоль/дм<sup>3</sup>).

Загальна твердість води відноситься до показників фізіологічної повноцінності води й має бути в межах 1,5–7 мг-екв/л (ммоль/дм<sup>3</sup>).

Твердість води визначається кількістю розчинених у ній солей вугільної, сірчаної, хлор-водневої, фосфорної, азотної кислот, переважно кальцію і магнію. В деяких випадках твердість води зумовлена присутністю солей калію, натрію, заліза(II), марганцю(II), алюмінію. Ці елементи в природних умовах потрапляють у воду внаслідок впливу вуглекислого газу на карбонатні мінерали або в результаті біохімічних процесів, що проходять у зволжених шарах ґрунту.

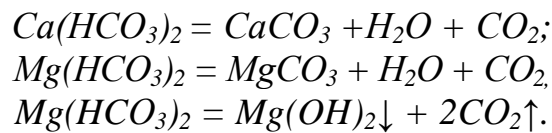
Практично розрізняють три види твердості: *загальну, ліквідну і постійну*.

*Загальна твердість* – це твердість сирієї води, зумовлена всіма сполуками кальцію і магнію (іноді заліза і марганцю), незалежно від того, з якими аніонами вони зв'язані.

*Постійна твердість* – твердість води після одногодинного кип'ятіння. Вона викликана присутністю сульфатів і хлоридів кальцію, заліза, магнію, калію, натрію, тобто солей, які не дають осаду при кип'ятінні.

*Ліквідна (тимчасова) твердість* спричинена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію  $Ca(HCO_3)_2$ , менше магнію  $Mg(HCO_3)_2$ , які видаляються при кип'ятінні, осідаючи на стінках посуду у вигляді накипу ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ). Таким чином, ліквідна твердість є частиною загальної

твердості, яку можна обчислити за різницею між загальною і постійною твердістю. Карбонатна твердість зумовлена присутністю у воді карбонатів і гідрокарбонатів кальцію і магнію (іноді калію, натрію, алюмінію, марганцю, заліза). При кип'ятінні гідрокарбонати кальцію і магнію розкладаються:



Карбонати кальцію і магнію, що утворилися, випадають в осад і тому вода втрачає частину твердості.

Карбонатна твердість часто збігається з ліквідною твердістю, але прирівнювати їх одну до одної не можна. При кип'ятінні ліквідується переважно та частина карбонатної твердості, яка залежала від гідрокарбонату кальцію. При великій кількості у воді гідрокарбонату магнію різниця між карбонатною і ліквідною твердістю буває досить значною.

Твердість води залежить також від хімічного складу ґрунту, через який проходить вода, вмісту у воді оксиду вуглецю (IV), ступеня забруднення її органічними речовинами.

Загальна твердість води, згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», повинна бути не вище 7 ммоль/дм<sup>3</sup>; для водопроводів, які подають воду без спеціальної обробки, при узгодженні з органами СЕС, допускається до 10 ммоль/дм<sup>3</sup>. Дуже тверда вода має неприємний смак, може погіршувати протікання нирковокам'яної хвороби.

Метод ґрунтується на утворенні міцної комплексної сполуки трилону Б з йонами кальцію і магнію. Визначення проводять титруванням проби трилоном Б при рН = 10 в присутності індикатора.

Якщо у воду, яка містить йони кальцію та магнію, внести індикатор, що дає зафарбовану сполуку з цими йонами, то при додаванні трилону Б відбудеться зміна кольору в точці еквівалентності, тобто коли трилон Б зв'яже йони кальцію і магнію в міцний комплекс. За кількістю доданого розчину трилону Б визначають загальну твердість досліджуваної води.

Об'єм води для визначення загальної твердості повинен бути не менше 250 см<sup>3</sup>.

Якщо визначення твердості не може бути проведене в день відбору проби, то відміряний об'єм води, розведений дистильованою водою 1:1, допускається залишати для визначення до наступного дня.

Проби води, призначені для визначення загальної твердості, не консервуються.

Виконайте роботу та заповніть лабораторний журнал.

**Дотримуйтесь правил техніки безпеки!!! (стор. 7-8)**

### **Визначення загальної твердості води**

#### **Хід аналізу:**

1. В колбу наливають 50 см<sup>3</sup> досліджуваної води та 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, додають 5 см<sup>3</sup> буферного розчину та 0,1 г індикатора хромогену чорного. Забарвлення розчину – **винне**.
2. Розчин титрують 0,05N розчином трилону Б до переходу забарвлення в **синє**.
3. Розрахунок проводять за формулою:

$$C_{тв} = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 1000}{V}, \text{ ммоль/дм}^3$$

де  $a$  – кількість трилону Б, використаного на титрування;

$V$  – об'єм досліджуваної води, см<sup>3</sup>;

0,05 – нормальність титру.

### **Визначення твердості води за Ca<sup>2+</sup>**

#### **Хід аналізу:**

1. В колбу наливають 50 см<sup>3</sup> досліджуваної води та 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, додають 2 см<sup>3</sup> розчину лугу (20% NaOH) та 0,1 г індикатора мурексида. Забарвлення розчину – **винно-рожеве**.
2. Розчин титрують 0,05N розчином трилону Б до переходу забарвлення в **лілове**.
3. Розрахунок проводять за формулою:

$$C_{тв}(Ca^{2+}) = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 1000}{V}, \text{ ммоль/дм}^3$$

де  $a$  – кількість трилону Б, використаного на титрування;

$V$  – об'єм досліджуваної води, см<sup>3</sup>;

0,05 – нормальність титру.

### **Визначення твердості води за Mg<sup>2+</sup>**

Розрахункове визначення: за різницею між загальною та твердістю (Ca<sup>2+</sup>).

$$C_{тв}(Mg^{2+}) = C_{тв} - C_{тв}(Ca^{2+}), \text{ ммоль/дм}^3$$

### **Визначення тимчасової твердості води**

#### **Хід аналізу:**

1. В колбу наливають 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води та індикатор метилоранж, колір – **жовтий**.
2. Розчин титрують 0,1N розчином хлоридної кислоти до переходу забарвлення в **абрикосовий**.



3. Розрахунок проводять за формулою:

$$C_{т.тв} = \frac{a \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}, \text{ ммоль/дм}^3,$$

де  $a$  – кількість  $HCl$ , використаного на титрування;

$V$  – об'єм досліджуваної води,  $см^3$ ;

0,1 – нормальність титру.

**Розрахунки вмісту катіонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , аніону  $HCO_3^-$ :**

$$C(Ca^{2+}) [\text{мг/дм}^3] = C_{тв.}(Ca^{2+}) \cdot M_{екв}(Ca^{2+}) = C_{тв.}(Ca^{2+}) \cdot 20$$

$$C(Mg^{2+}) [\text{мг/дм}^3] = C_{тв.}(Mg^{2+}) \cdot M_{екв}(Mg^{2+}) = C_{тв.}(Mg^{2+}) \cdot 12$$

$$C(HCO_3^-) [\text{мг/дм}^3] = C_{тв.}(HCO_3^-) \cdot M_{екв}(HCO_3^-) = C_{тв.}(HCO_3^-) \cdot 61$$

**Висновки:**

### Індивідуальні завдання до захисту лабораторної роботи

1. Розрахувати загальну твердість та вміст катіонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , аніону  $HCO_3^-$  за даними наведеними у таблиці.
2. Зробити висновки, що до якості води.
3. Чи можна використовувати цю воду як питну?

№ вар	$V_{\text{трилона Б}}$ використаного на титрування з хромогенним чорним, $см^3$	$V_{\text{трилона Б}}$ використаного на титрування з мурексидом, $см^3$	$V$ досліджуваної води, $см^3$	$V$ дистильованої, $см^3$	$V_{HCl}$ використаного на титрування, $см^3$
1	4,25	3,6	50	50	3,75
2	5,5	3,85	50	50	4,45
3	3,35	2,75	20	80	7,75
4	4,45	3,75	20	80	9,75
5	5,05	3,75	50	50	4,05
6	4,05	3,15	50	50	3,05
7	3,05	2,55	20	80	7,5
8	4,15	3,35	20	80	9,05
9	3,5	2,85	50	50	2,45
10	3,35	2,75	10	90	7,75
11	4,4	3,7	10	90	9,7
12	2,05	1,75	50	50	1,55
13	3,05	2,15	50	50	2,65
14	3,05	2,55	20	80	7,5
15	4,15	3,35	20	80	9,05

## ДОДАТКИ

**Таблиця 1** – Стандартні електродні потенціали металів в водних розчинах при  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Електрод	Електродна реакція	$\phi^{\circ}$ , В	Електрод	Електродна реакція	$\phi^{\circ}$ , В
$Li^{+}/Li$	$Li^{+} + \bar{e} = Li$	-3,045	$Sn^{2+}/Sn$	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,136
$Rb^{+}/Rb$	$Rb^{+} + \bar{e} = Rb$	-2,925	$Pb^{2+}/Pb$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126
$K^{+}/K$	$K^{+} + \bar{e} = K$	-2,925	$W^{3+}/W$	$W^{3+} + 3\bar{e} = W$	-0,05
$Cs^{+}/Cs$	$Cs^{+} + \bar{e} = Cs$	-2,923	$Fe^{3+}/Fe$	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	-0,036
$Ra^{2+}/Ra$	$Ra^{2+} + 2\bar{e} = Ra$	-2,916	$H^{+}/H_2$	$H^{+} + \bar{e} = \frac{1}{2} H_2$	<b>0,00</b>
$Ba^{2+}/Ba$	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,906	$Ge^{2+}/Ge$	$Ge^{2+} + 2\bar{e} = Ge$	+0,01
$S_2^{2+}/S_2$	$S_2^{2+} + 2\bar{e} = S_2$	-2,89	$Sb^{3+}/Sb$	$Sb^{3+} + 3\bar{e} = Sb$	+0,20
$Ca^{2+}/Ca$	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,866	$Bi^{3+}/Bi$	$Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,23
$Na^{+}/Na$	$Na^{+} + \bar{e} = Na$	-2,714	$Re^{3+}/Re$	$Re^{3+} + 3\bar{e} = Re$	+0,3
$La^{3+}/La$	$La^{3+} + 3\bar{e} = La$	-2,522	$Cu^{2+}/Cu$	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,337
$Mg^{2+}/Mg$	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,363	$O_2/OH^{-}$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^{-}$	+0,401
$Be^{2+}/Be$	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,847	$Te^{2+}/Te$	$Te^{2+} + 2\bar{e} = Te$	+0,402
$Hf^{4+}/Hf$	$Hf^{4+} + 4\bar{e} = Hf$	-1,700	$Ru^{2+}/Ru$	$Ru^{2+} + 2\bar{e} = Ru$	+0,45
$Al^{3+}/Al$	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,662	$Cu^{+}/Cu$	$Cu^{+} + \bar{e} = Cu$	+0,521
$Ti^{2+}/Ti$	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,628	$I_2/I^{-}$	$\frac{1}{2} I_2 + \bar{e} = I^{-}$	+0,535
$V^{2+}/V$	$V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,186	$Hg_2^{2+}/2Hg$	$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$	+0,798
$Mn^{2+}/Mn$	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,180	$Ag^{+}/Ag$	$Ag^{+} + \bar{e} = Ag$	+0,799
$Cr^{2+}/Cr$	$Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$	-0,913	$Rh^{3+}/Rh$	$Rh^{3+} + 3\bar{e} = Rh$	+0,8
$Zn^{2+}/Zn$	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763	$Os^{2+}/Os$	$Os^{2+} + 2\bar{e} = Os$	+0,85
$Cr^{3+}/Cr$	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,744	$Hg^{2+}/Hg$	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,854
$Ga^{3+}/Ga$	$Ga^{3+} + 3\bar{e} = Ga$	-0,53	$Pd^{2+}/Pd$	$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	+0,987
$S^0/S^{2-}$	$S^0 + 2\bar{e} = S^{2-}$	-0,51	$Br_2/Br^{-}$	$\frac{1}{2} Br_2 + \bar{e} = Br^{-}$	+1,065
$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,440	$Ir^{3+}/Ir$	$Ir^{3+} + 3\bar{e} = Ir$	+1,15
$Cd^{2+}/Cd$	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403	$Pt^{2+}/Pt$	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,2
$Tl^{+}/Tl$	$Tl^{+} + \bar{e} = Tl$	-0,336	$Cl_2/Cl^{-}$	$\frac{1}{2} Cl_2 + \bar{e} = Cl^{-}$	+1,359
$Co^{2+}/Co$	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,277	$Au^{3+}/Au$	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,498
$V^{3+}/V^{2+}$	$V^{3+} + \bar{e} = V^{2+}$	-0,255	$Au^{+}/Au$	$Au^{+} + \bar{e} = Au$	+1,691
$Ni^{2+}/Ni$	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250	$H_2/H^{-}$	$\frac{1}{2} H_2 + \bar{e} = H^{-}$	+2,2
$Mo^{3+}/Mo$	$Mo^{3+} + 3\bar{e} = Mo$	-0,20	$F_2/F^{-}$	$\frac{1}{2} F_2 + \bar{e} = F^{-}$	+2,87

**Таблиця 2** – Стандартні електродні потенціали деяких ОВР у водних розчинах

Електрод	Рівняння процесу	$\phi^0$ , В
$AsO_3^- / AsO_2^-$	$AsO_3^- + 2\bar{e} + 2H^+ = AsO_2^- + H_2O$	0,56
$Br_{2(p)} / 2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	1,07
$2CO_{2(r)} / H_2C_2O_{4(r)}$	$2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2C_2O_4$	-0,49
$Cl_{2(r)} / 2Cl^-$	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	1,36
$ClO^- / Cl^-$	$ClO^- + 2\bar{e} + H_2O = Cl^- + 2OH^-$	0,89
$ClO^- / Cl^-$	$ClO^- + 2\bar{e} + 2H^+ = Cl^- + H_2O$	1,49
$ClO_2^- / ClO^-$	$ClO_2^- + 2\bar{e} + H_2O = ClO^- + 2OH^-$	0,66
$ClO_2 / ClO_2^-$	$ClO_2 + \bar{e} = ClO_2^-$	1,16
$2ClO_3^- / Cl_{2(r)}$	$2ClO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = Cl_2 + 6H_2O$	1,47
$ClO_3^- / Cl^-$	$ClO_3^- + 6\bar{e} + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	1,45
$ClO_3^- / ClO_2^-$	$ClO_3^- + 2\bar{e} + H_2O = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
$ClO_4^- / Cl^-$	$ClO_4^- + 8\bar{e} + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$	1,39
$ClO_4^- / ClO_3^-$	$ClO_4^- + 2\bar{e} + 2H^+ = ClO_3^- + H_2O$	1,19
$ClO_4^- / ClO_3^-$	$ClO_4^- + 2\bar{e} + H_2O = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$HClO / Cl_2$	$HClO + \bar{e} + H^+ = \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1,63
$HClO_2 / HClO$	$HClO_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = HClO + H_2O$	1,64
$Co^{3+} / Co^{2+}$	$Co^{3+} + \bar{e} = Co^{2+}$	2,07
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cr^{3+} / Cr^{2+}$	$Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$	-0,41
$CrO_4^{2-} / CrO_2^-$	$CrO_4^{2-} + 3\bar{e} + 2H_2O = CrO_2^- + 4OH^-$	-0,13
$Cu^{2+} / Cu^+$	$Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$	0,16
$F_{2(r)} / 2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	2,87
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	0,77
$H_{2(r)} / 2H^-$	$H_2 + 2\bar{e} = 2H^-$	+2,25
$H_2O_{2(p)} / 2OH^-$	$H_2O_2 + 2\bar{e} = 2OH^-$	-0,28
$H_2O_{2(p)} / 2H_2O$	$H_2O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = 2H_2O$	1,78
$I_{2(тв)} / 2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	0,54
$IO_3^- / I^-$	$IO_3^- + 6\bar{e} + 6H^+ = I^- + 3H_2O$	1,09
$IO_3^- / I_2$	$2IO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = I_2 + 6H_2O$	1,19
$MnO_{2(тв)} / Mn^{2+}$	$MnO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$MnO_4^- / MnO_{2(тв)}$	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 4H^+ = MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$MnO_4^- / MnO_4^{2-}$	$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	0,54
$MnO_4^- / Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_4^- / MnO_{2(тв)}$	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	0,59
$N_2O_{4(r)} / NO_2^-$	$N_2O_4 + 2\bar{e} = 2NO_2^-$	1,07
$NO_2^- / NO_{(r)}$	$NO_2^- + \bar{e} + 2H^+ = NO + H_2O$	1,0

$2NO_3^- / N_{2(g)}$	$2NO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = N_2 + 6H_2O$	1,24
$NO_3^- / NO$	$NO_3^- + 3\bar{e} + 2H_2O = NO + 4OH^-$	-0,14
$NO_3^- / NO_{(r)}$	$NO_3^- + 3\bar{e} + 4H^+ = NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- / NO_2$	$NO_3^- + \bar{e} + 2H^+ = NO_2 + H_2O$	0,84
$NO_3^- / HNO_2$	$NO_3^- + 2\bar{e} + 3H^+ = HNO_2 + H_2O$	0,94
$NO_3^- / NO_2^-$	$NO_3^- + 2\bar{e} + 2H^+ = NO_2^- + H_2O$	0,94
$O_{2(r)} / H_2O_{2(p)}$	$O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2O_2$	0,68
$O_{2(r)} / H_2O_{2(p)}$	$O_2 + 2\bar{e} + 2H_2O = H_2O_2 + 2OH^-$	-1,37
$O_{2(r)} / 4OH^-$	$O_2 + 4\bar{e} + 2H^+ = 4OH^-$	0,40
$O_{2(r)} / 2H_2O$	$O_2 + 4\bar{e} + 4H^+ = 2H_2O$	1,23
$O_3(r) / O_{2(r)}$	$O_3 + 2\bar{e} + 2H^+ = O_2 + H_2O$	2,07
$O_3(r) / O_{2(r)}$	$O_3 + 2\bar{e} + H_2O = O_2 + 2OH^-$	1,24
$Pb^{2+} / PbO_{2(TB)}$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$	1,12
$PbO_{2(TB)} / PbSO_{4(TB)}$	$PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$PbO_{2(TB)} / Pb^{2+}$	$PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$S_{(TB)} / H_2S_{(r)}$	$S + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2S$	0,14
$S_{(TB)} / S^{2-}$	$S + 2\bar{e} = S^{2-}$	-0,45
$S_2O_8^{2-} / 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2SO_4^{2-}$	2,01
$SO_3^{2-} / S$	$SO_3^{2-} + 4\bar{e} + 6H^+ = S + 3H_2O$	0,50
$SO_4^{2-} / S^{2-}$	$SO_4^{2-} + 8\bar{e} + 8H^+ = S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$SO_4^{2-} / SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + 2H^+ = SO_3^{2-} + H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} / SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + H_2O = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$Tl^{3+} / Tl^+$	$Tl^{3+} + 2\bar{e} = Tl^+$	1,25
$Sn^{4+} / Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	0,15
$BiO_3^- / Bi^{3+}$	$BiO_3^- + 2\bar{e} + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$	1,80

Таблиця 3

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА															
ПЕРІОД	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII							
1	<b>H</b> Гідроген Водень 1 1,0079										<b>He</b> Гелій 2 4,0026	Протонне число (порядковий номер)			
2	<b>Li</b> Літій 3 6,941	<b>Be</b> Берилій 4 9,0122	<b>B</b> Бор 5 10,811	<b>C</b> Карбон Вуглець 6 12,011	<b>N</b> Нітроген Азот 7 14,007	<b>O</b> Оксиген Кисень 8 15,999	<b>F</b> Флуор Фтор 9 18,998	<b>Ne</b> Неон 10 20,179							
3	<b>Na</b> Натрій 11 22,990	<b>Mg</b> Магній 12 24,305	<b>Al</b> Алюміній 13 26,982	<b>Si</b> Силіцій 14 28,086	<b>P</b> Фосфор 15 30,974	<b>S</b> Сульфур Сірка 16 32,066	<b>Cl</b> Хлор 17 35,453	<b>Ar</b> Аргон 18 39,948							
4	<b>K</b> Калій 19 39,098	<b>Ca</b> Кальцій 20 40,078	<b>21</b> 44,956	<b>Sc</b> Скандій 22 47,88	<b>Ti</b> Титан 23 50,942	<b>V</b> Ванадій 24 51,996	<b>Cr</b> Хром 25 54,938	<b>Mn</b> Манган 26 55,847	<b>Fe</b> Ферум Залізо 27 58,933	<b>Co</b> Кобальт 28 58,69	<b>Ni</b> Нікель 29 58,69				
	<b>29</b> 63,546	<b>Cu</b> Купрум Мідь 30 65,39	<b>Zn</b> Цинк 31 69,723	<b>Ga</b> Галій 32 72,59	<b>Ge</b> Германій 33 74,922	<b>As</b> Арсен 34 78,904	<b>Se</b> Селен 35 79,904	<b>Br</b> Бром 36 83,80	<b>Kr</b> Криптон						
5	<b>Rb</b> Рубідій 37 85,468	<b>Sr</b> Стронцій 38 87,62	<b>39</b> 88,906	<b>Y</b> Ітрій 40 91,224	<b>Zr</b> Цирконій 41 92,906	<b>Nb</b> Ніобій 42 95,94	<b>Mo</b> Молибден 43 [99]	<b>Tc</b> Технецій 44 101,07	<b>Ru</b> Рутеній 45 102,91	<b>Rh</b> Родій 46 106,42	<b>Pd</b> Паладій				
	<b>47</b> 107,87	<b>Ag</b> Аргентум Срібло 48 112,41	<b>Cd</b> Кадмій 49 114,82	<b>In</b> Індій 50 118,71	<b>Sn</b> Станум Олово, цина 51 121,75	<b>Sb</b> Стибій 52 127,60	<b>Te</b> Телур 53 126,90	<b>I</b> Іод Йод 54 131,29	<b>Xe</b> Ксенон						
6	<b>Cs</b> Цезій 55 132,91	<b>Ba</b> Барій 56 137,33	<b>57</b> 138,91	<b>*La</b> Лантан 72 178,49	<b>Hf</b> Гафній 73 180,95	<b>Ta</b> Тантал 74 183,85	<b>W</b> Вольфрам 75 186,21	<b>Re</b> Реній 76 190,2	<b>Os</b> Осмій 77 192,22	<b>Ir</b> Іридій 78 195,08	<b>Pt</b> Платина				
	<b>79</b> 196,97	<b>Au</b> Аурум Золото 80 200,59	<b>Hg</b> Меркурій Ртуть 81 204,38	<b>Tl</b> Талій 82 207,2	<b>Pb</b> Плюмбум Свинець, оливо 83 208,98	<b>Bi</b> Бісмут 84 [209]	<b>Po</b> Полоній 85 [210]	<b>At</b> Астат 86 [222]	<b>Rn</b> Радон						
7	<b>Fr</b> Францій 87 [223]	<b>Ra</b> Радій 88 226,03	<b>89</b> [227]	<b>**Ac</b> Активій 104 [261]	<b>Db</b> Дубній 105 [262]	<b>Jl</b> Джоліотій 106 [263]	<b>Rf</b> Резерфордій 107 [262]	<b>Bh</b> Борій 108 [265]	<b>Hn</b> Ганій 109 [266]	<b>Mt</b> Майтнерій 110 58,69	<b>Uun</b> Унунній				
* Лантаноїди															
58	<b>Ce</b> Церій 140,12	<b>59</b> 140,91	<b>Pr</b> Празеодим 144,24	<b>Nd</b> Неодим [147]	<b>Pm</b> Прометій 150,36	<b>Sm</b> Самарій 151,96	<b>Eu</b> Європій 157,25	<b>Gd</b> Гадоліній 158,93	<b>Tb</b> Тербій 162,50	<b>Dy</b> Диспрозій 164,93	<b>Ho</b> Гольмій 167,26	<b>Er</b> Ербій 168,93	<b>Tm</b> Тулій 173,04	<b>Yb</b> Ітербій 174,97	<b>Lu</b> Лютецій
** Актиноїди															
90	<b>Th</b> Торій 232,04	<b>91</b> [231]	<b>Pa</b> Протактиній 238,03	<b>U</b> Уран [237]	<b>Np</b> Нептуній [244]	<b>Pu</b> Плутоній [243]	<b>Am</b> Америцій [247]	<b>Cm</b> Кюрій [251]	<b>Bk</b> Берклій [252]	<b>Cf</b> Каліфорній [257]	<b>Es</b> Ейнштейній [258]	<b>Fm</b> Фермій [259]	<b>Md</b> Менделєвій [260]	<b>No</b> Нобелій	<b>Lr</b> Лоуренсій

Таблиця 4 – Таблиця розчинності солей та основ у воді

Аніони	Катіони																						
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	BP	P	H	H	H	H	H	H	H	H	BP	H	H	H	H	H	H	H
F <sup>-</sup>	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP	BP	P	P	P	-	BP	BP	H	H	P	P
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	BP	-	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	BP	-	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	H	P	BP	H	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-	H	H	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	-	P	P	BP	P	P	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	-	P	P	P	P	H	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	-	-

Примітка: **P** – розчинні у воді; **BP** – важкорозчинні (малорозчинні); **H** – практично нерозчинні; “-” риска означає, що речовина не існує або розкладається водою.

## Список використаної літератури

1. [Лекція 10 загальні основи електрохімії](http://zavantag.com/docs/464/index-2023853.html)  
<http://zavantag.com/docs/464/index-2023853.html>
2. Хімія Тема 11 Корозія металів. Захист від корозії  
[https://elearning.sumdu.edu.ua/free\\_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/40368/index.html](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/40368/index.html)
3. А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. Медична хімія. / Вінниця: Нова книга. – 2008. 775 с.
4. Будова колоїдної частинки  
<http://StudFiles.net/preview/5193915/page:22/>
5. Г.В. Федорова. Практикум з біогеохімії. Навчальний посібник. / Київ: КНТ. – 2007. 286 с.
6. Фотометричні методи аналізу – Студопедія.  
[http://studopedia.com.ua/view\\_metodanaliz.php?id=4](http://studopedia.com.ua/view_metodanaliz.php?id=4)
7. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник. / Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич; За ред. проф. Л.П. Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014. – 252 с.  
[library.dsu.dp.ua/Methodichki/analit\\_chimija.pdf](http://library.dsu.dp.ua/Methodichki/analit_chimija.pdf) Тест-визначення нітрит-іонів у овочах.
8. Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький. Аналітична хімія. / Київ: «Вища школа». – 1969. 560 с.
9. Вода. Методи пом'якшення води – Студопедія.  
[http://studopedia.com.ua/1\\_163450\\_voda-metodi-pomyakshennya-vodi.html](http://studopedia.com.ua/1_163450_voda-metodi-pomyakshennya-vodi.html)

**ЗБІРНИК МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК  
ЗБІРНИК  
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК  
до лабораторних робіт  
II семестр**

**з дисципліни «Хімія з основами біогеохімії»  
розділ «Хімія з основами біогеохімії»  
для студентів I-го курсу**

**Спеціальність: 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього  
середовища»**

Укладач: Шепеліна С.І. асистент кафедри хімії навколишнього  
середовища

Підп. до друку  
Умовн. друк. арк.

Формат  
Тираж

Папір  
Зам.№

Надруковано з нового оригінал-макета

---

Одеський державний екологічний університет  
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

---