

Министерство образования и науки Российской Федерации

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

**Л.Г. Коляда
Э.Р. Муллина**

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2015

УДК 542.9(075.8)

Рецензенты:

Директор института химической переработки
растительного сырья и промышленной экологии ФГБОУ ВПО
«Уральский государственный лесотехнический университет»,
профессор, доктор технических наук
А.В. Вураско

Заведующий кафедрой химической технологии ФГБОУ ВПО
«Южно-Уральский государственный университет»,
доктор технических наук, старший научный сотрудник
Б.Ш. Дыскина

Коляда, Л.Г.

Окислительно-восстановительные реакции. Основы электрохимии: учеб. пособие / Л.Г. Коляда, Э.Р. Муллина. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. – 58 с.

В пособии приводится теория по окислительно-восстановительным реакциям и электрохимическим процессам, примеры решения типовых задач и многовариантные контрольные задания для самостоятельного решения, справочный материал.

Предназначено для обучающихся технических направлений и специальностей, изучающих дисциплины «Химия», «Основы общей и неорганической химии», «Неорганическая и органическая химия».

УДК 542.9(075.8)

© Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И. Носова, 2015
© Коляда Л.Г., Муллина Э.Р., 2015

ВВЕДЕНИЕ

Все химические реакции можно разделить на две группы. В реакциях первой группы окисленность всех элементов, входящих в состав реагирующих веществ, остается неизменной, а в реакциях второй группы окисленность одного или нескольких элементов изменяется. Реакции, в результате которых изменяются степени окисленности элементов, называются окислительно-восстановительными.

Окислительно-восстановительные реакции имеют очень большое значение в биологических системах. Фотосинтез, дыхание, пищеварение – все это цепи окислительно-восстановительных реакций. В технике значение окислительно-восстановительных реакций также очень велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных соединений.

Область химии, которая устанавливает закономерности взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений, носит название электрохимии. Электрохимия занимается в основном необратимыми процессами с участием заряженных частиц, связанными с прохождением через химические системы электрического тока. Особенно велика прикладная роль электрохимии; электрохимические процессы лежат в основе крупнотоннажных производств и очистки многих веществ:

- получение металлов и других простых веществ из природного сырья. Весь производимый промышленностью алюминий получают электролизом расплава боксита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в смеси с криолитом Na_3AlF_6 . Электролизом в расплавах получают щелочные и щелочноземельные металлы (литий, натрий, магний и др.). Водород и кислород получают электролизом воды;
- нанесение металлических покрытий для защиты покрываемого металла от коррозии, для декоративных целей, создания проводящих отражающих, скользящих и других поверхностей с заданными свойствами;
- химические источники тока. К ним относятся гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы;
- защита металлов от коррозии.

Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы тесно связаны со многими разделами химической науки и играют исключительно важную роль в современной жизни, особенно в производственной деятельности человека.

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ в результате перехода электронов от одних атомов к другим.

1.1. Степень окисления

Под **степенью окисления** понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Степень окисления атомов определяют, пользуясь следующими правилами:

1. Степень окисления в простом веществе (например, O_2 , N_2 , Cl_2 , Zn , S и др.) равна нулю.

2. Степень окисления кислорода в соединениях равна -2, за исключением пероксидов (например, $H_2O_2^{-1}$) и фторида кислорода $O^{+2}F_2$.

3. Степень окисления водорода в соединениях равна +1, за исключением гидридов (например, NaH^{-1} , CaH_2^{-1}).

4. Степень окисления фтора в соединениях равна -1.

5. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы, в которой расположен элемент в таблице Менделеева. Исключения составляют: Cu , Au , O , F , Fe , Co , Ni .

6. Отрицательная степень окисления атома элемента равна номеру группы $N - 8$.

7. Степень окисления азота в соединениях может изменяться от +5 до -3.

8. Атомы металлов в соединениях имеют только положительные степени окисления.

9. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

Руководствуясь этими правилами, можно рассчитать степень окисления любого атома. Например:



Характерные степени окисления атомов элементов главных и побочных подгрупп периодической системы приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Характерные степени окисления атомов элементов
главных подгрупп

Степень окисления	Номер группы						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Положительная	+1	+2	+3	+4 +2	+5 +3	+6 +4	+7 +5 +3 +1
Отрицательная	нет	нет	нет	-4	-3	-2	-1

Таблица 2

Характерные степени окисления атомов элементов
побочных подгрупп

Номер подгруппы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<u>Cu</u> ⁺² <u>Cu</u> ⁺¹ <u>Ag</u> ⁺¹ <u>Au</u> ⁺³ <u>Au</u> ⁺¹	<u>Zn</u> ⁺² <u>Cd</u> ⁺² <u>Hg</u> ⁺² <u>Hg</u> ⁺¹	+3	+4	+5	<u>Cr</u> ⁺⁶ <u>Cr</u> ⁺³ <u>Cr</u> ⁺²	<u>Mn</u> ⁺⁷ <u>Mn</u> ⁺⁶ <u>Mn</u> ⁺⁴ <u>Mn</u> ⁺²	<u>Fe</u> ⁺³ <u>Fe</u> ⁺² <u>Fe</u> ⁺⁶ <u>Co</u> ⁺³ <u>Co</u> ⁺² <u>Ni</u> ⁺³ <u>Ni</u> ⁺²

Примечание. Подчеркнуты наиболее устойчивые степени окисления.

1.2. Основные понятия окислительно-восстановительных реакций

В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекают два процесса: окисление и восстановление.

Окисление – это процесс отдачи электронов, приводящий к повышению степени окисления атома.

Восстановление – это процесс присоединения электронов, приводящий к понижению степени окисления атома.

Вещество, которое отдает электроны, называется **восстановителем**, а вещество, принимающее электроны, – **окислителем**.

Важнейшие окислители:

1. Неметаллы, переходящие при ОВР в отрицательно заряженные ионы: F₂, Cl₂, Br₂, I₂, O₂, S и др.

2. Катионы металлов переходящие при ОВР в более низкие степени окисления: Sn^{+4} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ag^{+} , Au^{+3} и др.

3. Соединения, в состав которых входят элементы в высшей степени окисления, переходящие при ОВР в более низкие степени окисления: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 и др.

Важнейшие восстановители:

1. Нейтральные атомы металлов и неметаллов, переходящие при ОВР в состояние с положительными степенями окисления: Na, Mg, Al, C, H₂ и др.

2. Катионы металлов в низших степенях окисления, переходящие при ОВР в более высокие степени окисления: Sn^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+1} и др.

3. Соединения, содержащие атомы неметаллов в отрицательной степени окисления: KI, NaBr, H₂S, HCl, NH₃ и др.

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют **окислительно-восстановительную двойственность**: по отношению к окислителям они являются восстановителями, а по отношению к восстановителям – окислителями. Например: $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3^{+4}$, NaNO_2^{+3} и др.

Процессы перехода электронов в окислительно-восстановительных реакциях выражаются **электронными уравнениями**:

восстановитель $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{+3}$ окисление;

окислитель $\text{Cl}^{+7} + 8\bar{e} = \text{Cl}^{-1}$ восстановление.

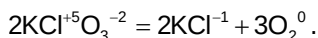
1.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

1) **Реакции межмолекулярного окисления-восстановления** – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в молекулах разных соединений:

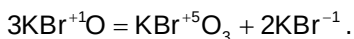


2) **Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления** – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одного и того же соединения:



3) **Реакции диспропорционирования** – это реакции, при которых соединение, содержащее элемент в промежуточной степени

окисления, образует соединения с более высокой и более низкой степенью окисления этого элемента:



1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

В основе составления уравнений ОВР лежит *метод электронного баланса*: количество электронов, отдаваемых восстановителем, равно количеству электронов, принятых окислителем.

Метод электронного баланса складывается из следующих этапов:

а) записывают формулы реагентов и продуктов, находят элементы, которые повышают и понижают свою степень окисления;

б) составляют электронные уравнения, соблюдая законы сохранения числа атомов и заряда;

в) подбирают множители – главные стехиометрические коэффициенты;

г) проставляют найденные стехиометрические коэффициенты в уравнение реакции;

д) уравнивают числа атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления;

е) подсчитывают кислородный баланс: число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

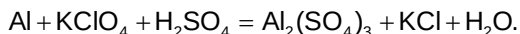
Если в реакции участвуют (как реагенты или продукты) простые вещества молекулярного состава (O_2 , N_2 , Cl_2 и др.), то электронное уравнение составляют по формуле простого вещества.

Для веществ, в которых одновременно окисляются (или восстанавливаются) атомы двух элементов, расчет ведут на одну формульную единицу (молекулу) вещества, т.е. на число атомов элементов в формульной единице.

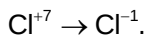
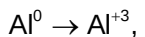
Пример 1. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции.

Решение:

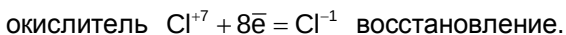
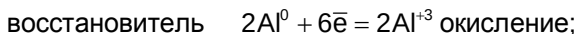
1. Записываем схему реакции:



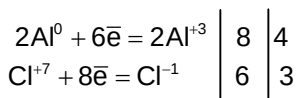
2. Выявляем элементы, которые изменили степень окисления. Для данного уравнения это будут:



3. Составляем электронные уравнения, учитывая внутримолекулярные индексы:



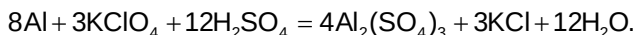
4. Справа от электронных уравнений проводим вертикальную черту и цифры, стоящие перед электронами, переносим накрест, сокращая, если можно:



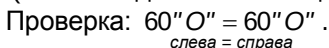
5. Полученные коэффициенты 8 и 3 проставляем в уравнение перед формулами окислителя и восстановителя и их продуктов:



6. Расставляем коэффициенты перед формулами других участников реакции так, чтобы соблюдалось условие материального баланса: число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым. В последнюю очередь ставят коэффициенты перед формулами среды и воды:



7. Проверку правильности составления уравнения проводим подсчетом числа атомов кислорода в левой и правой частях уравнения (их число должно быть одинаковым).



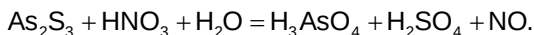
слева = справа

Если в окислительно-восстановительной реакции степени окисления меняют не два, а три элемента, то при нахождении коэффициентов также уравнивают суммарное число электронов, от данных восстановителем и присоединенных окислителем.

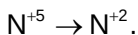
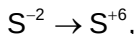
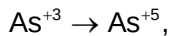
Пример 2. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в ОВР.

Решение:

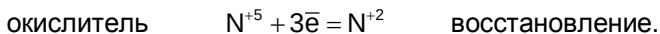
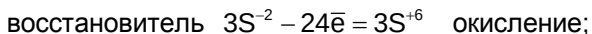
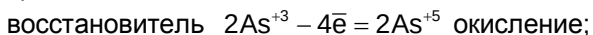
1. Записываем схему реакции:



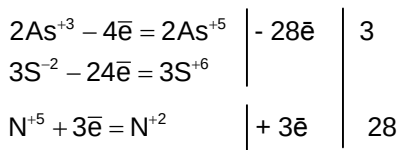
2. Находим элементы, изменившие степень окисления:



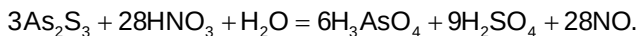
3. Составляем электронные уравнения, учитывая внутримолекулярные индексы:



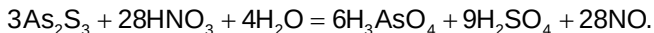
4. Находим коэффициенты, суммируя число отданных электронов:



5. Полученные коэффициенты проставляем в схему реакции перед восстановителем (As_2S_3), окислителем (HNO_3) и продуктами их превращения ($\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NO}$):



6. Находим коэффициент перед молекулами воды по количеству атомов водорода:



7. Проверяем правильность расстановки коэффициентов подсчетом кислородного баланса: число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

Проверка: $88''\text{O}'' = 88''\text{O}''$.
слева = справа

1.5. Порядок составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с выводом продуктов

1. Записать в левую часть уравнения формулы исходных веществ.

2. Пользуясь табл. 1 и 2, определить атомы, которые способны изменять степень окисления.

3. Определить среди исходных веществ:

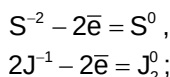
- среду (кислая среда – H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ; щелочная среда – NaOH , KOH , NH_4OH ; нейтральная среда – H_2O);

- окислитель;
- восстановитель.

4. Определить новые степени окисления атомов, пользуясь табл. 1 и 2:

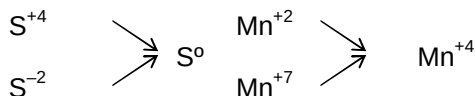
- изменение степени окисления происходит обычно до ближайшей или наиболее устойчивой степени окисления;

- атомы в отрицательной степени окисления обычно повышают ее до нулевой. Например:

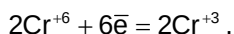


- атомы марганца изменяют степень окисления в зависимости от среды: в кислой среде – до +2 или +7, в щелочной – до +6, в нейтральной – до +4;

- если в реакции меняют степень окисления атомы одного и того же элемента, находящиеся в двух разных степенях окисления, то в ходе реакции они перейдут в одинаковую (промежуточную) степень окисления. Например:



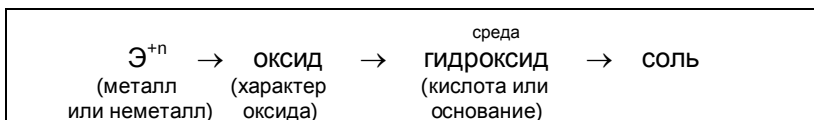
5. Составить электронные уравнения, учитывая внутримолекулярные индексы. Например: если атомы хрома из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ меняют степень окисления с +6 до +3, то следует учесть индекс 2 и составить электронное уравнение для двух атомов хрома:



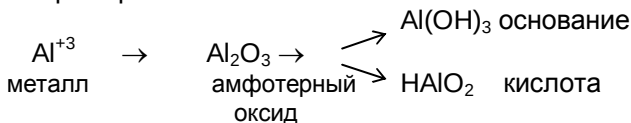
6. Справа от электронных уравнений провести вертикальную черту и цифры, стоящие перед электронами, перенести накрест, сокращая, если можно. Это основные коэффициенты реакции.

7. Вывести формулы продуктов реакции.

7.1. Если новая степень окисления атома элемента положительная, то для вывода формулы продукта необходимо составить следующую цепочку:



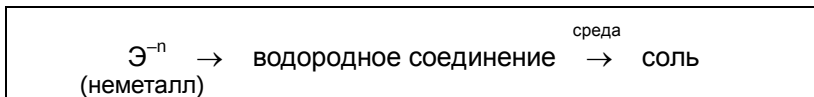
Например:



Вывод формулы соли будет определяться средой. Например:

- в кислой среде $\text{Al(OH)}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- в щелочной среде $\text{HAlO}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{NaAlO}_2$.

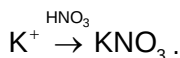
7.2. Если новая степень окисления атома элемента отрицательная, то для вывода формулы продукта необходимо составить следующую цепочку:



Например:



7.3. Для вывода формул остальных продуктов реакции следует объединить оставшиеся ионы исходных веществ друг с другом или ионами среды. Например:



7.4. Если в одной из частей уравнения не хватает атомов водорода, то один из продуктов – вода.

7.5. Иногда при уравнивании возникает необходимость поменять местами формулы среды и воды или вообще исключить их из уравнения реакции.

8. Поставить основные коэффициенты в уравнение реакции перед формулами окислителя, восстановителя и их продуктами.

9. Расставить коэффициенты перед формулами остальных участников реакции так, чтобы выполнялось *условие материального баланса*.

10. Убедиться в правильности подбора коэффициентов уравнения подсчетом *кислородного баланса*.

Пример 3. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций: указать окислитель и восстановитель, написать электронные уравнения процессов окисления и восстановления, вывести формулы продуктов реакции, подобрать коэффициенты.

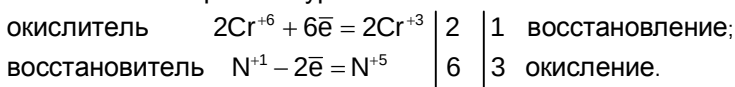


Решение. Элементами, меняющими степень окисления в этой реакции, являются хром и азот. Реакция протекает в кислой среде (H_2SO_4).

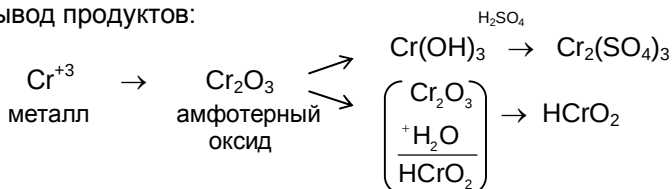
Атомы хрома Cr^{+6} понижают свою степень окисления до Cr^{+3} , поэтому $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является окислителем.

Атомы азота N^{+3} повышают степень окисления до N^{+5} , поэтому NaNO_2 – восстановитель.

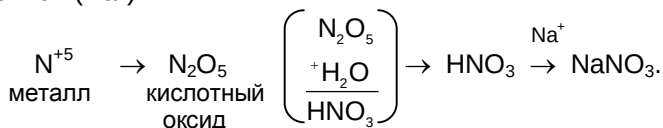
Составим электронные уравнения:



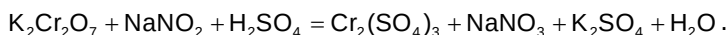
Вывод продуктов:



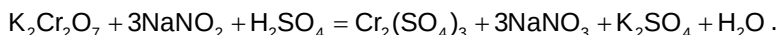
Если атом элемента (N), входящий в состав кислотного остатка (NO_2^-), изменив степень окисления, оказался в составе нового кислотного остатка (NO_3^-), то в формуле продукта сохранится катион (Na^+):



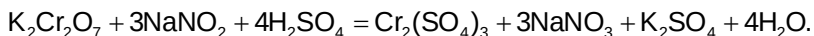
Запишем уравнение со всеми продуктами:



Расставим основные коэффициенты перед окислителем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и его продуктом $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – 1, перед восстановителем NaNO_2 и его продуктом NaNO_3 – 3.

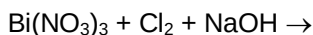


Расставим коэффициенты перед формулами остальных веществ и убедимся в правильности подбора коэффициентов уравнения:



Проверка: $29 "O" = 29 "O"$.

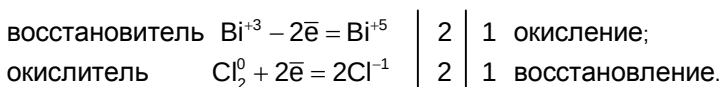
Пример 4. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций: указать окислитель и восстановитель, написать электронные уравнения процессов окисления и восстановления, вывести формулы продуктов реакции, подобрать коэффициенты.



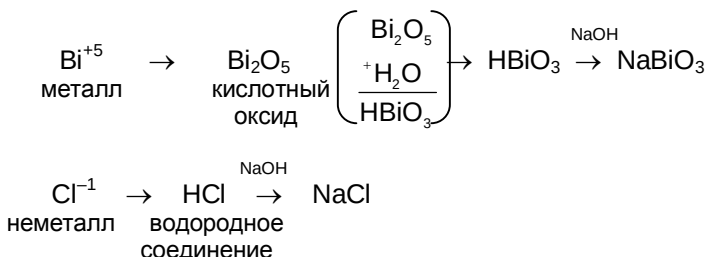
Решение. Элементами, меняющими степень окисления, являются висмут и хлор. Реакция протекает в щелочной среде (NaOH).

Висмут находится в пятой группе периодической таблицы в главной подгруппе: характерными степенями окисления являются +3 и +5. В этой реакции висмут – восстановитель и повышает степень окисления от +3 до +5. Хлор – окислитель и понижает степень окисления от 0 до –1.

Составим электронные уравнения:



Вывод продуктов:



Запишем уравнение со всеми продуктами:



Расставим основные коэффициенты перед формулами окислителя, восстановителя и их продуктов:



Расставим коэффициенты перед формулами остальных веществ, соблюдая условие материального баланса:



Проверка: $15''\text{O}'' = 15''\text{O}''$.

При взаимодействии азотной и серной кислот с металлами продукт восстановления кислот зависит от активности металла и концентрации кислоты (табл. 3).

Таблица 3

Продукты взаимодействия кислот с металлами

Кислота	Концентрация	Активные металлы (Zn, Ca, Mg и др.)	Металлы средней активности (Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn и др.)	Малоактивные металлы (Pb, Hg, Cu, Ag)
HNO_3	Конц. Разб.	N_2O NH_4NO_3	Пассивируются NO	NO_2 NO
H_2SO_4	Конц.	H_2S	SO_2	SO_2

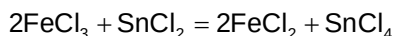
Чем активнее металл и чем более разбавлена кислота, тем глубже идет восстановление азота (прил. 1).

1.6. Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций

Два вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, составляют **окислительно-восстановительную пару**.

Вещество, содержащее атомы элемента с более высокой степенью окисления, называют *окисленной формой (ОФ)*, а с более низкой – *восстановленной формой (ВФ)*.

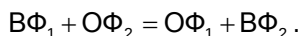
Например, в окислительно-восстановительной реакции



участвуют две окислительно-восстановительные пары:

1 пара: $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$	$\text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3$ – окисленная форма (ОФ_1) $\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2$ – восстановленная форма (ВФ_1)
2 пара: $\text{SnCl}_4/\text{SnCl}_2$	$\text{Sn}^{+4}\text{Cl}_4$ – окисленная форма (ОФ_2) $\text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2$ – восстановленная форма (ВФ_2)

В окислительно-восстановительной реакции восстановленная форма одной пары, отдавая электроны, переходит в окисленную форму, а окисленная форма другой пары, принимая электроны, превращается в восстановленную форму:



Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности окислительно-восстановительной пары является *окислительно-восстановительный (электродный) потенциал* ($\varphi_{\text{ОФ/ВФ}}^0$).

Окислительно-восстановительный потенциал пары зависит от природы окисленной и восстановленной форм, их концентраций, температуры и определяется *уравнением Нернста*:

$$\varphi_{\text{ОФ/ВФ}} = \varphi_{\text{ОФ/ВФ}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ОФ}]}{[\text{ВФ}]}, \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{ОФ/ВФ}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал окислительно-восстановительной пары, В;
 $[\text{ОФ}]$ и $[\text{ВФ}]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм соответственно, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, $F = 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$;

n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

При стандартных условиях уравнение (1) выглядит следующим образом ($T=298 \text{ К}$):

$$\varphi_{\text{ОФ/ВФ}} = \varphi_{\text{ОФ/ВФ}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ОФ}]}{[\text{ВФ}]} . \quad (2)$$

Из двух окислительно-восстановительных пар более сильными окислительными свойствами обладает окислитель пары с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, а более сильными восстановительными свойствами – восстановитель пары с более низким потенциалом. Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно между сильным окислителем и сильным восстановителем.

Для определения возможного направления окислительно-восстановительной реакции находят *электродвижущую силу E*, равную разности потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}} . \quad (3)$$

Реакция принципиально возможна, если электродвижущая сила больше нуля ($E > 0$).

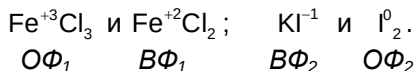
В прил. 1 приведены значения стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар, причем окисленные и восстановительные формы представлены в виде ионов.

Пример 5. Даны две окислительно-восстановительные пары: FeCl_3 , FeCl_2 и KI , I_2 . Их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,54 \text{ В} .$$

Составить уравнение возможной окислительно-восстановительной реакции и рассчитать значение электродвижущей силы.

Решение. Определим в каждой окислительно-восстановительной паре окисленную и восстановленную формы:

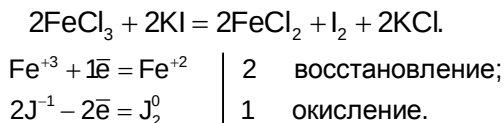


Окислительно-восстановительный потенциал первой пары выше, чем потенциал второй пары: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 > \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$.

Следовательно, более сильным окислителем является FeCl_3 , а более сильным восстановителем – KI .

Реакция протекает самопроизвольно между окислителем FeCl_3 и сильным восстановителем KI и приводит к образованию FeCl_2 и I_2 .

Составим уравнение реакции:



Рассчитаем значение электродвижущей силы по уравнению (3):

$$E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{I}_2^0/2\text{I}^{-1}}^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В.}$$

Так как электродвижущая сила реакции имеет положительную величину, то KI может окислить FeCl_3 .

1.7. Значение окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют большое значение в теории и практике.

Сжигание углеродсодержащего топлива, электролитическое осаждение металлов, процессы в гальванических элементах и аккумуляторах включают окислительно-восстановительные реакции.

Получение металлов (Fe , Cr , Mn , Ni , Co , W , Cu , Ag , Zn и др.), неметаллов (S , Cl_2 , I_2 , O_2 и др.), ценных химических продуктов (щелочей, NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 и др.) основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Производство строительных материалов, сельскохозяйственных удобрений, медикаментов, пластмасс, моющих средств было бы невозможным без ОВР.

Основой важнейших природных процессов – дыхания, обмена веществ, усвоения CO_2 и выделения O_2 растениями – также являются окислительно-восстановительные реакции.

1.8. Задания для самостоятельной работы

Задание 1. Подберите коэффициенты в уравнениях методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, определите тип каждой окислительно-восстановительной реакции.

Вариант 1	$\text{SnSO}_4 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{SO}_2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO} + \text{H}_2\text{S} = \text{HCl} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$
Вариант 2	$\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KClO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{O}_2$ $\text{MnCO}_3 + \text{KClO}_3 = \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{CO}_2$ $\text{CuSO}_4 + \text{HPO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuH} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
Вариант 3	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
Вариант 4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + \text{KOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ $\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al} + \text{NH}_3 = \text{AlN} + \text{H}_2$ $\text{FeS}_2^* + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
Вариант 5	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3$ $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{AgNO}_2 + \text{H}_2 = \text{Ag} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 6	$\text{CuI}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCl} + \text{CrO}_3 = \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$

* В пириите FeS_2 степень окисления железа +2 и серы -1.

Вариант 7	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{SO}_3$ $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}$ $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
Вариант 8	$\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeS} + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 9	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{FeCl}_3 + \text{KI} = \text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl}$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 10	$\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ $\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$
Вариант 11	$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{KBrO} \rightarrow \text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 12	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnSe} + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$
Вариант 13	$\text{I}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + \text{BaI}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuI} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{I}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Вариант 14	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{P} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_3$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{KNO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{C} = \text{FeSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$
Вариант 15	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{ReO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{ReO}_3 + \text{KReO}_4 + \text{KOH}$ $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ $\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{H}_2\text{TeO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBiO}_3 + \text{Se} + \text{H}_2\text{Te}$
Вариант 16	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} = \text{O}_2 + \text{Ag} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 17	$\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ $\text{NaReO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 + \text{NaReO}_4 + \text{NaOH}$ $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBiO}_3 + \text{S} + \text{Cl}_2$
Вариант 18	$\text{NaBiO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{HMnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} = \text{CrCl}_3 + \text{SnCl}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 19	$\text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ $\text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HNO}_3$ $\text{C} + \text{KNO}_3 + \text{S} = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{S}$
Вариант 20	$\text{S} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KBrO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{KBr}$ $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$

Вариант 21	$\text{Co(OH)}_2 + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Co(OH)}_3 + \text{KBr}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + \text{C} = \text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + \text{CO}$ $\text{Na}_2(\text{SO}_3)\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{MnO}_2$ $\text{Fe(CrO}_2)_2 + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cr} + \text{CO}$
Вариант 22	$\text{MnO}_2 + \text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl} = \text{W}_2\text{O}_5 + \text{SnCl}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{PbO}$ $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Re} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Вариант 23	$\text{S} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + \text{Ba(OH)}_2 = \text{BaI}_2 + \text{Ba(IO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KBiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{BiCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg(NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$
Вариант 24	$\text{Hg(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{Hg} + \text{O}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Xe(OH)}_6 + \text{KI} + \text{HCl} = \text{Xe} + \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe(NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuH} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
Вариант 25	$\text{Mn(OH)}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{P} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$ $\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NiS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$
Вариант 26	$\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_3 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ReO}_2 \rightarrow \text{ReO} + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$

Задание 2. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций: указать окислитель и восстановитель, написать электронные уравнения процессов окисления и восстановления, вывести формулы продуктов реакции, подобрать коэффициенты.

Вариант 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{MnCl}_2 + \text{KClO} + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ge} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{Ag} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$	Вариант 6	$\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Pb} + \text{NaOH} \rightarrow$
Вариант 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{NH}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$	Вариант 7	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Co} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$
Вариант 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Cu} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$	Вариант 8	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{MnCl}_2 + \text{KClO} + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$
Вариант 4	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow$	Вариант 9	$\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{SeO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$ $\text{SeO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$ $\text{Fe} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$
Вариант 5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{Sn} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$	Вариант 10	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Sn} + \text{NaOH} \rightarrow$

Вариант 11	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$	Вариант 16	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AuCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$
Вариант 12	$\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{NaNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$	Вариант 17	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{MoO}_2 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{MoO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Ca} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$
Вариант 13	$\text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Mg} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$	Вариант 18	$\text{CrCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{MnO}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{MnSO}_4 + \text{Al} \rightarrow$ $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$
Вариант 14	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$	Вариант 19	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{MnCl}_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{Hg} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow$
Вариант 15	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Zn} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$	Вариант 20	$\text{Na}_3\text{CrO}_3 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$

Вариант 21	$\text{PbO}_2 + \text{KNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AuCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Co} + \text{HNO}_{3(\text{оч. разб.})} \rightarrow \text{N}_2 + \dots$	Вариант 24	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{MnO}_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$
Вариант 22	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{NaOCl} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Zn} \rightarrow$ $\text{Be} + \text{NaOH} \rightarrow$	Вариант 25	$\text{Na}_3\text{CrO}_3 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$
Вариант 23	$\text{BiCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{KMnO}_4 + \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow$ $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 +$	Вариант 26	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{Bi}(\text{OH})_3 \rightarrow$ $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$

Задание 3. Даны две окислительно-восстановительные пары. Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. прил. 1), составьте уравнение возможной реакции в указанной среде. Рассчитайте значение электродвижущей силы реакции.

Вариант	Окислительно-восстановительные пары		Среда
1	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$; Sb	H_2SO_4 ; SO_2	H_2O
2	KNO_3 ; KNO_2	Hg; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	HNO_3
3	Br_2 ; NaBr	Br_2 ; NaBrO_3	NaOH
4	O_2 ; H_2O	CrCl_3 ; CrCl_2	HCl
5	Na_2MnO_4 ; MnSO_4	NaBr; Br_2	H_2SO_4
6	NO_2 ; HNO_3	Cu_2O ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	—

Вариант	Окислительно-восстановительные пары		Среда
7	NaCrO_2 ; Na_2CrO_4	H_2O ; H_2O_2	NaOH
8	KNO_2 ; KNO_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; PbO_2	HNO_3
9	H_2O_2 ; O_2	AuCl_3 ; Au	NaOH
10	AgNO_3 ; Ag	O_2 ; H_2O_2	NH_4OH
11	KCl ; Cl_2	KBrO_3 ; Br_2	KOH
12	Na_2SeO_3 ; Na_2SeO_4	Cl_2 ; NaCl	NaOH
13	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; FeSO_4	HNO_2 ; NO	H_2SO_4
14	I_2 ; HI	H_2S ; H_2SO_4	H_2O
15	NO ; HNO_3	Se ; H_2SeO_3	–
16	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; K_2CrO_4	KCl ; Cl_2	KOH
17	KBiO_3 ; BiCl_3	Cl_2 ; HCl	–
18	Na_2SnO_2 ; Na_2SnO_3	Br_2 ; NaBr	NaOH
19	K_2CrO_4 ; KCrO_2	KCl ; Cl_2	KOH
20	H_3AsO_3 ; H_3AsO_4	KMnO_4 ; MnSO_4	H_2SO_4
21	Cl_2 ; NaCl	Na_2SeO_3 ; Na_2SeO_4	NaOH
22	NO ; HNO_3	Se ; H_2SeO_3	-
23	K_2MnO_4 ; MnSO_4	K_2MnO_4 ; KMnO_4	KOH
24	HNO_2 ; NO	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; FeSO_4	H_2SO_4
25	Br_2 ; NaBr	Br_2 ; NaBrO_3	NaOH
26	MnCl_2 ; MnO_2	KBrO ; KBr	KOH

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2.1. Процессы на границе металл-раствор

Простейшая модель строения металла следующая: в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые прочно связаны подвижными электронами. При погружении металлической пластины в водный раствор соли этого же металла гидратируются и переходят в раствор. В результате этого перехода в кристаллической решетке металла оказывается избыток электронов и пластина приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной пластиной и положительными ионами в растворе возникает электростатическое притяжение, в результате которого раствор у поверхности пластины приобретает положительный заряд (рис. 1). Одновременно развивается противоположный процесс: ионы металла из раствора принимают электроны с поверхности пластины и образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки.

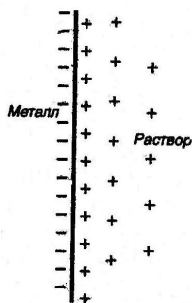


Рис. 1. Двойной электрический слой

Через промежуток времени между металлической пластиной и раствором устанавливается состояние равновесия, при котором скорость перехода ионов из металла в раствор равна скорости разряда ионов из раствора на поверхности металла:



или упрощенно



Таким образом, при контакте металла с раствором его соли поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды – образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов.

2.2. Электродный потенциал. Ряд стандартных электродных потенциалов

Система, состоящая из металлического проводника и раствора электролита, в который погружен проводник, называется **электродом**, а разность потенциалов на границе металл-электролит – **электродным потенциалом** $\left(\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \right)$.

Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

- природы металла;
- концентрации ионов металла в растворе;
- температуры.

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (4)$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$C_{\text{Me}^{n+}}$ – молярная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Если в уравнение (4) подставить значения постоянных R и F, стандартную температуру 298 К и перейти от натурального к десятичному логарифму, получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (5)$$

Из уравнения (4) следует, что стандартный потенциал φ^0 – это потенциал электрода при стандартных условиях: $T=298\text{ K}$; $C_{\text{Me}^{n+}} = 1\text{ моль/л}$.

Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно, поэтому потенциалы металлов выражают по отношению к стандартному водородному электроду (СВЭ). Такой электрод (рис. 2) состоит из платиновой пластины, покрытой слоем высокодисперсной платины. Пластина погружена в раствор H_2SO_4 с концентрацией ионов H^+ , равной единице. Через раствор пропускается газообразный водород под давлением 100 кПа.

СВЭ обозначается следующей схемой: $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{H}^+$.

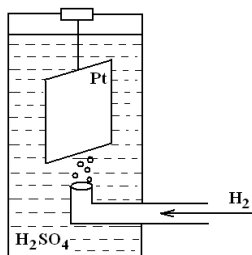


Рис. 2. Стандартный водородный электрод (СВЭ)

Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно его принимают равным нулю:

$$\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0. \quad (6)$$

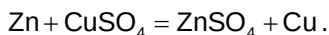
Электродные потенциалы металлов измеряют по отношению к СВЭ:



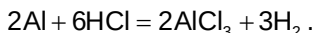
По их значениям металлы располагаются в ряд стандартных электродных потенциалов или электрохимический ряд напряжений (прил. 2).

Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. И наоборот, чем более положителен потенциал электрода, тем большей окислительной способностью обладают его ионы.

Металлы, стоящие в ряду напряжений левее, вытесняют правее стоящие из растворов их солей:



Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из некоторых кислот:



2.3. Гальванический элемент

Процессы, протекающие на границе металл-раствор, лежат в основе работы гальванического элемента (ГЭ) – устройства для превращения химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух металлических пластин, погруженных в растворы солей собственных ионов. Растворы соединяются солевым мостиком – стеклянной трубкой, заполненной электролитом KCl. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов и проводит электрический ток.

Рассмотрим гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из цинковой и медной пластин, погруженных в растворы солей ZnSO_4 (А) и CuSO_4 (Б) соответственно (рис. 3). Растворы соединяются между собой полупроницаемой мембраной или солевым мостиком (В).

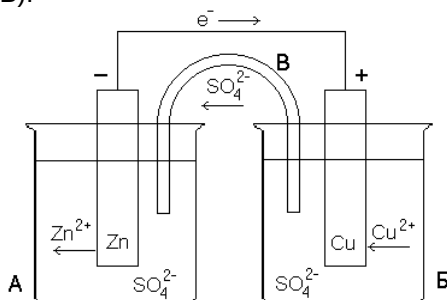
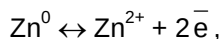


Рис. 3. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Пока цепь разомкнута, на каждой из пластин устанавливается равновесие:



Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении электродов металлическим

проводником, избыточные электроны будут перемещаться с цинкового электрода на медный. В результате перехода электронов равновесие на цинковой пластине сместится вправо и в раствор перейдут новые количества ионов цинка. В то же время равновесие на медной пластине сместится влево и на поверхности пластины произойдет разряд ионов меди.

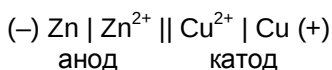
Таким образом, при замыкании цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и осаждение меди на медном электроде.

Движение анионов (SO_4^{2-}) через солевой мостик замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

В гальваническом элементе электрод, на котором идут процессы окисления, называют **анодом**, ему присваивают отрицательный заряд (-).

Электрод, на поверхности которого идут процессы восстановления катионов металла из раствора, называют **катодом** и ему присваивают положительный заряд (+).

Гальванический элемент принято записывать в виде схемы:



Анодный процесс: $\text{A}(-): \text{Zn}^0 - 2\bar{\text{e}} = \text{Zn}^{2+}$

Катодный процесс: $\text{K}(+): \text{Cu}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cu}^0$

Суммарная	
токообразующая	$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$
реакция:	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

Главной характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (ЭДС), равная разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}. \quad (7)$$

Если ЭДС измеряют при стандартных условиях, то ее рассчитывают по стандартным электродным потенциалам. Так, для гальванического элемента Даниэля-Якоби

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Если условия отличны от стандартных, то величины электродных потенциалов рассчитывают по уравнениям Нернста.

Гальванический элемент из двух электродов, изготовленных из одного металла, но погруженных в растворы солей этого металла с различной концентрацией называют концентрационным.

Анодом в таком элементе будет пластина в растворе с меньшей концентрацией (C_1), катодом – пластина в растворе с более высокой концентрацией (C_2).

Электродвижущую силу такого элемента рассчитывают по формуле

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (8)$$

где n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Таким образом, концентрация первого раствора C_1 будет постепенно увеличиваться, а второго раствора C_2 – уменьшаться. Через некоторое время концентрации C_1 и C_2 станут одинаковыми, а ЭДС равной нулю.

Пример 6. Для гальванического элемента $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ составьте уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте ЭДС ГЭ для стандартных условий.

Решение. Табличные значения стандартных электродных потенциалов (см. прил. 2):

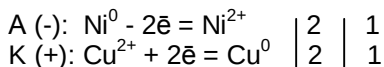
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В}.$$

Потенциал никелевого электрода имеет меньшее значение, чем медного, поэтому он будет анодом, а медный электрод – катодом.

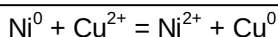
Составим схему ГЭ:



Электродные процессы:



Токообразующая
реакция:

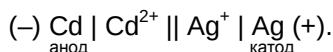


Засчитаем ЭДС гальванического элемента в стандартных условиях по уравнению (7):

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = 0,337 - (-0,250) = 0,587 \text{ В}.$$

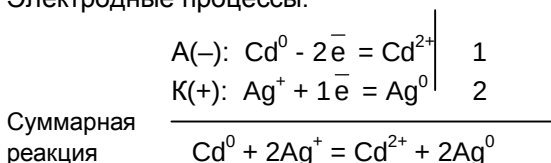
Пример 7. Составьте схему, анодный и катодный процессы и вычислите электродвижущую силу гальванического элемента, образованного серебряной и кадмиевой пластинами, погруженными в растворы с концентрацией ионов $C_{Ag^+}=0,1$ моль/л и $C_{Cd^{2+}}=0,005$ моль/л.

Решение. Составим схему ГЭ:



Кадмиевый электрод имеет меньшее значение потенциала, чем серебряный, поэтому он будет анодом.

Электродные процессы:



Чтобы определить ЭДС гальванического элемента, нужно рассчитать потенциалы электродов при заданных концентрациях ионов по уравнению (5):

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -0,47 \text{ В.}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,74 \text{ В.}$$

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ В.}$$

Пример 8. Рассчитайте ЭДС концентрационного гальванического элемента, если железные пластины погружены в раствор соли хлорида железа (III) с концентрацией ионов Fe^{3+} : $C_1=0,01$ моль/л, $C_2=0,1$ моль/л.

Решение. Электродвижущую силу концентрационного гальванического элемента рассчитывают по уравнению (8).

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{C_2}{C_1} \right) = \frac{0,059}{3} \lg \frac{0,1}{0,01} = \frac{0,059}{3} \cdot 1 = 0,02 \text{ В.}$$

2.4. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Электрод, на котором идет реакция восстановления, подключен к отрицательному полюсу источника тока и называется *катодом*.

Электрод, на котором протекает реакция окисления, подключен к положительному полюсу источника тока и называется *анодом*.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия NaCl (рис. 4).

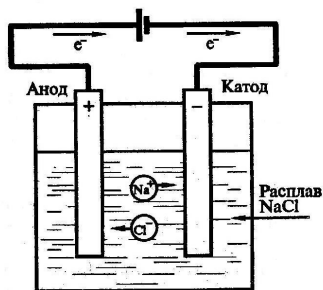


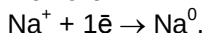
Рис. 4. Электролиз

При плавлении происходит термическая диссоциация соли:



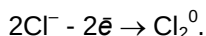
При погружении в расплав двух графитовых электродов, подключенных к источнику постоянного тока, в расплаве соли начнется направленное движение ионов: положительные ионы Na^+ будут перемещаться к катоду, отрицательные ионы Cl^- – к аноду. На электродах будут протекать следующие реакции:

а) на *катоде* ионы Na^+ будут восстанавливаться до нейтральных атомов, присоединяя электроны, поступающие на катод от внешнего источника тока:

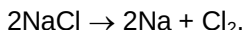


В результате на поверхности катода появится слой металлического натрия;

б) на *аноде* ионы Cl^- будут окисляться до газообразного хлора, отдавая свои электроны во внешнюю цепь:



Общая реакция электрохимического разложения соли NaCl представляет собой сумму двух электродных реакций:



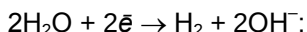
Таким образом, в результате электролиза расплава соли NaCl получают два новых вещества – металлический натрий и газообразный хлор.

В водных растворах, кроме ионов самого электролита, находятся молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде. В этом случае при электролизе возникают конкурирующие реакции, критерием протекания которых служат величины стандартных электродных потенциалов.

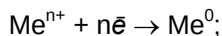
Рассмотрим последовательность протекания катодных и анодных процессов при электролизе растворов.

На *катоде* могут восстанавливаться ионы металлов и молекулы воды. Способность ионов металлов разряжаться на поверхности катода определяется положением металлов в ряду напряжений:

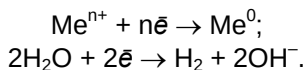
а) ионы металлов с наиболее отрицательными значениями электродных потенциалов (от Li до Al) практически не восстанавливаются на катоде, т.к. идет процесс выделения водорода из молекул воды:



б) ионы металлов с наиболее положительными значениями стандартных потенциалов (от Ni до Au) восстанавливаются на катоде до нейтральных атомов:



в) ионы металлов, которые занимают в ряду напряжений среднее положение (от Mn до Co), восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды:

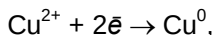


Анодные процессы зависят от природы электролита и материала, из которого сделан анод.

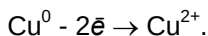
В зависимости от природы анода различают *растворимые* (активные) и *нерастворимые* (инертные) аноды.

В случае электролиза с растворимым анодом происходит окисление анода с образованием соответствующих ионов металла. Анод изготовлен из того металла, ионы которого присутствуют в растворе.

Например, если проводить электролиз раствора сульфата меди (II) с медными электродами, то на катоде будет идти восстановление ионов Cu^{2+} из раствора:

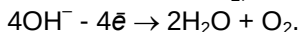
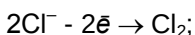


а анод будет окисляться, посылая ионы Cu^{2+} в раствор:

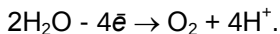


В результате происходит перенос ионов Cu^{2+} с анода на катод. Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов.

Если анод изготовлен из инертного материала (графита, угля, платины и др.), то на его поверхности происходит окисление либо кислотных остатков, либо молекул воды. При электролизе водных растворов солей бескислородных кислот, а также растворов щелочей на аноде происходит окисление кислотных остатков (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , OH^-):



При электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот и HF анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- и др.) не окисляются, а на аноде происходит окисление молекул воды с образованием кислорода:



2.5. Законы электролиза

Процессы электролиза подчиняются законам Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, а также массы веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшему через расплав или раствор электролита.

Второй закон Фарадея: при пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных

электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Для расчетов используют объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = \frac{M_3 \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (9)$$

где m – масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, или масса вещества, выделившегося на электроде, г;

M_3 – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

F – число Фарадея, Кл/моль.

Молярная масса эквивалента вещества рассчитывается по формуле

$$M_3 = \frac{M}{n}, \quad (10)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Для расчета объемов газообразных продуктов электролиза в законе Фарадея молярная масса эквивалентов вещества M_3 заменяется на молярный объем эквивалента газа при нормальных условиях V_3 , который рассчитывается по формуле

$$V_3 = \frac{V_m}{n}, \quad (11)$$

где $V_m = 22,4$ – это объем, который занимает 1 моль любого газа при нормальных условиях, л;

n – число e , отданных или принятых 1 моль газа.

При проведении электролиза в реальных условиях вследствие побочных процессов масса вещества, выделившегося на электроде, оказывается меньше массы, рассчитанной по закону Фарадея.

Отношение массы вещества, полученной при электролизе $m_{\text{практ}}$ к массе вещества, рассчитанной по закону Фарадея $m_{\text{теор}}$, выраженное в процентах, называется *выходом по току* B_T :

$$B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%. \quad (12)$$

2.6. Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях промышленности. Например, в металлургии:

а) электролизом растворов солей получают Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mn и другие металлы;

б) электролизом расплавов соединений получают Al, Mg, Na, Li, Be, Ca, а также сплавы некоторых металлов;

в) электролиз используют для рафинирования (очистки) металлов: Cu, Ag, Au, Pb, Sn и других.

В химической промышленности электролизом раствора NaCl получают хлор, водород и щелочь, из расплава смеси HF и NaF получают фтор, из воды – кислород и водород, электролизом получают многие окислители.

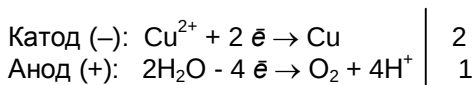
Электролиз применяют для нанесения металлических покрытий на изделия.

Пример 9. Составьте электронные уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе раствора CuSO_4 . Определите массу меди и объем газа, выделившихся на электродах при прохождении тока силой 5 А в течение 2 ч.

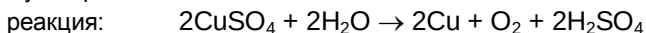
Решение. В водном растворе CuSO_4 диссоциирует по схеме



При электролизе раствора соли CuSO_4 на катоде будут восстанавливаться ионы Cu^{2+} , а на аноде – окисляться молекулы воды.



Суммарная



Молекулы H_2SO_4 образуются в результате побочной реакции между ионами H^+ и кислотными остатками SO_4^{2-} , которые накапливаются у поверхности анода.

Рассчитаем массу меди, выделившейся на катоде, по уравнениям (9) и (10):

$$m_{(\text{Cu})} = \frac{63,54 \cdot \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 11,85 \text{ г.}$$

Объем кислорода, выделившегося на аноде:

$$V_{(O_2)} = \frac{\frac{22,4}{4} \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 2,09 \text{ л.}$$

Ответ: $m_{(Cr)}=11,85 \text{ г; } V_{(O_2)} = 2,09 \text{ л.}$

Пример 10. Определите массу цинка, который выделится на катоде при электролизе сульфата цинка в течение 1 ч при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 58%. Составьте схему электродных процессов.

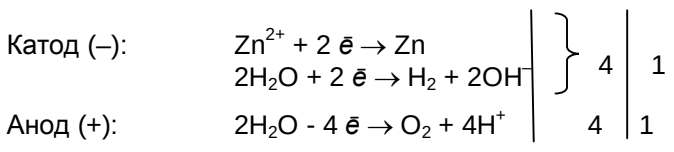
Решение. Согласно закону Фарадея масса выделившегося цинка

$$m_{(Zn)} = \frac{\frac{65,38}{2} \cdot 26,8 \cdot 3600}{96500} = 32,69 \text{ г.}$$

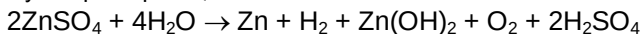
С учетом выхода по току (уравнение (12)) практически выделившаяся масса цинка:

$$m_{(Zn)} = \frac{32,69 \cdot 58}{100} = 18,96 \text{ г.}$$

Схема электролиза раствора $ZnSO_4$:



Суммарная реакция:



Низкий выход по току цинка объясняется тем, что одновременно с цинком на катоде восстанавливаются молекулы воды и часть электричества расходуется на этот процесс.

Ответ: 18,96 г.

2.7. Коррозия металлов

Металлы и сплавы металлов являются наиболее важными конструкционными материалами.

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды.

Классификация коррозионных процессов:

1) По условиям протекания коррозионного процесса различают следующие виды коррозии:

- атмосферная в атмосфере воздуха или любого влажного газа;
- газовая, протекающая при высоких температурах без конденсации влаги на поверхности металла;
- в неэлектролитах (агрессивных органических жидкостях, нефти, нефтепродуктах);
- в электролитах (в водных растворах солей, кислот, щелочей);
- морская;
- почвенная;
- под действием блуждающих токов;
- биохимическая, связанная с действием микроорганизмов.

2) По характеру разрушения металла различают следующие формы коррозии (рис. 5):

- равномерная (сплошная) – охватывает всю поверхность металлического изделия;
- местная – наблюдается на отдельных участках изделия в виде пятен, язв, питтингов;
- межкристаллитная – характеризуется разрушением металла по границам зерен;
- внутрикристаллитная – разрушение металла по зернам под действием внешних механических нагрузок или внутренних напряжений;
- избирательная – разрушается один из компонентов сплава.

3) По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия – это разрушение металла в результате химического взаимодействия с окружающей средой. Она характерна для сред, не проводящих электрический ток.

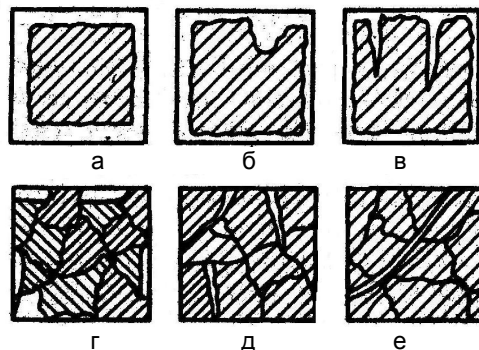


Рис. 5. Формы коррозии:

а – равномерная; б – местная (пятнами); в – местная (питтинговая);
г – избирательная; д – межкристаллитная;
е – внутрикристаллитная

По условиям протекания коррозионного процесса различают:

а) *газовую коррозию* – взаимодействие металла при высоких температурах с активными газообразными средами O_2 , H_2S , SO_2 , галогены и др. Например, химическую коррозию в атмосфере кислорода можно расписать в общем виде:



В результате на поверхности металла образуется твердая оксидная пленка. Поэтому дальнейшее окисление металла будет зависеть от характера оксидной пленки;

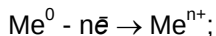
б) *коррозию в неэлектролитах* – в агрессивных органических жидкостях, содержащих соединения серы, таких как нефть, нефтепродукты. Химическая коррозия встречается сравнительно редко и скорость ее невелика.

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла под действием окружающей среды в результате возникновения гальванических пар.

Множество микрогальванических пар возникает при контакте различных металлов в среде любого электролита, при наличии примесей в металле, при контакте металла с раствором электролита с различной концентрацией в разных точках раствора, при неоднородных механических напряжениях металла.

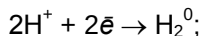
При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем окружающей среды включает два взаимосвязанных процесса:

а) анодное окисление более активного металла:

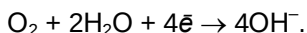


б) катодное восстановление окислителя окружающей среды:

- в кислой среде на поверхности катода будут восстанавливаться ионы H^+ и выделяться водород (водородная деполяризация):



- в нейтральной и щелочной средах на поверхности катода будет восстанавливаться молекулярный кислород с образованием гидроксид-ионов (кислородная деполяризация):



Кроме анодных и катодных реакций, при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле с анодных участков на катодные и движение ионов в электролите (рис. 6). Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO_2 , SO_2 , O_2 и другие газы.

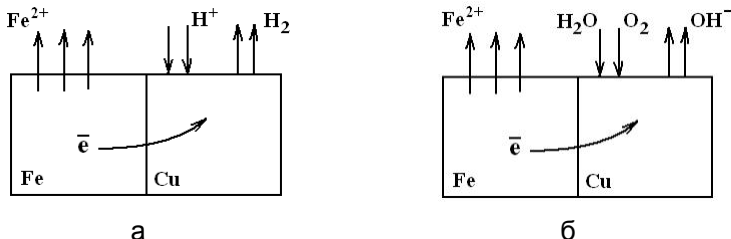


Рис. 6. Схема коррозии гальванопары Fe|Cu:

а – в кислой среде; б – в атмосфере влажного воздуха

2.8. Способы защиты металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии используют различные методы:

- 1) защитные покрытия (металлические и неметаллические);
- 2) электрохимическую защиту;
- 3) легирование металлов;
- 4) изменение свойств коррозионной среды.

Защитные покрытия искусственно создаются на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии. Защитные покрытия могут быть как металлические, так и неметаллические. Материалами для металлических покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, алюминий, никель, олово, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные. К анодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых имеют более отрицательный потенциал, чем защищаемый основной металл. Примерами анодного покрытия на стали могут служить Zn, Cr на стали. При повреждении анодного покрытия в коррозионной среде возникает гальванопара, в которой катодом будет основной металл, а анодом – металлическое покрытие. При этом покрытие окисляется (рис. 7, а), а на основном металле будет выделяться водород (в случае коррозии в кислой среде) или поглощаться кислород (в случае коррозии в атмосфере влажного воздуха). Таким образом, анодное покрытие в случае его нарушения продолжает выполнять защитную роль по отношению к основному металлу.

К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий на стали будут Sn, Cu, Ag. При повреждении покрытия возникает гальванопара, в которой более активный металл служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором происходит восстановление окислителя среды, выделяется водород или поглощается кислород. Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии повреждений покрытия (рис. 7, б).

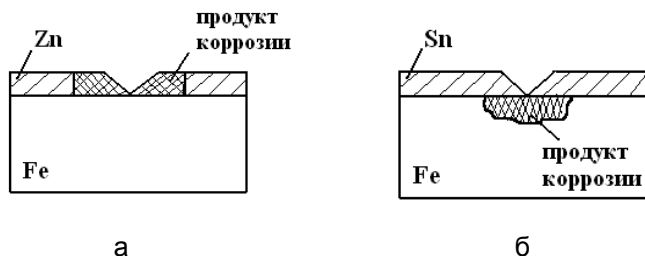


Рис. 7. Схема коррозии железа в случае анодного (а) и катодного (б) покрытий

Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация.

Неметаллические защитные покрытия могут быть как органическими, так и неорганическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения фосфора и др. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

К электрохимическим методам защиты от коррозии относятся катодная и протекторная защиты. Эти методы защиты основаны на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Катодная защита заключается в том, что защищаемое изделие соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а положительный полюс – с металлическим ломом, который будет окисляться и тем самым защищать основной металл. Протекторная защита осуществляется путем присоединения к защищаемому изделию протектора – более активного металла или сплава, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. Электрохимические методы защиты применяют при эксплуатации подземных трубопроводов, кабелей, свай, корпусов судов, подводных лодок, портовых кранов и т.п.

Легирование – эффективный метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.

Изменение свойств окружающей среды с целью снижения ее агрессивности заключается в уменьшении концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, кислород удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и др.). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы – вещества, при добавлении которых в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов. К анодным замедлителям относятся нитрит натрия NaNO_2 , дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пероксид водорода H_2O_2 . К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержа-

щие азот, серу и кислород, например диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$, пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его производные.

2.9. Химические источники тока

Все источники электрической энергии, основанные на электрохимических процессах, можно разделить на следующие типы:

- элементы;
- аккумуляторы;
- топливные элементы.

Элементами называются устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов (окислителя и восстановителя) в электрическую. Эти источники являются необратимыми, т.е. одноразового действия. Реагенты, входящие в состав источника, расходуются в процессе его работы, и действие источника прекращается после расхода реагентов. Широкое распространение (радиоаппаратура и электронные устройства, карманные фонарики и др.) получили марганцево-цинковые элементы, в которых анодом служит цинковый электрод, катодом – электрод из смеси диоксида марганца с графитом, токоотводом – графит (рис. 8).

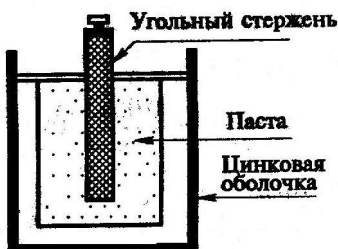
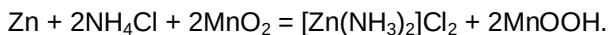


Рис. 8. Марганцево-цинковый элемент

Электролитом является паста из раствора хлорида аммония с добавкой муки или крахмала в качестве загустителя. Схематически элемент изображается следующим образом:



Токообразующая реакция элемента имеет вид:



Марганцево-цинковые элементы относительно дешевы, но имеют невысокие эксплуатационные характеристики. Электродвижущая сила элемента составляет 1,5–1,8 В.

Аккумуляторы – это устройства, в которых электрическая энергия внешнего источника тока превращается в химическую энергию и накапливается, а химическая – снова превращается в электрическую. Процесс накопления химической энергии называется *зарядом* аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую – *разрядом*. При заряде аккумулятор работает как электролизер, при разряде – как гальванический элемент. Процессы заряда-разряда в аккумуляторах осуществляются многократно.

Одним из наиболее распространенных является *свинцовый (или кислотный) аккумулятор*, в котором электролитом является 25–30%-й раствор серной кислоты (рис. 9).

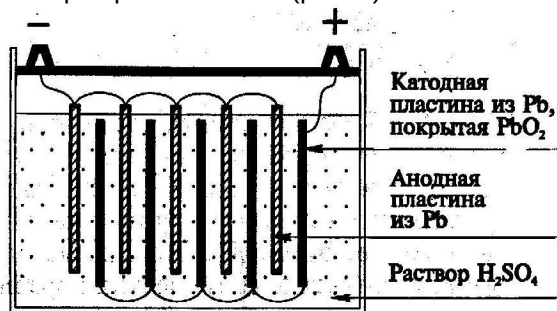
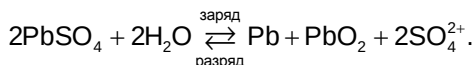


Рис. 9. Свинцовый аккумулятор

Аккумулятор состоит из двух перфорированных свинцовых пластин, отверстия в которых заполнены пастой из PbO . Пластины собирают в батареи и погружают в электролит H_2SO_4 . В результате взаимодействия PbO с H_2SO_4 на поверхности пластин образуется тонкий слой сульфата свинца PbSO_4 . При зарядке сульфат свинца на одном электроде превращается в губчатый свинец, а на другом – в диоксид свинца, при этом концентрация и плотность H_2SO_4 в электролите повышается. При разрядке аккумулятора процессы идут в обратном направлении. Схематическое изображение свинцового кислотного аккумулятора имеет вид:



Токообразующая реакция:



Электродвижущая сила аккумулятора составляет 2,1 В. Свинцовые аккумуляторы находят широкое применение на транспортных средствах в качестве стартерных аккумуляторов. Срок службы аккумулятора до 5 лет.

Топливные элементы преобразуют химическую энергию окислительно-восстановительных реакций горения топлива в электрическую энергию. В качестве окисляющихся веществ можно применять обычное топливо – уголь, кокс, природные и искусственные горючие газы, в качестве окислителя – кислород или воздух. Наиболее энергетически выгодный вид топлива – водород (рис. 10).

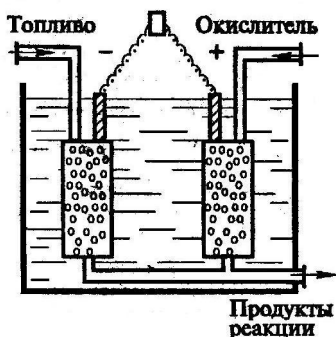
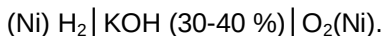
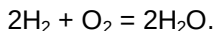


Рис. 10. Топливный элемент

Водородно-кислородные топливные элементы обычно готовят с применением мелкопористых никелевых или угольных электродов, погруженных в 30-40%-й раствор КОН. Схематическое изображение водородно-кислородного топливного элемента имеет вид:



Суммарная реакция:



Электродвижущая сила водородно-кислородного топливного элемента составляет 1,0–1,5 В. Наиболее разработаны водородно-кислородные энергоустановки, которые нашли применение на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой – продуктом реакции.

Пример 11. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Приведите схемы электрохимической коррозии этой пары металлов в кислой среде (HCl) и атмосфере влажного воздуха.

Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов (см. прил. 2), хром более активный металл и в образующейся гальванической паре будет анодом, а медь – катодом.

Хром будет окисляться, а на поверхности меди в кислой среде будет выделяться водород, в атмосферной среде – гидроксид-ионы.

Схема коррозии в среде HCl:

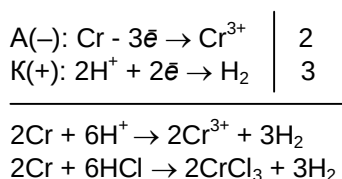
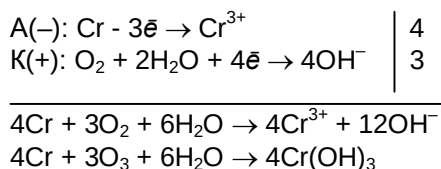


Схема коррозии в атмосфере влажного воздуха:



Ионы Cr^{3+} , образующиеся в результате коррозии хрома, в кислой среде образуют с ионами Cl^- хлорид хрома CrCl_3 , в атмосфере – гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

2.10. Задания для самостоятельной работы

Задание 1. Для данного гальванического элемента:

- 1) определите анод и катод;
- 2) напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде, и токообразующей реакции;
- 3) рассчитайте электродвижущую силу гальванического элемента для стандартных условий.

Вариант	Гальванический элемент	Вариант	Гальванический элемент
1	$\text{Hg} \text{Hg}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	14	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Ag}^+ \text{Ag}$
2	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	15	$\text{Bi} \text{Bi}^{3+} \text{Hg}^{2+} \text{Hg}$
3	$\text{Co} \text{Co}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Al}$	16	$\text{Cr} \text{Cr}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$
4	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	17	$\text{Mn} \text{Mn}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$
5	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	18	$\text{Cd} \text{Cd}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}$
6	$\text{Cd} \text{Cd}^{2+} \text{Ag}^+ \text{Ag}$	19	$\text{Mg} \text{Mg}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$
7	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	20	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Al}$
8	$\text{Mn} \text{Mn}^{2+} \text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	21	$\text{Ti} \text{Ti}^{2+} \text{Cu}^+ \text{Cu}$
9	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	22	$\text{Li} \text{Li}^+ \text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$
10	$\text{Pb} \text{Pb}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Al}$	23	$\text{Au} \text{Au}^{3+} \text{Cd}^{2+} \text{Cd}$
11	$\text{Co} \text{Co}^{2+} \text{Au}^{3+} \text{Au}$	24	$\text{Hg} \text{Hg}^{2+} \text{Bi}^{3+} \text{Bi}$
12	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Cu}^+ \text{Cu}$	25	$\text{Mg} \text{Mg}^{2+} \text{Cu}^+ \text{Cu}$
13	$\text{Ti} \text{Ti}^{2+} \text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	26	$\text{Pt} \text{Pt}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Al}$

Задание 2. Рассчитайте электродвижущую силу концентрационного гальванического элемента, образованного пластинами из металла А, погруженными в растворы солей этого металла с разной молярной концентрацией C_1 и C_2 .

Вариант	Металл А	Раствор соли	Молярная концентрация, моль/л	
			C_1	C_2
1	Mg	MgCl ₂	1,50	0,04
2	Cr	CrCl ₃	0,60	0,02
3	Zn	ZnSO ₄	0,70	0,01
4	Fe	FeSO ₄	0,80	0,03
5	Sn	SnCl ₂	0,75	0,15
6	Bi	Bi(NO ₃) ₃	1,50	0,07
7	Cd	CdSO ₄	0,90	0,10
8	Pt	PtCl ₂	0,30	0,03
9	Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,85	0,35
10	Cu	CuSO ₄	0,98	0,40
11	Ag	AgNO ₃	2,00	0,02
12	Au	AuCl ₃	0,40	0,04
13	Ti	Ti(NO ₃) ₂	0,50	0,05
14	Zn	ZnCl ₂	0,90	0,07
15	Mn	MnSO ₄	0,85	0,06
16	Bi	BiCl ₃	0,80	0,06
17	Co	Co(NO ₃) ₂	0,10	0,01
18	Ni	NiCl ₂	0,55	0,02
19	Hg	Hg(NO ₃) ₂	0,76	0,08
20	Fe	FeCl ₂	0,90	0,02
21	Co	CoCl ₂	0,01	0,10
22	Ni	NiCl ₂	0,01	0,36
23	Ag	AgNO ₃	0,15	1,50
24	Cu	CuCl ₂	0,14	0,96
25	Pt	Pt(NO ₃) ₂	0,07	0,97
26	Au	AuCl ₃	0,10	1,00

Задание 3. Для гальванического элемента, образованного пластинами из металлов А и В, погруженных в растворы их солей с концентрацией ионов металлов A^{n+} и B^{m+} :

- 1) составьте схему гальванического элемента;
- 2) напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции;
- 3) рассчитайте электродвижущую силу гальванического элемента.

Вариант	Металлы		Концентрация ионов, моль/л	
	A	B	A^{n+}	B^{m+}
1	Zn	Ag	0,01	0,05
2	Co	Pt	0,10	0,02
3	Ni	Cu	0,04	0,01
4	Fe	Cr	0,04	1,00
5	Cu	Zn	0,10	0,05
6	Ti	Co	0,02	0,10
7	Ni	Al	0,05	0,01
8	Ag	Cu	0,10	0,03
9	Bi	Ti	1,00	0,05
10	Co	Au	0,05	0,01
11	Mg	Cu	0,10	0,06
12	Cd	Ag	0,80	0,01
13	Sn	Pt	0,01	0,06
14	Pb	Al	0,20	0,01
15	Mn	Fe	0,01	0,40
16	Ag	Mg	0,70	0,01
17	Bi	Ti	1,00	0,02
18	Hg	Au	0,01	0,80
19	Cu	Cd	0,10	0,02

Окончание таблицы

Вариант	Металлы		Концентрация ионов, моль/л	
	A	B	A^{n+}	B^{m+}
20	Ni	Pt	0,03	0,70
21	Ti	Co	0,01	0,5
22	Sn	Ag	0,06	0,01
23	Pb	Al	0,02	0,001
24	Ti	Bi	0,5	0,01
25	Sb	Ag	0,001	0,4
26	Al	Pb	0,01	0,3

Задание 4. Составьте уравнения электродных процессов (анод инертный) и молекулярное уравнение реакции, проходящей при электролизе:

а) расплава вещества А;

б) раствора вещества В.

Вычислите массу металла, выделившегося на катоде при электролизе вещества В, если электролиз проводили при силе тока I в течение времени τ . Выход металла по току B_T составил ... %.

Вариант	Расплав вещества А	Раствор вещества В	Сила тока, А	Время	B_T , %
1	CaCl_2	CuSO_4	10,0	2,5 ч	98
2	NaOH	AgNO_3	0,6	30 мин	99
3	CuCl_2	NiSO_4	15,0	2 ч	90
4	Al_2O_3	SnCl_2	2,5	45 мин	95
5	KI	CdSO_4	6,0	1 ч	74
6	NaCl	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	5,0	5 ч	70
7	MgO	ZnSO_4	10,0	1 ч	75
8	LiCl	MnSO_4	2,0	50 мин	60
9	AlCl_3	ZnCl_2	5,0	1,5 ч	70

Окончание таблицы

Вариант	Расплав вещества А	Раствор вещества В	Сила тока, А	Время	η , %
10	KOH	CoSO_4	5,0	5 ч	68
11	CaO	CdCl_2	3,5	50 мин	70
12	Au_2O_3	FeSO_4	1,5	3 ч	65
13	KCl	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	35,0	2,5 ч	90
14	Cr_2O_3	CrCl_3	1,5	20 мин	75
15	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	SnSO_4	25,0	30 мин	85
16	NaF	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	2,2	15 ч	96
17	MgCl_2	HgSO_4	2,5	30 мин	95
18	CoO	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	3,0	10 ч	70
19	CaBr_2	PtSO_4	1,0	3 ч	98
20	CrCl_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	6,5	18 ч	88
21	AlBr_3	FeCl_3	8,0	18 мин	72
22	AlI_3	CdSO_4	6,5	10 ч	64
23	AlF_3	FeCl_3	7,3	10 мин	68
24	NaI	ZnSO_4	2,9	4 ч	75
25	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	HgCl_2	5,0	3 мин	96
26	KBr	MnSO_4	5,5	16 мин	67

Задание 5. Составьте уравнения электродных процессов и молекулярное уравнение реакции, протекающей при электрохимической коррозии гальванопары:

- а) в кислой среде;
- б) в атмосфере влажного воздуха.

Вариант	Гальванопара	Вариант	Гальванопара
1	Pb – Sn	14	Zn – Cu
2	Sn – Cu	15	Cd – Pb
3	Fe – Co	16	Fe – Sn
4	Fe – Ni	17	Cu – Co
5	Sn – Cd	18	Zn – Cd
6	Cd – Cu	19	Sn – Ag
7	Zn – Ag	20	Fe – Cd
8	Fe – Cu	21	Ni – Au
9	Mg – Ni	22	Fe – Cr
10	Fe – Pb	23	Pt – Fe
11	Hg – Al	24	Pb – Ti
12	Cu – Mn	25	Sn – Co
13	Bi – Ag	26	Ni – Cd

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2007.
2. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. – СПб.: Лань, 2008.
3. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2007.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. Высш. шк., 2008.
5. Коровин Н.В. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 2008.
6. Ардашникова Е.И. Сборник задач по неорганической химии: учеб. пособие. – М.: Академия, 2010.
7. Волков А.И. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005.
8. Оганесян Э.Т. Химия: краткий словарь. – Ростов н/Д.: Феникс, 2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар в водном растворе

ОФ	ВФ	φ^0 , В	Среда	ОФ	ВФ	φ^0 , В	Среда
АЗОТ N				ОЛОВО Sn			
N ₂	NH ₃	-0,141	н	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,15	к
HNO ₂	NO	1,004	к	SnO ₃ ²⁻	SnO ₂ ²⁻	-0,96	щ
NO ₃ ⁻	NO ₂	0,779	к	РТУТЬ Hg			
NO ₃ ⁻	HNO ₂	0,93	к	Hg ₂ ²⁺	Hg	0,79	к
NO ₃ ⁻	NO	0,995	к	СВИНЕЦ Pb			
БРОМ Br				PbO ₂	Pb ²⁺	1,455	к
Br ₂	2Br ⁻	1,065	-	Селен Se			
2BrO ₃ ⁻	Br ₂	0,517	щ	H ₂ SeO ₃ (SeO ₂)	Se	0,741	к
ВИСМУТ Bi				SeO ₄ ²⁻	H ₂ SeO ₃	1,15	к
BiO ₃ ⁻	Bi ₃ ⁺	1,808	щ	SeO ₄ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	-0,001	щ
ЖЕЛЕЗО Fe				СЕРА S			
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77	-	S	H ₂ S	0,144	к
ЗОЛОТО Au				S	S ²⁻	-0,444	к
Au(OH) ₃	Au	0,535	щ	H ₂ SO ₃ (SO ₂)	H ₂ S	0,349	к
ЙОД I				H ₂ SO ₃ (SO ₂)	S	0,450	к
I ₂	2I ⁻	0,535	-	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	0,302	к
2 IO ₃ ⁻	I ₂	1,19	к	SO ₄ ²⁻	SO ₂ , H ₂ SO ₃	0,161	к
КИСЛОРОД O ₂				SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	-0,932	щ
H ₂ O ₂	H ₂ O	0,878	щ	СЕРЕБРО Ag			
O ₂	H ₂ O	1,229	к	Ag ⁺	Ag	0,799	к

ОФ	ВФ	φ^0 , В	Среда	ОФ	ВФ	φ^0 , В	Среда
O ₂	H ₂ O, OH ⁻	0,401	щ	СУРЬМА Sb			
O ₂	H ₂ O ₂	0,694	к	Sb ³⁺	Sb	0,240	-
O ₂	H ₂ O ₂	-0.076	щ	ТЕЛЛУР Te			
МАРГАНЕЦ Mn				H ₂ TeO ₄	TeO ₂	1/249	к
MnO ₄ ²⁻	Mn ²⁺	1,775	к	ХЛОР Cl			
MnO ₄ ²⁻	MnO ₂	0,652	щ	Cl ₂	2Cl ⁻	1,36	-
MnO ₄ ²⁻	Mn(OH) ₂	0,3045	щ	ClO ⁻	Cl ⁻	0,92	щ
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51	к	ХРОМ Cr			
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,174	н	Cr ³⁺	Cr ²⁺	-0,409	к
MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻	0,558	щ	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,333	к
МЕДЬ Cu				CrO ₄ ²⁻	Cr(OH) ₃	-0,125	н
Cu ²⁺	Cu ⁺	0,158	-	CrO ₄ ²⁻	CrO ₂ ⁻ CrO ₃	-0,165	щ
МЫШЬЯК As				ЦИНК Zn			
H ₃ AsO ₄	H ₃ AsO ₃ (As ₂ O ₃)	0,586	к	Zn ²⁺	Zn	-0,76	к

Примечание: ОФ – окислительная пара (окислитель);
 ВФ – восстановленная форма (восстановитель);
 φ^0 – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары;
 к – кислая среда;
 н – нейтральная среда;
 щ – щелочная среда;
 (-) – потенциал не зависит от среды.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	Co^{2+}/Co	-0,277
K^+/K	-2,924	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Cs^+/Cs	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ba^{2+}/Ba	-2,906	Pb^{2+}/Pb	-0,126
Ca^{2+}/Ca	-2,866	Fe^{3+}/Fe	-0,036
Na^+/Na	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	+0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,363	Sb^{3+}/Sb	+0,200
Al^{3+}/Al	-1,662	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	-1,628	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Zr^{4+}/Zr	-1,530	Cu^+/Cu	+0,521
V^{2+}/V	-1,186	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,790
Mn^{2+}/Mn	-1,180	Ag^+/Ag	+0,799
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Hg^{2+}/Hg	+0,854
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt^{2+}/Pt	+1,200
Cr^{3+}/Cr	-0,740	Au^{3+}/Au	+1,498
Fe^{2+}/Fe	-0,440	Au^+/Au	+1,691

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	4
1.1. Степень окисления.....	4
1.2. Основные понятия окислительно-восстановительных реакций	5
1.3. Типы окислительно-восстановительных реакций	6
1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	7
1.5. Порядок составления уравнений окислительно- восстановительных реакций с выводом продуктов	9
1.6. Определение направления протекания окислительно- восстановительных реакций	14
1.7. Значение окислительно-восстановительных реакций	17
1.8. Задания для самостоятельной работы	18
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	26
2.1. Процессы на границе металл-раствор	26
2.2. Электродный потенциал. Ряд стандартных электродных потенциалов	27
2.3. Гальванический элемент	29
2.4. Электролиз	33
2.5. Законы электролиза	35
2.6. Применение электролиза	37
2.7. Коррозия металлов	39
2.8. Способы защиты металлов от коррозии	41
2.9. Химические источники тока	44
2.10. Задания для самостоятельной работы	48
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	54
ПРИЛОЖЕНИЯ	55

Учебное издание

Людмила Григорьевна КОЛЯДА
Эльвира Ринатовна МУЛЛИНА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Редактор Н.П. Боярова
Оператор компьютерной верстки Е.А. Назарова

Подписано в печать 1.06.2015. Рег. №69-15. Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1.
Плоская печать. Усл.печ.л. 3,75. Тираж 200 экз. Заказ 421.



Издательский центр ФГБОУ ВПО «МГТУ»
455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38
Полиграфический участок ФГБОУ ВПО «МГТУ»