

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет агротехнологій

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

ХІМІЯ

Модуль III

методичні рекомендації щодо організації самостійної роботи та перевірки знань здобувачів вищої освіти ступеня «бакалавр» спеціальностей 208 «Агроінженерія», 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка»

Миколаїв

2018

УДК 54

X46

Друкується за рішенням науково-методичної комісії факультету агротехнологій Миколаївського національного аграрного університету від 17 травня 2018 року, протокол № 9.

Укладач:

Л. М. Гирля – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри ґрунтознавства та агрохімії, Миколаївський національний аграрний університет

Рецензенти:

Г. М. Ющишина – канд. хім. наук, доцент, завідувач кафедри хімії та біохімії Миколаївського національного університету ім. В. О. Сухомлинського;

В. Г. Миколайчук – канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри рослинництва та садово-паркового господарства, Миколаївський національний аграрний університет

©Миколаївський національний
аграрний університет, 2018

ЗМІСТ

стор

Передмова.....	4
Окисно-відновні реакції.....	6
Метали. Властивості та методи добування.....	13
Гальванічний елемент.....	27
Хімічні джерела електричного струму.....	34
Корозія металів. Захист металів від корозії.....	39
Рекомендована література	48
Додатки.....	49

ПЕРЕДМОВА

Запропоновані методичні рекомендації розроблені відповідно до програми з навчальної дисципліни «Хімія» для підготовки здобувачів вищої освіти ступеня «бакалавр» спеціальності 141 – «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка» та 208 «Агроінженерія». Хімія належить до фундаментальних природничих наук і вивчає склад, будову, властивості, перетворення та застосування речовин. Предметом хімії для зазначених спеціальностей є теоретичні уявлення і закони, що становлять основу хімічних знань, а також властивості хімічних елементів та їх практичне використання. В процесі вивчення хімії у здобувачів вищої освіти формується науковий світогляд, розвивається теоретичне мислення, здатність аналізувати явища і застосовувати хімічні закони в сучасній техніці.

Викладання дисципліни «Хімія» проводиться за кредитно-модульною системою. Весь навчальний курс розбито на чотири модулі: «Основні поняття та закони хімії», «Розчини», «Реакції окиснення – відновлення. Основи електрохімії», «Хімія елементів». Успішне засвоєння курсу хімії передбачає відвідування лекцій, виконання лабораторних робіт, а також самостійну роботу здобувачів вищої освіти. Відповідно до Болонського процесу на самостійну роботу здобувачів вищої освіти відведено 50% вивчення всього матеріалу. Самостійна робота здобувачів вищої освіти передбачає опрацювання лекційного матеріалу, підготовку до поточного і підсумкового контролю знань, а також самостійне вивчення питань, які на лекціях не розглядалися. Пропоновані методичні рекомендації створено з метою надати допомогу здобувачам вищої освіти при самостійній роботі з хімії. Більшість здобувачів вищої освіти мають низький рівень знань з хімії в обсязі шкільної програми, тому доцільно відновити найважливіші питання з хімії, що допоможе опанувати програму університету. Приступаючи до вивчення матеріалу даного модуля, перш за все потрібно ознайомитись з його змістом за програмою, обсягом кожної теми і послідовністю її питань. Під час самостійної роботи при першому читанні необхідно отримати загальні уявлення з питань теми, позначити складні або незрозумілі місця, далі перейти до ретельного опрацювання матеріалу. Слід засвоїти теоретичні положення, математичні залежності та їх виведення, принципи складання рівнянь реакцій.

Осмислення суті того чи іншого питання сприяє більш глибокому та міцному засвоєнню матеріалу. Бажано користуватися робочим зошитом, в який виписувати нові поняття та закони хімії, незнайомі терміни, формули, рівняння реакцій, що полегшує запам'ятовування і скорочує обсяг матеріалу для конспектування. Після вивчення теми слід відповісти на запитання для самоконтролю, не користуючись підручником або конспектом. Важливо не тільки зрозуміти зміст хімічного закону, але й уміти використовувати його для розв'язання тієї чи іншої задачі.

Самостійна робота – це підготовка студента за підручниками, конспектом лекцій, а також методичними рекомендаціями. Рекомендаціями, які ні в якому разі не замінюють підручника. У методичних матеріалах сконцентрована увага на основних теоретичних питаннях модуля «Реакції окиснення – відновлення. Основи електрохімії», що дає можливість набути практичних умінь при складанні відповідних рівнянь реакцій або розв'язуванні конкретних задач. Пропоновані методичні рекомендації розроблені з метою активізації самостійної роботи студентів, посилення в ній творчих елементів, розвитку навиків роботи з науковою та довідниковою літературою.

Схема модуля «Реакції окиснення – відновлення. Основи електрохімії»

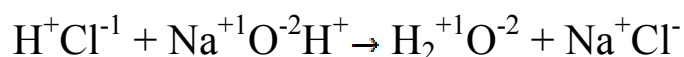
Лекції	4 години
Лабораторні заняття	10 годин
Колоквіум	2 години
Самостійна робота	8 годин
Тестові та контрольні завдання	20 завдань
Розв'язання розрахункових задач	10 задач

Самостійна робота здобувачів вищої освіти передбачає оволодіння теоретичним матеріалом кожної теми модуля (окисно-відновні реакції, метали, хімічні джерела електричного струму, корозія), а також письмові відповіді на контрольні питання та задачі, що наведені наприкінці кожної теми модуля. Отримані бали за самостійну роботу додаються до загальної кількості балів модуля.

Окисно-відновні реакції

Окисно-відновні реакції належать до числа найбільш поширених хімічних реакцій і мають велике значення як в природі, так і в діяльності людини. Технічно важливі процеси – добування металів з руд, електроліз розплавів та розчинів електролітів, робота хімічних джерел електричного струму, корозія та методи захисту від корозії – засновані на окисно-відновних реакціях. У промисловості на основі реакцій окиснення-відновлення добувають луги, сульфатну та нітратну кислоти, хлор, амоніак, метали - залізо, хром, марганець, нікол, кобальт, вольфрам, алюміній, мідь та інші. Хімічні процеси часто здійснюють з метою добування та використання енергії. В гальванічних елементах, акумуляторах, паливних елементах енергія хімічної окисно-відновної реакції перетворюється в електричну енергію. Особливістю окисно-відновних реакцій є перенос валентних електронів від одних атомів, молекул, іонів до інших. Умовно всі хімічні реакції можна поділити на два типи:

1. Реакції, які відбуваються без зміни ступеня окиснення елементів, що входять до складу реагуючих речовин. До них належать реакції нейтралізації, подвійного обміну, приєднання, розкладу, полімеризації тощо. Наприклад:

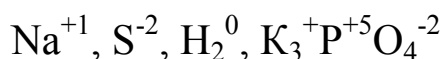


Реакції, в яких ступені окиснення елементів не змінюються, називаються реакціями невалентних перетворень.

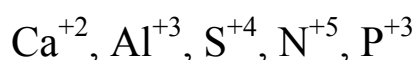
2. Реакції, які відбуваються із зміною ступеня окиснення елементів у складі реагуючих речовин. Такі реакції дістали назву окисно-відновних



Ступінь окиснення - це умовний заряд атома в сполуці, обчислений, виходячи з допущення, що сполука складається з іонів. В окисно-відновних реакціях зміна ступенів окиснення зумовлена зміщенням або повним переходом електронів від атома одного елемента до атома іншого елемента. Ступінь окиснення може мати негативне, позитивне та нульове значення, яке ставлять над символом елемента, наприклад:

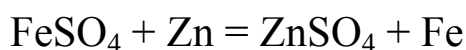


Негативне значення ступеня окиснення мають атоми, до яких зміщена спільна електронна хмара, або які приймають електрони від інших атомів. Негативний ступінь окиснення (-1) має атом Флуору у всіх його сполуках. Позитивне значення ступеня окиснення мають атоми, що віддають свої електрони іншим атомам (або спільна електронна хмара відтягнута від них). Наприклад:

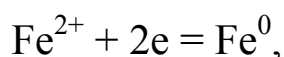


Нульове значення ступеня окиснення виявляється в молекулах простих речовин. У цьому випадку спільна електронна хмара рівною мірою належить обом атомам. Якщо проста речовина перебуває в атомному стані, то ступінь окиснення також дорівнює нулю (рух електронів навколо всіх атомів відбувається рівномірно). Ступінь окиснення може бути виражений і дробовим числом. Наприклад, в сполуці Mn_3O_4 , ступінь окиснення Мангану складає $+\frac{8}{3}$, в речовині $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ступінь окиснення Сульфуру відповідає +2,5. При визначенні ступеня окиснення слід пам'ятати, що **алгебраїчна сума ступенів окиснення елементів в хімічній сполуці завжди дорівнює нулю**, а в складному іоні - заряду іона. Важливо знати елементи, які мають постійні ступені окиснення (таблиця).

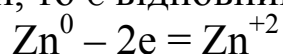
Окисненням називають процес віддавання елементом (атомом, іоном) електронів, ступінь окиснення елемента при цьому збільшується. Елемент, що віддає електрони, називають **відновником**. В окисно-відновних реакціях відновники збільшують свій ступінь окиснення. Наприклад, у реакції витіснення заліза цинком



катіони заліза приєднують електрони і тому відіграють роль окисника:



а цинк віддає два електрони, то є відновником:



Відновленням називають процес приєднання елементом електронів, ступінь окиснення елемента при цьому зменшується. Елемент, який приєднує електрони, називають **окисником**.

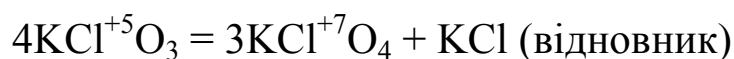
До відновників належать речовини, здатні віддати електрони. Наприклад, відновниками є метали у вільному стані (особливо лужні і лужноземельні), водень, вуглець. До відновників належать також сполуки неметалів з найнижчими ступенями окиснення, тобто сполуки, які мають у своєму складі S^{-2} , Se^{-2} , N^{-3} , P^{-5} , As^{-3} , I^{-1} , Br^{-1} , Cl^{-1} тощо. Взагалі, відновником може бути атом або іон у будь-якій, крім максимально можливої, валентній формі і який має валентні електрони, включаючи електрони стійкої електронної конфігурації s^2p^6 .

Аналіз рядів ступенів окиснення іонів (Cl^0 , Cl^{+1} , Cl^{+3} , Cl^{+5} , Cl^{+7} і Mn^0 , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Mn^{+5} , Mn^{+7}) з урахуванням їх електронних конфігурацій показує, що всі елементи можуть виявляти як відновні, так і окисні властивості, відповідно до їх електронної конфігурації. Так, хлорид-іон, який має стійку електронну конфігурацію s^2p^6 , не може більше приймати електрони і тому в окисно-відновних реакціях тільки підвищує ступінь окиснення (віддаючи електрони) і виступає як відновник. Металічний манган Mn^0 не має стійкої електронної конфігурації, але, маючи металічну природу, здатний також лише віддавати електрони. Елементи в найвищому ступені окиснення, коли не має всіх валентних електронів, можуть лише приймати електрони і тому виступають як окисники. До окисників належать речовини, що мають яскраво виражену тенденцію до приєднання електронів. Наприклад, окисниками є кисень, вільні галогени, сполуки деяких металів з вищими ступенями окиснення (Mn^{+7} , Mn^{+6} , Mn^{+4} , Cr^{+6} , Pb^{+4} тощо), сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення ($HCl^{+1}O$, $HCl^{+3}O_2$, $HI^{+5}O_3$, $HBr^{+7}O_4$), нітратна кислота HNO_3 і оксиди Нітрогену ($N_2^{+5}O_5$, $N^{+4}O_2$, $N_2^{+1}O$), концентрована сульфатна кислота $H_2S^{+6}O_4$, пероксид водню $H_2O_2^{-1}$, пероксиди металів (Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2) та деякі інші сполуки. Всі окисники містять у своєму складі елемент, електронна конфігурація якого нестабільна, а до утворення стійкої конфігурації типу s^2p^6 або іншого типу їм не вистачає одного (наприклад, s^2p^5 для Cl_2 , Br_2 , I_2), двох (наприклад, s^2p^4 для O_2) і більше електронів. Тому вони приєднують електрони, яких не вистачає, і знижують свій ступінь окиснення.

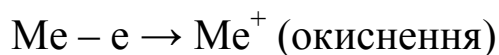
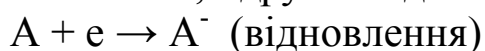
Ступінь окиснення деяких елементів

№	Хімічні елементи	Ступінь окиснення	Вийнятки
1	Н	+1	“-1” в гідридах лужних та лужноземельних металів ($\text{Na}^{+1} \text{H}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} \text{H}_2^{-1}$)
2	О	-2	“-1” в пероксиді водню $\text{H}_2^{+1} \text{O}_2^{-1}$, “+1” в сполуці $\text{O}_2^{+1} \text{F}_2^{-1}$ “+2” в дифториді кисню $\text{O}^{+2} \text{F}_2^{-1}$
3	Елементи I-A групи періодичної системи	+ 1	“+2”, Cu^{+2} “+2”, Ag^{+2} ”+3”, Au^{+3}
4	Елементи II-A групи періодичної системи	+2	“+1”, в сполуці $\text{Hg}_2^{+1} \text{Cl}_2^{-1}$
5	Елементи III -A групи періодичної системи	+3	“+1”, Tl^{+1}
6	Елементи IV-VIII груп періодичної системи	+4 – +8 (максимальний ступінь окиснення елемента)	
7	Всі речовини у вільному стані	0	

Елементи з проміжними ступенями окиснення залежно від умов можуть бути як окисниками, так і відновниками. Наприклад, при взаємодії хлорнуватої кислоти з хлоридною кислотою іон Cl^{+5} виступає як окисник, а в реакції розкладання бертолетової солі при помірному нагріванні при переході до Cl^{+7} – як відновник:



Будь-який окисно-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції, одна з яких є окиснення, а друга – відновлення



При складанні окисно-відновних реакцій застосовують **метод електронного балансу**, що ґрунтується на таких положеннях:

а) порівняння ступенів окиснення елементів до та після реакції;

б) складання рівняння електронного балансу, в якому кількість відданих електронів дорівнює кількості прийнятих електронів;

в) виконання закону збереження маси речовини.

Розглянемо конкретний приклад окисно-відновної реакції:



Підберемо коефіцієнти в рівнянні реакції методом електронного балансу.

1. Визначимо ступінь окиснення елементів і випишемо ті з них, які змінюються під час реакції. Так, в речовині H_3AsO_3 Гідроген має ступінь окиснення “+1”, Оксиген “-2”. Позначимо ступінь окиснення Арсену “х”. Визначимо “х” з рівняння: $3 \times 1 + x + 3 \times (-2) = 0$, звідси

$$x = +3.$$

Аналогічно обчислимо ступінь окиснення Арсену після реакції в речовині H_3AsO_4 : $3 \times 1 + x + 4(-2) = 0$; $x = +5$. Ступінь окиснення Мангану до та після реакції відповідно дорівнюють "+7" та "+2".

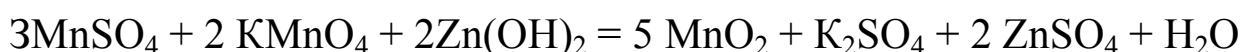
2. Складаємо рівняння електронного балансу:



3. Виконання закону збереження маси речовини. Загальна кількість електронів, відданих відновником, повинна дорівнювати загальній кількості електронів, прийнятих окисником. Найменше спільне кратне між числами 2 та 5 є 10, в цьому випадку кількість молекул відновника дорівнюватиме 5, кількість молекул окисника - 2. Ці числа є відповідними коефіцієнтами в рівнянні реакції перед окисником, відновником, продуктами окиснення та відновлення. Рівняння розглянутої окисно-відновної реакції матиме вигляд:



Для обчислення молярної маси еквівалента речовини в реакціях окиснення-відновлення необхідно молярну масу речовини поділити на число прийнятих або відданих електронів. Так, для реакції



Молярна маса еквівалента KMnO_4 дорівнюватиме $\frac{158,0}{3} = 52,7$ г/моль.

(Манган змінює ступінь окиснення від +7 до +4 і приймає три електрони)

Контрольні питання:

1. Що називають ступенем окиснення?
2. Дати визначення поняттям окисник і відновник, процесам окиснення і відновлення?
3. Зазначити основні положення методу електронного балансу.
4. Як розрахувати молярну масу еквівалента окисника і відновника в окисно-відновних реакціях?

5. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, вказати окисник і відновник, обчислити молярну масу еквівалента окисника та відновника.



6. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, вказати окисник і відновник, обчислити молярну масу еквівалента окисника та відновника.



7. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, вказати окисник і відновник, обчислити молярну масу еквівалента окисника та відновника.



8. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, вказати окисник і відновник, обчислити молярну масу еквівалента окисника та відновника.



9. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, вказати окисник і відновник, обчислити молярну масу еквівалента окисника та відновника.



10. Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, вказати окисник і відновник, обчислити молярну масу еквівалента окисника та відновника.



Метали. Властивості та методи добування

До металів належать s - елементи (лужні і лужно - земельні метали), усі d - і f - елементи, р - елементи підгрупи Бору (крім Бору), олово, свинець а також деякі інші прості речовини, які виявляють металічні властивості. Незважаючи на те, що поділ елементів на метали і неметали є умовним, можна стверджувати, що більшість елементів ($\approx 75\%$) періодичної системи Д.І. Менделєєва – метали. Для металів характерні **висока електропровідність, теплопровідність, металічний блиск, твердість, гнучкість, здатність до пластичної деформації, термоелектронної емісії** тощо. Ці властивості металів зумовлені особливостями металічного зв'язку. Висока електро- і теплопровідність металів пояснюється наявністю у них незаповненої електронами зони провідності, їх пластичність – ненасиченістю і ненапрявленістю металічного зв'язку. Якщо механічні навантаження на кристал з атомною структурою можуть спричинити розрив ковалентного зв'язку між атомами, то у випадку металів такі навантаження призводять лише до зміщення одного шару відносно іншого, оскільки при цьому водночас відбувається перерозподіл електронного газу і каркас кристала лишається в електронному оточенні.

У хімії основою класифікації металевих елементів є електронні конфігурації їх атомів і обумовлене ними положення металів в періодичній системі Д.І.Менделєєва. Відповідно з цією ознакою метали поділяють на дві великі групи: типові (або прості) і перехідні. Перші утворюють А- підгрупи в кожній з груп періодичної системи, другі В- підгрупи. Через різноманітне застосування металів та їх сплавів останні класифікують за відмінностями їх властивостей, поширеності в природі тощо. Так, в техніці метали поділяють на чорні, кольорові, рідкісні і дорогоцінні. До чорних належать залізо і сплави на його основі, до дорогоцінних – золото Au, срібло Ag, платина Pt, іридій Ir. Рідкісними називають титан Ti, германій Ge, цирконій Zr, лантан La, вольфрам W, молибден Mo, берилій Be та деякі інші. Решта металів належать до кольорових металів. Крім ртуті, усі метали за звичайних умов – це тверді кристалічні речовини, серед яких найтвердішим є хром (його твердість дорівнює 9/10

твердості алмазу), найм'якшим – цезій. Температури плавлення і кипіння коливаються у широких межах. Так, найнижчу температуру плавлення має ртуть ($-33,9^{\circ}\text{C}$), а найвищу вольфрам (3320°C). За температурою плавлення виділяють тугоплавкі (- ($t_{\text{пл}} > 1500^{\circ}\text{C}$)) і легкоплавкі (($t_{\text{пл}} < 1000^{\circ}\text{C}$)). Густина металів також змінюється у широких межах: найлегшим є літій ($0,53\text{ г/см}^3$), а найважчим – осмій ($22,5\text{ г/см}^3$). За густиною метали умовно поділяють на легкі і важкі. Перші мають густину близько 5 г/см^3 . Це лужні і лужно – земельні метали, берилій, магній, алюміній, титан тощо. Важкі метали мають густину більшу, ніж 6 г/см^3 , серед них найважчими є осмій, іридій, платина, реній та вольфрам.

Здатність віддавати електрони і утворювати позитивно заряджені елементарні іони зумовлена електронною будовою атомів металів. Усі метали на останньому енергетичному рівні мають переважно один або два електрони. Порівняно невеликі потенціали іонізації металів зумовлюють те, що у хімічних перетвореннях вільні метали є лише відновниками. Негативний ступінь окиснення для металів не характерний.

Як відновники метали окиснюються різними хімічними реагентами: киснем, воднем, кислотами, елементами-окисниками.

Мірою хімічної активності металів є стандартний електродний потенціал E. Якщо розташувати метали в порядку зростання величини електродного потенціалу, то отримують ряд напруг металів або **ряд активності металів**. Властивості металів якраз і характеризують рядом напруг металів. Природно, що у цьому ряді присутній водень, тому що відносно його потенціалу визначають потенціали усіх інших металів.

K, Ca, Mg, Al	Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H ₂	Cu, Hg, Ag	Au, Pt
дуже активні	активні	мало активні	благородні

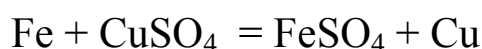
На основі ряду активності металів можна зробити наступні практичні висновки:

1. Чим ближче метал стоїть до початку ряду, тим легше він окиснюється і важче відновлюється. Всі дуже активні метали сильні відновники – реагують навіть з водою:

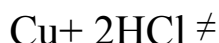


Магній досить повільно реагує з водою, алюміній не реагує внаслідок наявності на його поверхні інертної оксидної плівки.

2. Кожний метал ряду відновлює менш активний метал з розчинів його солей:



3. Всі метали, що розташовані у ряду активності до водню окиснюються іоном водню в кислотах, малоактивні і благородні – не окиснюються:



Малоактивні окиснюються кислотами-окисниками – сульфатною концентрованою та нітратною кислотою будь-якої концентрації. Деякі благородні метали – сумішшю концентрованих розчинів нітратної та соляної кислоти (1:3) – царською водою (Au).



4. Чим більше відстань між положеннями металів у ряду активності, тим більше буде електрорушійна сила гальванічного елемента, створеного з цих металів. Наприклад,

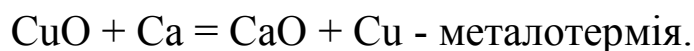
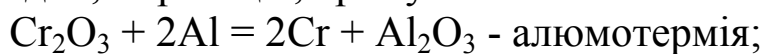
$$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}; E_{\text{PC}} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

$$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}; E_{\text{PC}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Sn}}^0 = 0,34 - (-0,14) = 0,48\text{В}$$

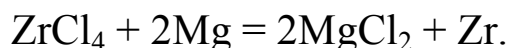
Методи добування металів з руд

Основними методами добування металів є пірометалургія, гідрометалургія, електрометалургія.

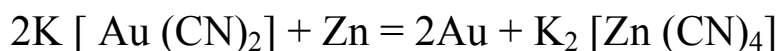
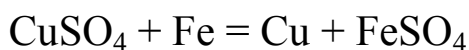
Пірометалургія – метод добування металів з їх сполук за високих температур. Карботермічний метод (відновлення коксом) широко застосовують у виробництві чавуну, для добування олова, свинцю тощо. Процес відновлення металів більш активними металами називають металотермією. Для цього використовують алюміній, магній, кальцій, натрій та інші метали. Коли відновником є алюміній, то такий метод добування металів називається алюмотермією. Як відновник алюміній використовують для добування ванадію, марганцю, хрому та інших металів: $t\ 3000^{\circ}\text{C}$;



Лужні і лужноземельні метали застосовують для добування титану, цирконію, ніобію, танталу, урану, рідкісноземельних та деяких інших металів:

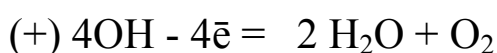
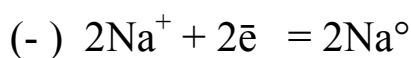


Гідрометалургія – метод добування металів витісненням металів з водних розчинів їх солей більш активними металами. Метод витіснення використовують для добування міді, золота.



Електрометалургія – метод добування металів електролізом розплавів або розчинів. За цим методом добувають лужні і лужноземельні метали, берилій та багато інших.

Розплав



Електроліз як окисно-відновний процес

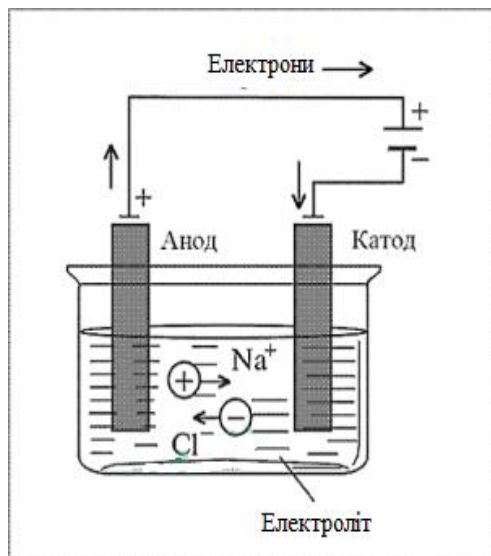


Рис. 1. Електроліз розплаву натрій хлориду

Сутність електролізу. У розчинах і розплавах електролітів є різноіменні за знаком іони (катіони й аніони), які подібно всім частинкам рідини перебувають у хаотичному русі. Якщо в такий розчин або розплав електроліту, наприклад, в розплав натрій хлориду (температура плавлення NaCl 801 °С), занурити електроди і пропустити постійний електричний струм, то іони будуть рухатись до електродів: катіони Na^+ – до катода, а аніони Cl^- – до анода (рис.1).

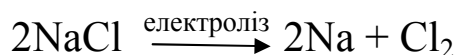
Іони натрію досягнувши катода, приймають від нього електрони і відновлюються: $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$, а хлорид-іони, віддавши аноду електрони, окиснюються: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$

Сутність електролізу. У розчинах і розплавах електролітів є різноіменні за знаком іони (катіони й аніони), які подібно всім частинкам рідини перебувають у хаотичному русі. Якщо в такий розчин або розплав електроліту, наприклад, в розплав натрій хлориду (температура плавлення NaCl 801 °С), занурити електроди і пропустити постійний електричний струм, то іони будуть рухатись до електродів: катіони Na^+ – до катода, а аніони Cl^- – до анода (рис.1). Іони натрію досягнувши катода, приймають від нього електрони і відновлюються: $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$, а хлорид-іони, віддавши аноду електрони, окиснюються: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$

У результаті на катоді буде виділятися металевий натрій, а на аноді - хлор. Якщо тепер почленно скласти рівняння цих двох електродних реакцій (попередньо помноживши перше на 2), то отримаємо сумарне рівняння електролізу натрій хлориду:



або



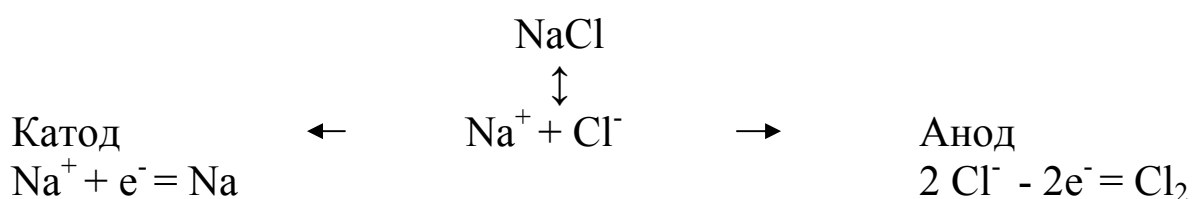
Ця реакція є окисно-відновною: на аноді відбувається процес окиснення, на катоді – процес відновлення. **Електроліз є окисно-відновний процес, що відбувається на електродах при проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту.**

Суть електролізу полягає у здійсненні за рахунок електричної енергії хімічних реакцій відновлення на катоді і окиснення на аноді. При цьому катод віддає електрони катіонам, а анод приймає електрони від аніонів.

Відновна і окисна дія електричного струму у багато разів сильніше дії хімічних відновників та окисників. Так, жоден хімічний окисник не може відняти у фторид-іона його електрон. Тому тривалий час фтор не могли отримати у вільному стані, хоча його солі – натрій фторид і кальцій фторид – досить поширені в природі. Відняти електрон у фторид-іона вдалося лише при електролізі розплавлених солей фтору. У цьому випадку на аноді виділяється фтор ($F^- - e^- = F$; $F+F=F_2$), а на катоді – металевий натрій ($Na^+ + e^- = Na$) або кальцій ($Ca^{2+} + 2e^- = Ca$).

Процес електролізу наочно зображують схемою, яка показує дисоціацію електроліту, напрямок руху іонів, процеси на електродах і речовини, що утворюються під час електролізу.

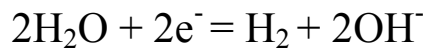
Розрізняють **електроліз розплавів та електроліз розчинів**. Схема електролізу розплаву натрій хлориду має вигляд:



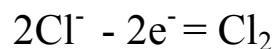
Для проведення електролізу електроди занурюють в розчин або розплав електроліту і з'єднують їх з джерелом постійного струму. Прилад, в якому проводять електроліз, називають електролізером або електролітичною ванною (рис.1).

Електроліз водних розчинів електролітів. Під час електролізу водних розчинів в процесах можуть брати участь молекули води.

Як приклад розглянемо електроліз концентрованого водного розчину натрій хлориду (електроди вугільні). У цьому випадку в розчині перебувають гідратовані іони Na^+ і Cl^- , а також молекули води. При проходженні струму через розчин катіони Na^+ рухаються до катода, а хлорид-іони Cl^- - до анода. Для відновлення іонів до катода необхідно прикласти потенціал, рівний “- 2,714В”, а для відновлення молекул води “- 0,41” В. Тому на катоді будуть відновлюватися молекули води, а не іони натрію:

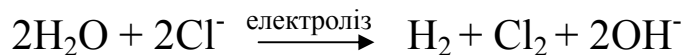
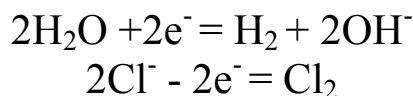


а на аноді будуть окиснюватися хлорид-іони:

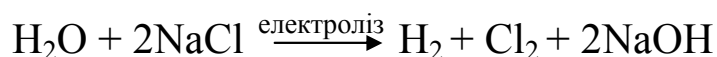


Іони OH^- накопичуються близько катода і сумісно з іонами Na^+ утворюють натрій гідроксид NaOH .

Загальне рівняння електролізу концентрованого водного розчину натрій хлориду отримаємо, якщо складемо рівняння двох електродних процесів:



або в молекулярній формі:



Катодні та анодні процеси

Реакції на катодах. Які саме процеси відбуватимуться біля електродів під час електролізу, насамперед залежить від співвідношення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем. З кількох можливих процесів відбуватиметься той, здійснення якого пов'язано з мінімальною витратою енергії. Це означає, що на катоді відновлюватимуться окисні форми електрохімічних систем, які мають найбільший електродний потенціал, а на аноді окиснюватимуться відновлені форми систем з найменшим електродним потенціалом. Порядок

відновлення катіонів визначає ряд стандартних електродних потенціалів.

1. Катіони металів, що мають стандартний електродний потенціал більший у порівнянні з воднем (від Cu^{2+} до Au^{2+} включно) при електролізі практично повністю відновлюються на катоді.

2. Катіони металів, що мають невелике значення стандартного електродного потенціалу (від Li^+ до Al^{3+} включно) не відновлюються на катоді, а замість них відновлюються молекули води.

3. Катіони металів, що мають стандартний електродний потенціал менший, ніж у водню, але більший ніж у алюмінію (від Al^{3+} до 2H^+) при електролізі на катоді відновлюються одночасно з молекулами води.

Якщо ж водний розчин містить катіони різних металів, при електролізі виділення їх на катоді відбувається в порядку зменшення стандартного електродного потенціалу відповідного металу. Так, із суміші катіонів Fe^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} спочатку будуть відновлюватися катіони срібла ($E^{\circ} = + 0,80 \text{ В}$), потім катіони міді ($E^{\circ} = + 0,34 \text{ В}$) і останніми катіони заліза ($E^{\circ} = - 0,44 \text{ В}$).

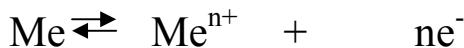
Реакції на анодах. Розглядаючи анодні процеси, слід мати на увазі, що матеріал аноду під час електролізу може окиснюватися. Такий анод називається активним. Інертним називається анод, матеріал якого не зазнає окиснення під час електролізу. Для виготовлення таких анодів найчастіше застосовують графіт, вугілля, платину.

На **інертному аноді** під час електролізу водних розчинів лугів, оксигенвмісних кислот та їх солей, а також фторидної кислоти і фторидів відбувається електрохімічне окиснення води з виділенням кисню.

У розглянутих випадках електрохімічне окиснення води є енергетично найвигіднішим процесом. Оксигенвмісні аніони або не здатні окиснюватися або вони окиснюються при дуже високих потенціалах. Наприклад, стандартний потенціал окиснення сульфат-іона $2\text{SO}_4^{2-} : 2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e}$ дорівнює 2,010 В, що значно перевищує стандартний потенціал окиснення води (1,228 В). Стандартний електродний потенціал окиснення іона F^- має ще більше значення (2,87 В).

У випадку **активного анода** число конкуруючих окиснювальних процесів зростає до трьох: електрохімічне окиснення води з виділенням кисню, розрядження аніона і електрохімічне окиснення металу анода. З цих можливих процесів відбувається той, який енергетично найвигідніший. Якщо метал анода розміщений в ряду стандартних потенціалів раніше від обох інших електрохімічних систем, то спостерігається анодне розчинення металу, інакше матиме місце виділення кисню або розрядження аніона. Аніони безоксигенних кислот (наприклад, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при їх достатній концентрації легко окиснюються. Якщо ж розчин містить аніони оксигенвмісних кислот (наприклад, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноді окиснюються молекули води, а не зазначені іони.

Розчинний анод при електролізі окиснюється, посиляє електрони в зовнішній ланцюг. При віддачі електронів зміщується рівновага між електродом і розчином



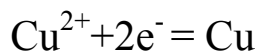
Катіони металу (аноду) переходять у розчин, електрони у зовнішній ланцюг і анод розчиняється.

Розглянемо декілька прикладів електролізу водних розчинів електролітів.

Приклад 1. Як відбувається електроліз водного розчину купрум (II) хлориду $CuCl_2$ з нерозчинними (вугільними) електродами?

Рішення.

Стандартний електродний потенціал міді дорівнює + 0,34 В, а водню прийнятий рівним нулю. Мідь розташована в ряду стандартних електродних потенціалів після водню, тому на катоді відновлюються іони Cu^{2+} і виділяється мідь:



На аноді окиснюються хлорид-іони і утворюється вільний хлор:

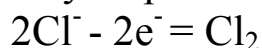
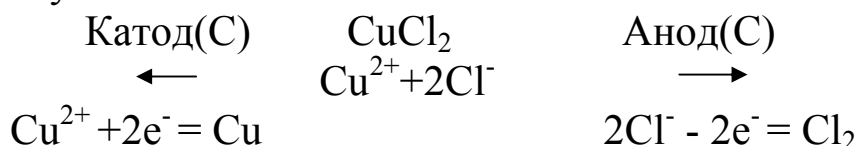
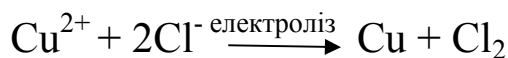


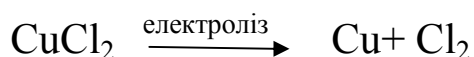
Схема електролізу:



Сумарне рівняння:

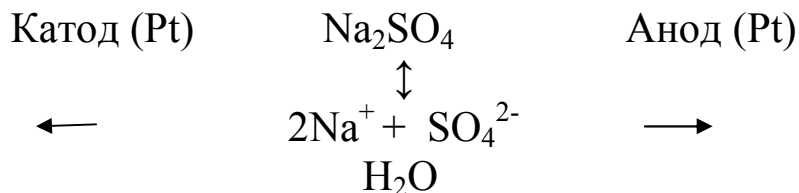


або



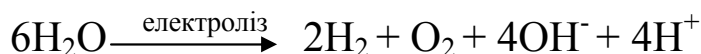
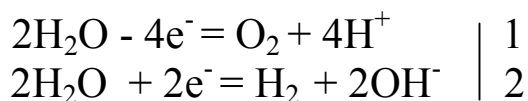
Приклад 2. Як відбувається електроліз розчину натрій сульфату з нерозчинними електродами?

Рішення. Схематично процес можна представити так :

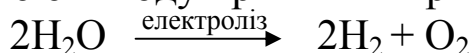


У прикатодному просторі накопичуються іони Na^+ та іони OH^- , тобто утворюється луг, а біля анода середовище стає кислим за рахунок утворення сульфатної кислоти.

Сумарне рівняння:



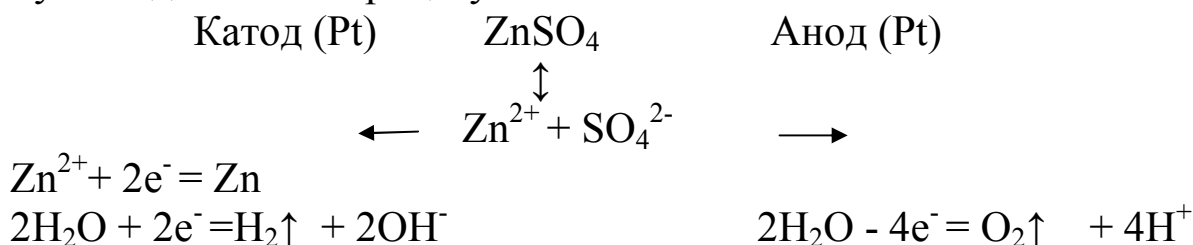
Якщо катодний та анодний простір не розділені перегородкою, то іони H^+ і OH^- утворюють воду і рівняння прийматиме вид:



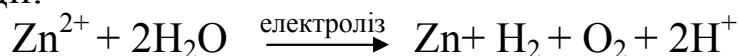
Отже, електроліз водного розчину натрій сульфату зводиться до електролізу води, а розчинна сіль залишається незмінною.

Приклад 3. Як відбувається електроліз розчину цинк сульфату з нерозчинними електродами?

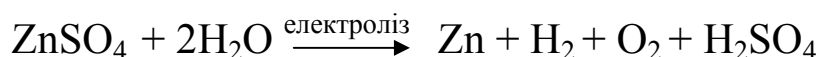
Рішення. На катоді одночасно відновлюються катіони металу і молекули води. Схема процесу:



Сумарне рівняння реакції:

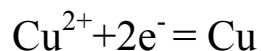


або

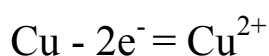


Приклад 4. Як відбувається електроліз водного розчину купрум (II) сульфату із застосуванням електродів з міді?

Рішення. На катоді можуть відновлюватися іони Cu^{2+} і H^+ . Однак Cu^{2+} відновлюються легше, ніж H^+ (мідь знаходиться в ряду стандартних електродних потенціалів за воднем), тому на катоді буде протікати процес:

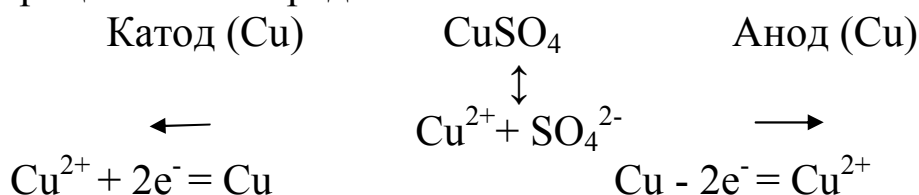


На аноді мідь буде окиснюватися (стандартний електродний потенціал міді $E^\circ = -0,34$ В більше за стандартний електродний потенціал сульфат-іонів SO_4^{2-} $E^\circ = -2,01$ В):



Таким чином, електроліз розчину купрум (II) сульфату зводиться до розчинення анода і осадження міді на катоді. Концентрація купрум (II) сульфату в розчині при цьому залишається постійною.

Схематично процес можна представити так:



Кількісні закони електролізу

Проходження електричного струму через електрохімічні системи зумовлює перебіг у них хімічних реакцій. Тому має існувати залежність між кількістю пропущеної електрики і кількістю речовини, що утворилася. Ці залежності були відкриті в 1833- 1836 рр. М. Фарадеєм, їх можна звести до двох основних законів.

Перший закон Фарадея:

маса речовини, що утворилася внаслідок електролізу, прямо пропорційна кількості пропущеного крізь систему електричного струму:

$$m = kIt \quad (1),$$

де m — маса речовини, що виділилася на електроді; I – сила струму; t — тривалість електролізу; k – коефіцієнт пропорційності, який називають **електрохімічним еквівалентом**. Фарадей експериментально визначив, що для утворення 1 моль еквівалентів будь-якої речовини потрібно 96 485 Кл електрики. Оскільки для виділення 1 моль еквівалентів речовини крізь електрохімічну систему потрібно пропустити 96 485 Кл електрики, то **електрохімічний еквівалент дорівнює відношенню молярної маси еквівалентів речовини $M(1/nX)$ до числа Фарадея, або $(M_{\text{екв}}/ F)$**

Другий закон Фарадея:

маси різних речовин, що утворюються внаслідок пропускання однієї й тієї самої кількості електричного струму, відносяться між собою, як еквівалентні маси цих речовин:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad (2)$$

Ці закони є вираженням того факту, що електричний струм у металах є потоком електронів. Тому кількість пропущеного електричного струму можна передати числом пропущених електронів, а число електронів визначає кількість речовини, що утворилася внаслідок реакції на електроді.

Приклад. Скільки грамів срібла виділиться на катоді, якщо через розчин AgNO_3 пропустити струм силою 4А протягом 10 хвилин?

Рішення. Кількість речовини, окисленої або відновленої на електроді, обчислюється згідно із законами Фарадея за формулою: $m = kIt$. Електрохімічний еквівалент срібла Ag дорівнює молярній масі еквівалента срібла, діленій на число Фарадея $k = 107,9/96500$ г/Кл. Сила струму 4А, тривалість електролізу $t = 10 \cdot 60 = 600$ с. Маса срібла дорівнюватиме

$$\frac{107,9 \times 4 \times 600}{96500} = 2,68 \text{ г}$$

Відповідь: 2,68 г

Застосування електролізу. Електроліз знаходить широке застосування. Електроліз використовують для одержання багатьох металів – лужних, лужно-земельних, алюмінію, лантаноїдів та інших, а також для очистки деяких металів від домішок. Для захисту металевих виробів від корозії на їх поверхню наносять тонкий шар іншого металу - хрому, срібла, нікелю, золота, міді тощо. Іноді, щоб не витратити дорогі метали, виробляють багатошарове покриття. Наприклад, зовнішні деталі автомобіля спочатку вкривають тонким шаром міді, на мідь наносять найтонший шар нікелю, а на нього – шар хрому.

При нанесенні покриття на метал електролізом утворюються міцні, рівні за товщиною покриття, крім того, таким способом можна покривати вироби будь-якої форми. Цю галузь прикладної електрохімії називають *гальваностегією*. Крім захисту від корозії гальванічні покриття надають прекрасний декоративний вигляд виробам. Інша галузь електрохімії, близька за принципом до гальваностегії, дістала назву *гальванопластика*. Гальванопластика дає можливість отримати точні металічні копії з різних предметів. З цією метою предмет вкривають воском і отримують матрицю, всі поглиблення предмета, що копіюється, на матриці будуть випуклостями. Поверхню воскової матриці вкривають тонким шаром графіту, і вона стає електропровідною. Графітовий катод занурюють у ванну з розчином купрум сульфату, анодом слугує мідь. При електролізі мідний анод розчиняється, а на катоді осаджується мідь. Таким чином утворюється точна мідна копія предмета. За допомогою гальванопластики виготовляють кліше для друку, грам-платівки, металізують різні предмети. Гальванопластика відкрита російським вченим Б.С. Якобі (1838 р.)

Контрольні питання:

1. Зазначити властивості металів. Представити відповідні рівняння реакцій.
2. Як змінюється відновна властивість металів в ряду активності металів?
3. Які методи добування металів Вам відомі? Коротко охарактеризувати кожен з них. Навести відповідні рівняння реакцій.
4. Що називають електролізом?
5. Послідовність виділення металів на катоді. Навести приклади.
6. Порядок виділення речовин на аноді. Представити відповідні рівняння реакцій.
7. Кількісні характеристики електролізу. Закони Фарадея.
8. При проходженні струму силою 2 А через розчин електроліту протягом 40 хвилин на катоді виділилося 4,541 г деякого металу. Обчислити електрохімічний еквівалент металу.
9. Через розчини NiSO_4 і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ пропустили одну і ту ж кількість електрики. На одному з катодів виділилося 25,9 г свинцю. Скільки г нікелю виділилося на другому катоді? Скільки літрів кисню, виміряного за н.у., виділилося на кожному з анодів? Скласти рівняння реакцій, що відбуваються при електролізі.
10. Скільки алюмінію можна одержати при електролізі розплаву Al_2O_3 , якщо протягом 1 години пропускати струм силою 20000 А при виході за струмом 85%. Скласти рівняння реакцій, що відбуваються при електролізі.

Гальванічний елемент

В окисно-відновних процесах електрони безпосередньо переходять від відновника до окисника. Але, якщо процеси окиснення і відновлення просторово розділити, а електрони направити по металевому провіднику, то така система буде представляти собою гальванічний елемент. **Гальванічний елемент – це пристрій, в якому на основі окисно-відновної реакції можна добути електричний струм.**

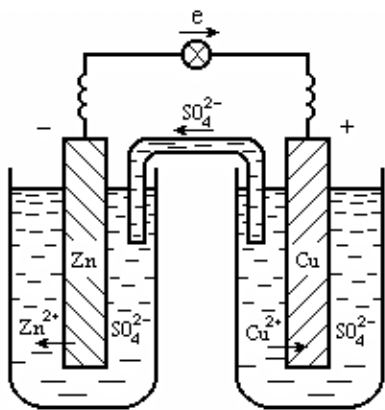
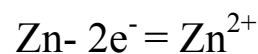


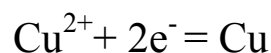
Рис. 2. Схема елемента Даніеля-Якобі

Одним з найбільш простих гальванічних елементів є мідно-цинковий, або елемент Даніеля-Якобі. В даному елементі провідником з'єднують пластинки з цинку і міді, при цьому кожен з металів занурюють в розчин відповідної солі: цинк сульфату та купрум (II) сульфату. Напівелементи з'єднані електролітичним ключем, якщо знаходяться в різних посудинах або розділені пористою перегородкою, якщо перебувають в одній посудині.

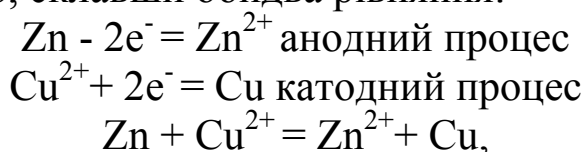
На електроді з цинку, що занурений в розчин солі $ZnSO_4$, відбувається окиснення атомів цинку в іони (розчинення Zn):



При цьому електрони надходять в зовнішній ланцюг. Цинк є джерелом електронів. На мідному електроді, зануреному в розчин $CuSO_4$, відбувається відновлення іонів Cu^{2+} в атоми, які осаджуються на електроді:



Одночасно частина іонів SO_4^{2-} переходить в розчин через пористу перегородку в посудину з розчином ZnSO_4 . Сумарне рівняння процесу отримаємо, склавши обидва рівняння:



або в молекулярній формі: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.

Це звичайна окисно-відновна реакція. Оскільки електрони відновника переходять до окисника через провідник, то хімічна енергія реакції перетворюється в електричну; якщо ж вони передаються безпосередньо від відновника до окисника, то хімічна енергія перетворюється в теплову. Часто гальванічний елемент зображають короткою електрохімічною схемою $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(+)$ Одна вертикальна лінія означає межу між електродом і розчином, дві вертикальні лінії – межа між розчинами, в дужках вказані знаки полюсів, до того ж анод записують ліворуч, катод – праворуч. Причиною виникнення і протікання електричного струму в гальванічному елементі є різниця електродних потенціалів. Пояснимо, що таке електродні потенціали.

Електродні потенціали

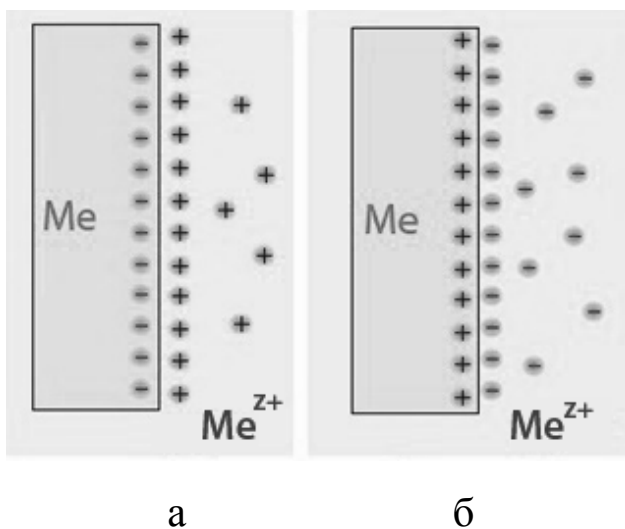


Рис.3. Подвійний електричний шар на межі поділу метал – розчин:

а – активний метал;

б – малоактивний метал

За сучасними уявленнями у вузлах кристалічних ґраток металів розташовані іон-атоми, що перебувають у рівновазі з вільними електронами: $\text{Me}^+ * e^- \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + e^-$. Якщо занурити пластинку металу в воду, то під дією полярних молекул води з поверхні металу відриваються іони і гідратованими переходять у рідину. При цьому рідина заряджається позитивно, а метал – негативно, оскільки на ньому виникає надлишок електронів.

Катіони, що перейшли в рідину, внаслідок притягання негативно зарядженим металом розташовуються поблизу його поверхні. В

результаті утворюються два шари з протилежними зарядами – так званий *подвійний електричний шар* (рис. 3, а). На межі дотику металу і рідини виникає певна різниця потенціалів, або стрибок потенціалу, тому що щільну частину подвійного електричного шару з деяким наближенням можна представити як плоский конденсатор з певною різницею потенціалів. Процес переходу іонів металів в рідину є оборотним. Встановлюється рухлива рівновага, яку схематично можна виразити рівнянням:



Рівноважним електродним потенціалом називають різницю потенціалів, що виникає на межі електрод/розчин в момент рівноваги.

Якщо пластинку металу занурити не в воду, а в водний розчин солі цього металу, рівновага зміститься в зворотному напрямку, поки не встановиться нова рівновага з відповідним для неї електродним потенціалом. При видаленні надлишкових електронів з металу рівновага зміститься в прямому напрямку. Ці процеси і відбуваються в гальванічному елементі.

Якщо малоактивний метал занурити в розчин його солі (з достатньою концентрацією іонів металу), то в цьому випадку частина катіонів переходить на метал, заряджаючи його поверхню позитивно: розчин ж заряджається негативно за рахунок надлишку аніонів солі. На межі дотику металу і розчину також виникає подвійний електричний шар, а значить, і певна різниця потенціалів (рис.3 б).

Взагалі при зануренні металів в розчини їх солей одні з них заряджаються позитивно (менш активні метали), інші, навпаки, негативно (більш активні метали). Рівноважний потенціал металу в розчині солі того ж металу, як правило, записують так: $E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$, $E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}$, тобто (в чисельнику – окислена форма, в знаменнику – відновлена). Потенціалу приписують той знак, який виникає на металі в подвійному електричному шарі (див. рис. 3). Потенціал кожного електрода залежить від природи металу, концентрації, точніше, від активності його іонів у розчині і температури. Дана залежність виражається рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (3),$$

де, E і E° – відповідно електродний потенціал і стандартний електродний потенціал металу, В; c – концентрація іонів металу; a – активність іонів металу; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,316 Дж/(К*моль); T – температура, К; n – заряд іона металу; F – стала Фарадея, дорівнює 96 485 Кл.

Прийmemo температуру рівною 25 °С (298,15 К), підставимо в рівняння значення універсальної газової сталої, числа Фарадея, помножимо на 2,3 (для переходу від натуральних логарифмів до десяткових) і в результаті отримаємо рівняння для розрахунку електродного потенціалу

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a \quad (4)$$

Стандартні електродні потенціали

Електродний потенціал є постійною величиною за даної температури. Якщо пластинку металу занурити у розчин його солі з активністю іонів металу, що дорівнює одиниці ($a=1$ моль/дм³), то такий потенціал називають **стандартним рівноважним електродним потенціалом**, позначають E° . Безпосередньо виміряти потенціал окремого електрода не можна. Його вимірюють відносно величини іншого електрода. Найчастіше для цієї мети застосовують *стандартний водневий електрод* (рис. 4). Його конструкція досить проста. Платинову пластинку (або дріт), вкриту губчастою платиною (платиновою черню) для збільшення поверхні електрода і кращої адсорбції водню на його поверхні, занурюють у розчин сульфатної кислоти, через який під тиском 101,325 кПа пропускають водень.

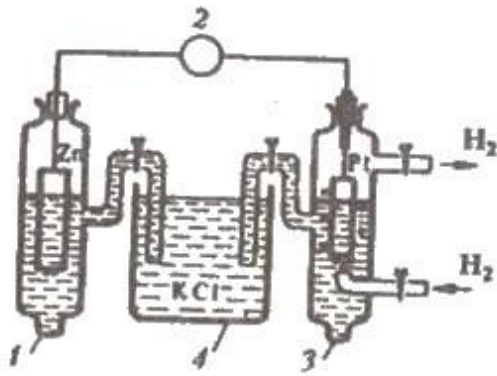
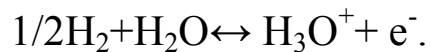
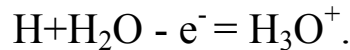


Рис. 4. Гальванічний ланцюг для вимірювання електродного потенціала:
 1. визначуваний електрод;
 2. потенціостат;
 3. стандартний водневий електрод

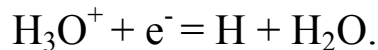
Активність іонів водню у такому розчині дорівнює одиниці. Виникнення електродного потенціалу водневого електрода можна представити так. При насиченні платинової пластинки воднем молекули останнього розпадаються на атоми, які адсорбуються на поверхні пластинки. З відомими наближенням можна уявити, що електрод виготовлено з твердого водню, який в подальшому веде себе як метал. На межі поділу фаз встановлюється рівновага:



Коли стандартний водневий електрод з'єднують з електродом, що окиснюється важче водню, на ньому відбувається процес окиснення:



При з'єднанні стандартного водневого електрода з електродом, що окиснюється легше водню, відбувається процес відновлення іонів водню:



Якщо пластинку металу, занурену в розчин його солі з активністю іонів, рівній одиниці, з'єднати зі стандартним водневим електродом, як показано на рис.4, то утвориться гальванічний елемент, електрорушійну силу (ЕРС) якого легко виміряти. ЕРС, виміряна при 25 °С, і буде величиною стандартного електродного потенціалу металу. Так, якщо електродом слугує цинк, занурений у розчин його солі з активністю іонів, що дорівнює одиниці, і з'єднати зі стандартним водневим електродом, то схему гальванічного елемента можна записати так: (-)Zn|Zn²⁺||H₂SO₄|H₂,Pt(+). В такому елементі здійснюється реакція: Zn+2H⁺=Zn²⁺+H₂, а електрони по зовнішньому ланцюгу рухаються від цинкового до водневого

електрода. Стандартний електродний потенціал цинкового електрода дорівнює “- 0,763В”.

Якщо електродом слугує мідь за тих же умов в поєднанні зі стандартним водневим електродом, отримаємо гальванічний елемент: (-)Pt, H₂|H₂SO₄||Cu²⁺|Cu(+). ЕРС такого електрода, а отже, і стандартний електродний потенціал міді дорівнює “ +0,337В”. В даному випадку відбувається реакція Cu²⁺+H₂=2H⁺+ Cu , а електрони по зовнішньому ланцюгу рухаються від водневого електрода до мідного. З цих прикладів легко зробити висновок, що стандартні потенціали електродів, що посиляють електрони до водневого електрода, мають знак “мінус”, а приймають електрони від водневого електрода - знак “плюс”. У всіх гальванічних елементів негативний електрод називають анодом, позитивний - катодом. **Головною характеристикою гальванічного елемента є його електрорушійна сила, що дорівнює різниці електродних потенціалів катода та анода**

$$E_{PC} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \quad (5)$$

Значення електродних потенціалів металів створюють *ряд стандартних електродних потенціалів або електрохімічний ряд напруг металів*. Чим менша алгебраїчна величина E° металу, тим вищі його хімічна активність і відновна здатність.

Для визначення електрорушійної сили гальванічного елемента слід дотримуватися наступної схеми:

- 1.Визначення електродних потенціалів згідно з рівнянням Нернста.
- 2.Визначення катода й анода.
- 3.Запис схеми гальванічного елемента.
- 4.Запис електродних процесів, визначення напрямку руху електронів.
- 5.Визначення електрорушійної сили елемента за формулою $E_{PC} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$. Слід пам'ятати, що ЕРС завжди позитивна величина.

Приклад. Гальванічний елемент складається з металічного цинку, зануреного в 0,1 М розчин цинк нітрату, та металічного свинцю, зануреного в 0,02 М розчин плюмбум (II) нітрату. Визначити ЕРС елемента, написати рівняння електродних процесів, скласти схему елемента. Стандартні електродні потенціали для цинку та свинцю відповідно дорівнюють: $E_{Zn^{0}/Zn^{2+}}^0 = - 0,76 \text{ В}$; $E_{Pb^{0}/Pb^{2+}}^0 = + 0,13 \text{ В}$.

Розв'язання

1. Розраховуємо потенціали окремих електродів за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg C(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 0,1 = -0,76 + 0,03(-1) = -0,79 \text{ В};$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg C(\text{Pb}^{2+}) = -0,13 + 0,059/2 \cdot \lg 0,02 = -0,13 + 0,03(-2) = -0,18 \text{ В}.$$

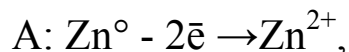
2. Визначення катода й анода: анодом виступає цинк, електродний потенціал якого менше в порівнянні зі свинцем

$$-0,79 \text{ В (А)} \qquad -0,18 \text{ В (К)}$$

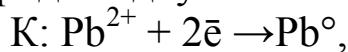
3. Схема гальванічного елемента:



4. Електродні процеси:



на цинковому електроді відбувається процес окиснення цинку;



на свинцевому електроді відбувається відновлення катіонів свинцю.

5. ЕРС - ?

$$\text{ЕРС} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В}.$$

Відповідь:

ЕРС гальванічного елемента дорівнює 0,61 В.

Хімічні джерела струму

Для отримання електричної енергії можна використовувати будь-яку окисно-відновну реакцію, але процеси окиснення відновника і відновлення окисника треба розділити і провести їх на окремих електродах.

Пристрої, що виробляють електричний струм за рахунок енергії окисно-відновних реакцій, називають хімічними джерелами струму або гальванічними елементами.

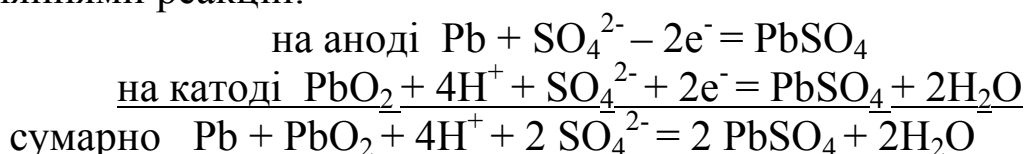
Найпростішим прикладом хімічного джерела струму може служити розглянутий вище мідно-цинковий елемент (елемент Даніеля-Якобі). Як і інші широко вживані гальванічні елементи, він належить до первинних джерел струму, тому що призначений для одноразового використання. Після розряду такі елементи до подальшої роботи непридатні.

Вторинні хімічні джерела струму – акумулятори – допускають багаторазове їх використання. **Акумулятори – це прилади для накопичування хімічної енергії, яка в разі потреби може перетворюватися в електричну енергію, їх широко застосовують у різних галузях техніки і зв'язку.**

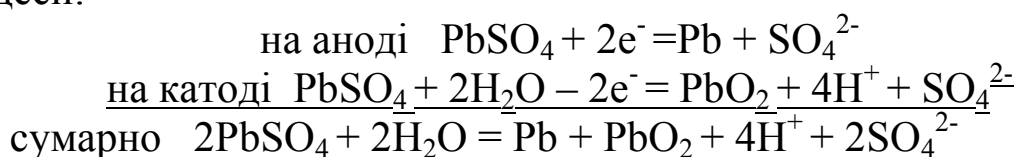
Акумулятори характеризуються оборотністю: після розрядки їх працездатність може бути відновлена пропусканням струму від зовнішнього джерела в зворотному напрямку (електроліз). Анод при розрядці акумулятора служить катодом при зарядці. Найбільш поширені свинцевий (кислотний) і залізо-нікелевий (лужний) акумулятори. **Свинцевий акумулятор** складається з двох перфорованих свинцевих пластин, одна з яких після зарядки заповнена губчастим свинцем (анод), а інша – оксидом свинцю (IV) (катод). Електролітом слугує 30%-вий розчин сульфатної кислоти.

Схема акумулятора: $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$.

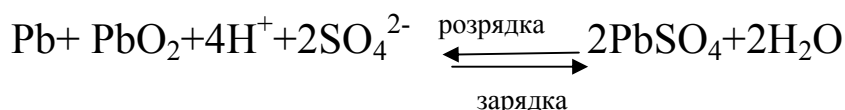
Процес розрядки акумулятора може бути представлений рівняннями реакцій:



Акумулятор вважається розрядженим при досягненні напруги на електродах до 1,8 В. При зарядці акумулятора відбуваються процеси:



Як видно, процеси зарядки і розрядки акумулятора оборотні. Їх можна виразити одним рівнянням:



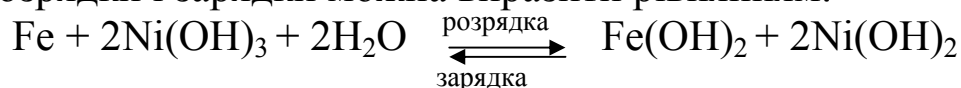
Електрорушійна сила свинцевого акумулятора з урахуванням стандартних електродних потенціалів складає:

$$\begin{aligned} E_{PC} &= E^{\circ}_{\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}} - E^{\circ}_{\text{PbSO}_4 / \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}} = 1,685 - (-0,356) \\ &= 2,041 \text{ В.} \end{aligned}$$

До лужних акумуляторів належать залізо - нікелевий, кадмієво - нікелевий, срібно - цинковий акумулятори. Електролітом є 20 –30 % розчин луку (KOH або LiOH)

У *залізо-нікелевому акумуляторі* активною масою анода є губчасте залізо; катода – нікель гідроксид Ni(OH)₃, електролітом – 30%-ий розчин KOH. Схема акумулятора: (-) Fe|KOH|Ni(OH)₃(+).

Процес розрядки і зарядки можна виразити рівнянням:



ЕРС акумулятора 1,4В; вигідно відрізняється від свинцевого – малою масою, простотою догляду і значним терміном служби. При порушенні герметичності акумуляторів розчини кислот, лугів та продукти корозії потрапляють у навколишнє середовище, що призводить до його забруднення, тобто ці джерела електричного струму екологічно небезпечні.

Паливні елементи. У паливному елементі хімічна енергія реакції горіння (окиснення) палива безпосередньо перетворюється в електричну енергію, тому ККД його перевищує 80%.

Як і в будь-якому іншому хімічному джерелі струму, реакція між відновником (паливом) і окисником відбувається на двох просторово розділених електродах. На аноді відбувається реакція електрохімічного окиснення палива з віддачею електронів у зовнішній ланцюг, на катоді – відновлення окисника, для чого використовуються електрони із зовнішнього ланцюга.

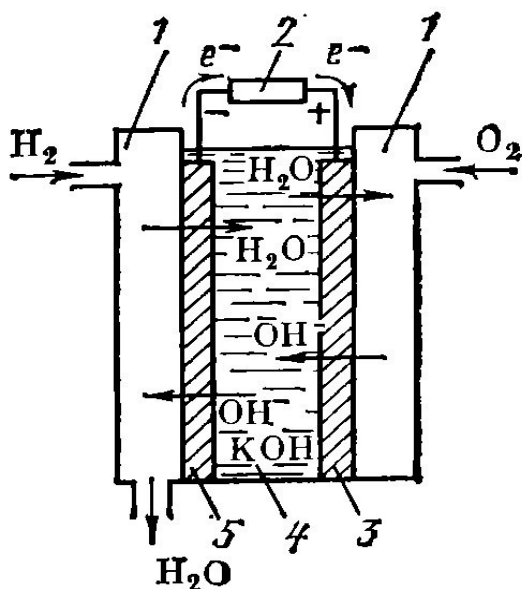


Рис.5. Схема будови воднево – кисневого паливного елемента з рідким електролітом:

1. газова камера;
2. користувач електроенергії;
- 3 позитивний електрод;
4. електроліт;
5. негативний електрод

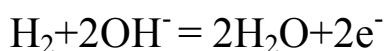
Електролітами слугують водні розчини лугів або кислот, розплавлені карбонати або гідроксиди металів.

На теперішній час найчастіше використовують воднево-кисневий паливний елемент. Конструкція його надзвичайно проста (рис. 5). У герметично закритій посудині встановлено 2 пористих металічних (найчастіше нікелевих) електроди, розділених шаром розчину калій або натрій гідроксиду. До поверхонь електродів подають газоподібні водень і кисень відповідно. Схема елемента з лужним електролітом має вигляд $(-) \text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2 (+)$. Елемент працює при 50 - 70 °С і атмосферному тиску. На електродах протікають реакції:

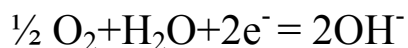
Як правило, в паливних елементах застосовують рідке або газоподібне паливо. Тверде паливо (вугілля, кокс, торф, тощо) мало реакційно здатне, може бути окислене лише при температурах понад 1000 °С. Твердопаливні елементи перебувають у стадії розробки.

З рідких палив найбільш перспективними є метиловий і етиловий спирти, формальдегід, гідразин, з газоподібних – водень, оксид Карбону (II), бензин, етилен, бутан, пропан та інші газоподібні вуглеводні, горючі гази (водяний, генераторний, доменний). Як окисник застосовують повітря або кисень.

на аноді – електрохімічне окиснення водню:



на катоді – електрохімічне відновлення (іонізація) кисню:



Сумарне рівняння реакції:



тобто елемент заснований на принципі, зворотному електролізу води.

Паливні елементи відрізняються високим коефіцієнтом корисної дії; в них немає рухомих частин, їх конструкція проста і постійно готова до роботи; вони дають високу потужність на одиницю об'єму і маси, працюють безшумно і без виділення шкідливих вихлопних газів і кіптяви. Все це робить можливим і доцільним використання паливних елементів в різних галузях народного господарства. Для космічних апаратів та приладів потрібні саме такі джерела енергії, особливо незамінні при тривалих польотах. Тому вони широко застосовуються у супутниках, космічних кораблях, а також в електрохімічній промисловості.

Контрольні питання:

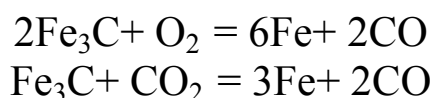
1. Що називають гальванічним елементом? Його основні характеристики.
2. В якому напрямку рухаються електрони в гальванічному елементі?
3. Що розуміють під стандартним електродним потенціалом?
4. Як вимірюють стандартні електродні потенціали? Навести приклади.
5. Написати рівняння Нернста. З якою метою його використовують?
6. При якій молярній концентрації катіонів Sn^{+2} потенціал олов'яного електрода дорівнює стандартному потенціалу водневого електрода?
7. Записати схему і рівняння електродних процесів, розрахувати ЕРС гальванічного елемента, складеного із свинцевої та магнієвої пластин, занурених у розчини своїх солей. Концентрація іонів магнію і свинцю в розчинах дорівнює 0,1М.
8. Скласти схему двох гальванічних елементів, в одному з яких нікель є катодом, а в іншому — анодом. Написати для кожного з них електронні рівняння реакцій, розрахувати ЕРС, використавши значення стандартних електродних потенціалів.
9. Гальванічний елемент складається з мідного електрода, зануреного в 0,05 М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та стандартного водневого електрода. Визначити його ЕРС. Написати електронні рівняння реакцій та сумарну реакцію, що відбуваються в гальванічному елементі.
10. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Скласти схему, написати рівняння електродних процесів та розрахувати ЕРС гальванічного елемента, який складається зі срібних електродів, занурених у 0,01 М та 1 М розчини солей Аргентуму.

Корозія металів. Захист металів від корозії

Корозія металів є довільне руйнування металів внаслідок їх взаємодії з навколишнім середовищем. Корозія завдає дуже великої шкоди народному господарству, знищує близько 10 % всього виплавленого (кожен рік) металу, що становить десятки мільйонів тонн. Але шкода від корозії не обмежується тільки втратою металу внаслідок його окиснення. Достатньо виникнення навіть маленької дірки у паровому котлі, приладі чи хімічному устаткуванні і вся споруда стає непридатною до експлуатації. Крім того, внаслідок корозії втрачаються такі цінні властивості металів, як міцність, пластичність, погіршуються їх електричні, магнітні властивості, змінюються розміри деталей, порушується герметичність апаратів тощо. Боротьба з корозією є одним з найважливіших завдань, особливо в індустріально розвинутих країнах. Для того щоб активно боротися з корозією, треба знати механізм окисно-відновних перетворень, що відбуваються при корозії металів або сплавів. **За механізмом розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.**

Хімічна корозія - це корозія у газах та неелектролітах. Газова корозія відбувається внаслідок дії на метал окремих газів (наприклад, кисню, хлору, галогенів) або суміші газів. Найчастіше хімічна корозія відбувається при високих температурах ($t^0 > 500^{\circ}\text{C}$), наприклад, корозія двигунів внутрішнього згорання, деталей турбін, ракетних двигунів тощо, окиснення металів в печах, домнах тощо.

Для сплавів важливою є також різниця у швидкості окиснення їх компонентів. Це призводить до зміни складу сплавів, що впливає на їх фізичні властивості. Особливо небезпечним є зменшення внаслідок корозії вмісту Карбону, який міститься в сталі у вигляді ферум карбіду Fe_3C . При нагріванні сталі атоми Карбону під дією O_2 та CO_2 окиснюються швидше, ніж атоми Феруму:



Вміст атомів Карбону на поверхні сталі зменшується і тверда сталь перетворюється на м'яке залізо.

Отже, в основі хімічної корозії – звичайні хімічні окисно - відновні реакції, тобто процес хімічної корозії не пов'язаний з електричним струмом.

Електрохімічна корозія

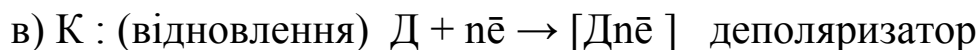
Електрохімічна корозія спостерігається в середовищах, що є електролітами (атмосфера, морська і річкова вода, ґрунти, розчини, розплави солей, кислот, лугів) і супроводжується утворенням гальванопар – гальванічних елементів.

Внаслідок електрохімічної корозії виникає електричний струм. Це пояснюється тим, що кожний метал містить домішки інших металів або неметалів, і практично завжди поверхня металу вкрита розчином електроліту. За рахунок цього утворюється гальванічний елемент, анодом якого є більш активний метал, що окиснюється; на катоді відбувається відновлення окисника (при корозії окисник називають деполяризатором).

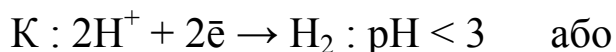
Схематично процес корозії можна представити таким чином:



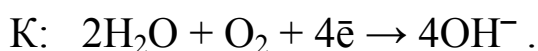
б) перебіг електронів від аноду (А) до катоду (К);



У кислих середовищах на катоді відбуваються процеси:

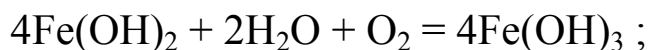
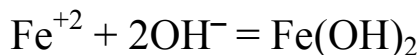
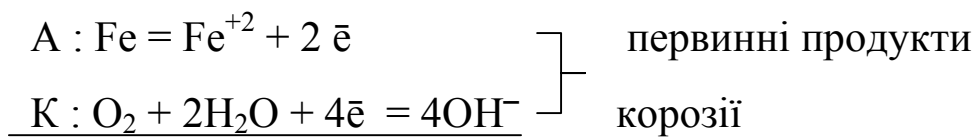


Виділення водню на катоді називають водневою деполяризацією. У нейтральних і лужних середовищах спостерігається киснева деполяризація



За умовами перебігу виділяють ґрунтову, атмосферну, морську корозію та корозію під дією блукаючих струмів. Корозія чавуну і сталі пояснюють утворенням і роботою гальванічного елемента у вологому повітрі (атмосферна, морська корозія). Залізо, віддаючи електрони менш активному металу або Карбону –

окиснюється, кисень повітря, приймаючи електрони, відновлюється і разом з водою утворює іони гідроксиду. Схему корозії заліза можна подати рівняннями:



Корозія у ґрунті газо-водо- і нафтопроводів та деталей будівельних споруд зумовлена наявністю у ґрунті кислот і інших агресивних речовин, а також кисню і води, інтенсивність такої корозії залежить від вологості ґрунту, вмісту в ньому кисню та інших факторів.

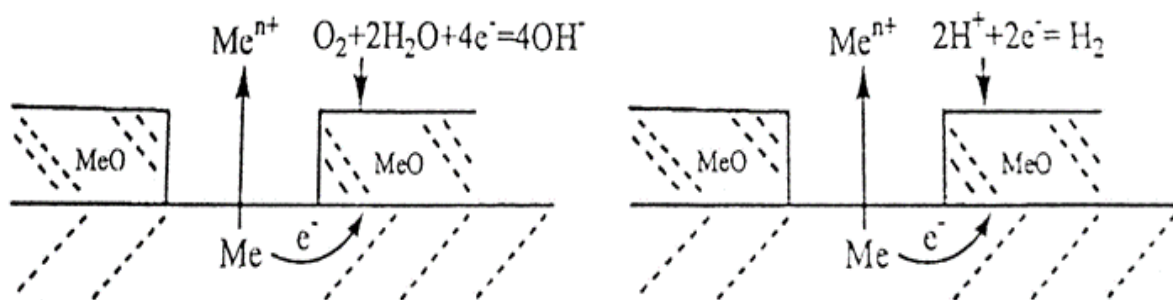
За характером руйнування поверхні розрізняють суцільну і місцеву корозію. Суцільна, або загальна корозія, розподіляється більш рівномірно по всій поверхні металу, місцева корозія зосереджується на окремих ділянках і має вигляд цятки та плями.

Фактори, що сприяють корозії

1. Контакт матеріалів різної природи:

а) у приладах та механізмах – це контакт деталей, вироблених з різних металів; б) у технічних металах – це контакт основного металу з домішками інших металів; в) у сплавах – це контакт різних компонентів сплавів.

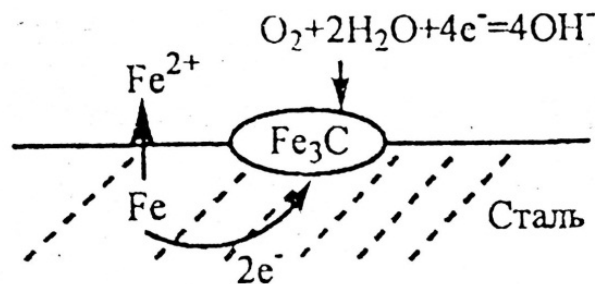
2. *Пори та ушкодження оксидної плівки*, що вкриває поверхню металу. Катодом корозійного гальванічного елемента є оксидна плівка, а оголена поверхня металу – анодом, тобто при цьому руйнується метал.



3. Механічні деформації, що виникають внаслідок обробки металу.

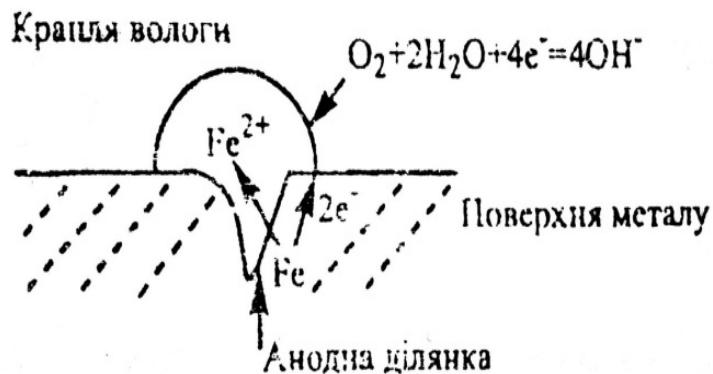
При контакті двох ділянок металу – деформованого та недеформованого – виникає корозійний гальванічний елемент, анодом якого є деформована ділянка металу. Саме тому поломки металевих виробів відбуваються у місцях пересувань, свердління, витягування тощо.

4. Неметалічні включення, які містять метал. Наприклад, сталь містить включення ферум карбїду Fe_3C . Ці включення при корозії сталі є катодами, а основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода.



5. Нерівномірне постачання поверхні металу киснем повітря.

Якщо на поверхні металу перебувають сторонні частинки, наприклад, крапельки вологи, бульбашки будь-якого газу, частинки бруду, то під ними швидко вичерпується кисень повітря. Ці ділянки поверхні металу є анодами корозійних гальванічних елементів, що виникають, а більш забезпечені киснем ділянки є катодами. Оскільки площа поверхні анода набагато менша за площу поверхні катода, густина корозійного струму на анодних ділянках значно збільшується через те, що розчинення металу зосереджується на маленькій площі поверхні металу, осередки корозії мають вигляд булавочних уколів (пітингова корозія).



Захист металів від корозії

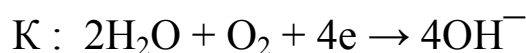
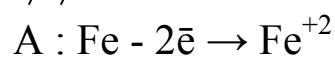
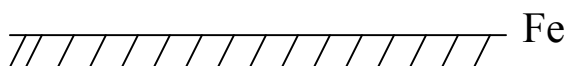
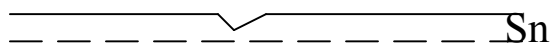
Методи захисту від корозії досить різноманітні. Найважливішими з них є: захист поверхні металу покриттями; створення сплавів з антикорозійними властивостями; електрохімічні методи (протекторний захист та електрозахист); змінення складу середовища.

Захисні покриття можна поділити на три основні групи: хімічні, неметалічні, металічні.

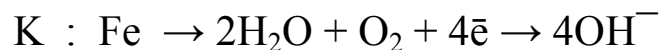
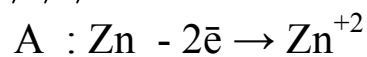
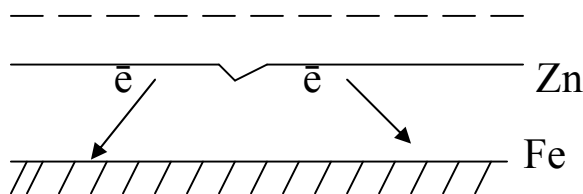
Хімічні покриття. Захисні плівки добувають обробкою поверхні металу різними хімічними реагентами. Цей метод захисту називають **пасивацією металу**. Пасиваторами, тобто речовинами, що утворюють захисні плівки, найчастіше є різні окисники: HNO_3 концентрована та її солі, хромати, концентрована H_2SO_4 . При цьому, на поверхні металу утворюються хімічно стійкі оксидні плівки наприклад Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 тощо. Іноді на поверхню металу наносять нерозчинну у воді захисну плівку солі. Так, щоб запобігти корозії застосовують фосфатування сталі, яке полягає в утворенні на її поверхні плівки фосфатів заліза і мангану. Для фосфатування використовують суміш солей $\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2$ і $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$.

Неметалічні покриття. До них належать покриття металів лаками, фарбами, емалями, мастилами тощо.

Металічні покриття, тобто шар певного металу наносять на поверхню іншого металу. При цьому можуть бути два варіанти покриття: анодне і катодне. **Катодне покриття це покриття , при якому метал, яким захищають має більший електродний потенціал в порівнянні з металом, який захищають.** В такому випадку на поверхню металу наносять шар малоактивного металу (луджене залізо, тобто залізо вкрите оловом; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = - 0,44 \text{ В}$; $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = - 0,14 \text{ В}$).



Анодне покриття це покриття , при якому метал, яким захищають має менший електродний потенціал в порівнянні з металом, яким захищають. При анодному покритті ізолюється менш активний метал, тобто на його поверхню наносять активніший метал (оцинковане залізо), який утворює стійку проти корозії захисну плівку. $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = - 0,76 \text{ V}$; $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = - 0,44 \text{ V}$).



В обох випадках утворюються відповідні гальванічні елементи.

Створення протикорозійних сплавів

Якщо для експлуатації того чи іншого металу немає спеціальних обмежень, використовують так звані леговані сплави. Такі сплави утворюють при додаванні до основного металу невеликих домішок вуглецю, силіцію, міді, хрому, нікелю, молібдену, ванадію тощо. Сплави, утворені на основі заліза з домішками певних металів, називають легованими сталями. Зазначені сполуки мають більший електродний потенціал в порівнянні з чистим Ферумом.

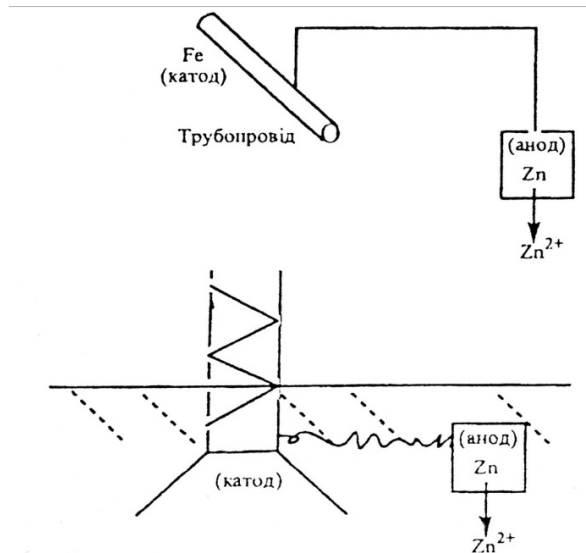
Електрохімічні методи захисту від корозії

Суть електрохімічних методів захисту металів від корозії полягає в тому, що металеву конструкцію, яку захищають від корозії, використовують як катод або анод. Розрізняють катодний і протекторний метод захисту. Такі методи застосовують тоді, коли металева конструкція працює в умовах вологого ґрунту або в агресивному водному середовищі (трубопроводи, кораблі, палі морських нафтопромислів тощо).

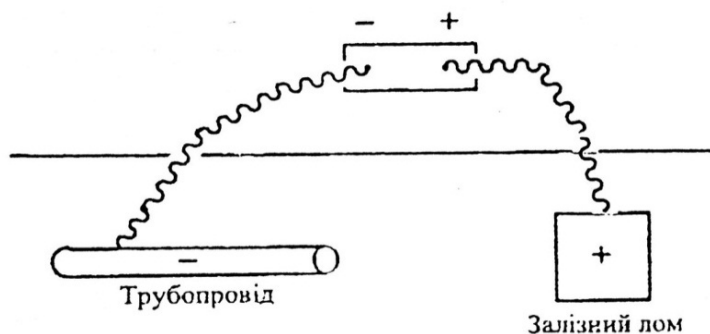
При **протекторному захисті** штучно створюють гальванічний елемент, в якому катодом є конструкція, яку захищають, а анодом (протектор) – більш активний метал, який контактує з катодом. Так, якщо

до корпусу корабля приєднати цинкову пластину, яка є анодом (протектором), то корозія корпусу не відбувається. При цьому розчинятиметься цинковий анод (протектор), оскільки цинк має більш негативний електродний потенціал в порівнянні із залізом.

Матеріалами для протекторів найчастіше є цинк, магній, магнієві та алюміній-цинкові сплави.



При **катодному захисті** металева конструкція або будь-який виріб приєднується до негативного полюса джерела постійного струму. У якості анода використовують залізо (рейка, балка, металевий брухт) або графітову пластинку, які занурюють у розчин або закопують у ґрунт. На поверхні металевого виробу накопичуються електрони, які утримують катіони металу Me^{n+} на поверхні виробу.



Зміна корозійного середовища

Зменшення швидкості корозії досягають усуненням або зниженням концентрації агресивних реагентів у навколишньому середовищі. Наприклад, знекиснення розчинів, яке досягається кип'ятінням розчинів

або продуванням через розчини інертних газів. Крім того, з цією метою застосовують **інгібітори корозії**. Інгібіторами корозії (від латинського слова *inhibire* - гальмувати) називають речовини, незначні добавки яких до корозійного середовища різко зменшують корозію, не змінюючи при цьому агресивних властивостей середовища. Дія інгібіторів полягає в тому, що на поверхні металу вони утворюють захисну плівку, яка ізолює метал від середовища або так змінює електродний потенціал металу, що активність його зменшується. Як інгібітори використовують різні неорганічні та органічні речовини або їх суміші. До неорганічних інгібіторів належать хромати, нітрити, фосфати та інші солі. Так, у нейтральному розчині, що містить 0,5 % циклогексиламоній хромату $[C_6H_{11}NH_3]_2Cr$ протягом 420 діб не кородує сталь, мідь, латунь, бронза, і майже не кородує алюміній. До органічних інгібіторів корозії належать амоніак, альдегіди, меркаптани тощо. Цей спосіб застосовують тільки тоді, коли металеві вироби експлуатують в обмеженому об'ємі розчинів, наприклад, у парових котлах, у деяких хімічних апаратах, системах охолодження тощо.

Приклад . Скласти схему корозійного гальванічного елемента, що виникає у вологому повітрі при корозії сталі (атмосферна корозія). Записати рівняння електродних та вторинних процесів.

Розв'язання.

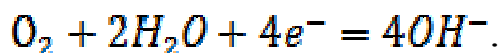
При корозії сталі основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода, а включення ферум карбїду Fe_3C є катодом корозійних гальванічних елементів:



Анодний процес:



Катодний процес:



Вторинні процеси:

а) катіони Fe^{2+} сполучаються з іонами OH^-



б) окиснення $Fe(OH)_2$ киснем повітря:



в) утворення іржі (зневоднення):



Контрольні питання:

1. Які із зазначених металів Sn, Cr, Cu, Pb можуть утворювати анодне покриття на нікелі. Відповідь пояснити.
2. Які процеси відбуваються при корозії оцинкованого заліза в кислому середовищі? Скласти відповідні рівняння реакцій.
3. Навести приклади та пояснити суть анодного та катодного захисту металів від корозії.
4. Залізо перебуває в контакті з міддю. Який з металів буде окиснюватися при корозії, якщо ця пара металів потрапить в кисле середовище. Написати схему утвореного гальванічного елемента, розрахувати його електрорушійну силу, скласти рівняння реакцій, що відбуваються на електродах.
5. Порівняти корозійну стійкість заліза, вкритого цинком, і заліза, вкритого кадмієм, в середовищі вологого повітря. Відповідь підтвердити розрахунками ЕРС.
6. Нікель перебуває в контакті зі сріблом у вологому повітрі. Записати схему утвореного корозійного гальванічного елемента, рівняння реакцій на катоді та аноді, визначити ЕРС гальванічного елемента.
7. Мідь вкрита оловом. При порушенні олов'яного покриття утворився гальванічний елемент $(-)\text{Sn}|\text{H}^+|\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2(\text{Cu})(+)$, який дає струм силою 7,5 А. Скільки грамів олова розчиниться та скільки літрів водню виділиться на мідному катоді за 25 хв?
8. Залізо вкрите хромом. Який з металів буде кородувати в разі порушення поверхневого шару покриття в атмосфері вологого повітря? Скласти схему процесів, що відбуваються на електродах утвореного гальванічного елемента та обчислити його ЕРС.
9. Згідно з яким принципом вибирають метали для захисного покриття? Навести приклади металів, що застосовуються як анодні покриття для бронз (сплави міді з оловом). Написати схеми процесів, що відбуваються при порушенні цілісності гальванічного покриття.
10. При роботі гальванічного елемента, що утворився при корозії алюмінію, що знаходиться в контакті з хромом, на хромовому катоді відновилося 0,034 л кисню. Визначити на скільки грамів при цьому зменшилася маса алюмінієвого електрода.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ямборак Р. С. Хімія : навч. – метод. посіб. – Кам'янець-Подільський : ФОП Сисин Я. І., 2014. – 524 с.
2. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії / Б. М. Михалічко – К. : Знання, 2009. – 548 с.
3. Загальна та неорганічна хімія : в 2-х ч. / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських. – К. : Педагогічна преса, 2002. – Ч.І – 2002. – 520 с. ;
Ч.ІІ – 2002. – 784 с.
4. Загальна хімія / О . І. Буря, М. Ф. Повхан, О. П. Чигвінцева. – Дніпропетровськ : Наука і освіта, 2002. – 307 с.
5. Корчинський Г. А. Хімія / Г. А. Корчинський. – Вінниця : Поділля, 2000. – 525 с.
6. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія / Н. В. Романова. – К. : Вища школа, 1999. – 480 с.
7. Загальна хімія / О. І. Буря, М. Ф. Повхан, О. П. Чигвінцева. – Дніпропетровськ : Пороги, 2005. – 360 с.
8. Хомченко Г. П. Неорганическая химия / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. – М. : Высшая школа, 1987. – 464 с.
9. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1986. – 272 с.
10. Неділько С. А. Загальна та неорганічна хімія. Задачі та вправи / С. А. Неділько, П. П. Попель . – К. : Вища школа, 2002. – 249 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

НАЙВАЖЛИВІШІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ КОНСТАНТИ ТА ФІЗИЧНІ ВЕЛИЧИНИ

У хімії найчастіше користуються такими кількісними фізичними показниками як маса, об'єм, кількість речовини, відносна атомна та молекулярна маса, молярна маса, молярний об'єм, моль тощо.

З 1961 року у світі використовується Міжнародна система фізичних величин СІ (система інтернаціональна), що має таке співвідношення з системою фізичних величин:

одиниці маси (m)	$1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$
одиниці об'єму (V)	$1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$
одиниці густини (ρ)	$1 \text{ г/мл або г/см}^3 = 10^{-3} \text{ г/л}$ $\text{або г/дм}^3 \text{ або } 10^{-9} \text{ кг/м}^3$
одиниці часу (t)	$1 \text{ год} = 60 \text{ хв або } 3600 \text{ с}$
одиниці тиску (p)	$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.рт.ст.} = 101325 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа}$ $\text{або } 1 \text{ мм.рт.ст.} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм} =$ $= 13,322 \text{ Па}$
одиниці теплоти та енергії (Q,E)	Джоуль(Дж = Нм) $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ $\text{або } 1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
температура за Кельвіном (K)	$K = +273,15^\circ\text{C}$ (за Цельсієм)
атомна одиниця маси	$1 \text{ а.о.м.} = 1,66037 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
число Авогадро	$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
заряд електрона	$e = (4.8030 \pm 0.0001) \cdot 10^{-10} \text{ ел.ст.од.} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
маса електрона	$m = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 0,00054860 \text{ а.о.м.}$
газова стала	$R = 1,9872 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $= 8,3143 \text{ ДжК}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $= 0,082057 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
молярний об'єм	(ідеальний газ, $0^\circ\text{C}, 101325 \text{ Па}$) = $= 22,414 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = 22,414 \text{ л} =$ $= 2,241436 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
стала Планка	$h = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с} = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
стала Фарадея	$F = N \cdot e = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$
швидкість світла у вакуумі	$2,99795 \cdot 10^8 \text{ м/с}$

PERIODYCHNA SYSTEMA ELEMENTIV D. I. MENDELEVA										VIII				
I	1											2	VIII	
	1	PERIODYCHNA SYSTEMA ELEMENTIV D. I. MENDELEVA										2	VIII	
	1											2	VIII	
	1											2	VIII	
I	1											2	VIII	
II	2											10	VIII	
III	3											18	VIII	
IV	4											26	VIII	
V	6											44	VIII	
VI	8											76	VIII	
VII	10											108	VIII	
* ЛАНТАНОЇДИ														
** АКТИНОЇДИ														



Формули деяких кислот, назви їх аніонів

Формула кислоти	Назва кислоти	Аніон	Назва аніону
1	2	3	4
Оксигенвмісні			
CH ₃ COOH	Ацетатна	CH ₃ COO ⁻	Ацетат
HBO ₂	Метаборна	BO ₂ ⁻	Метаборат
H ₃ BO ₃	Ортоборна	[B(OH) ₄] ⁻	Борат
H ₂ CO ₃	Карбонатна (вугільна)	CO ₃ ²⁻	Карбонат
		HCO ₃ ⁻	Гідрогенкарбонат
H ₂ SiO ₃	Силікатна (кремнієва)	SiO ₃ ²⁻	Силікат
		HSiO ₃ ⁻	Гідрогенсилікат
H ₂ SO ₃	Сульфітна (сірчиста)	SO ₃ ²⁻	Сульфіт
		HSO ₃	Гідрогенсульфіт
H ₂ SO ₄	Сульфатна (сірчана)	SO ₄ ²⁻	Сульфат
		HSO ₄ ⁻	Гідрогенсульфат
HNO ₂	Нітрітна (азотиста)	NO ₂ ⁻	Нітріт
HNO ₃	Нітратна (азотна)	NO ₃ ⁻	Нітрат
HPO ₃	Метафосфатна (метафосфорна)	PO ₃ ⁻	Метафосфат
H ₃ PO ₄	Ортофосфатна (ортофосфорна)	PO ₄ ³⁻	Ортофосфат
		HPO ₄ ²⁻	Гідрогенортофосфат
		H ₂ PO ₄ ⁻	Дигідрогенортофосфат
H ₄ P ₂ O ₇	Дифосфатна	P ₂ O ₇ ⁴⁻	Дифосфат

	(пірофосфатна)	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	Гідрогендифосфат
HClO	Хлорнуватиста	ClO^-	Гіпохлорит
HClO_2	Хлориста	ClO_2^-	Хлорит
HClO_3	Хлорнувата	ClO_3^-	Хлорат
HClO_4	Хлорна	ClO_4^-	Перхлорат
HMnO_4	Перманганатна (марганцева)	MnO_4^-	Перманганат
H_2MnO_4	Манганатна	MnO_4^{2-} HMnO_4^-	Манганат Гідрогенманганат
H_2CrO_4	Хромова	CrO_4^{2-} HCrO_4^-	Хромат Гідрогенхромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромова	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ HCr_2O_7^-	Дихромат Гідрогендихромат
Безоксигенні			
HF	Фтороводнева (плавикова)	F^-	Фторид
HCl	Хлороводнева (соляна)	Cl^-	Хлорид
HBr	Бромоводнева	Br^-	Бромід
HI	Йодоводнева	I^-	Йодид
HCN	Ціановоднева (синильна)	CN^-	Ціанід
HCNS	Тіоціановодне ва (роданиста)	SCN^-	Роданід (тіоціонат)
H_2S	Сульфідна (сірководнева)	S^{2-} HS^-	Сульфід Гідрогенсульфід

Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем у водних розчинах при 25°C

Елемент	Електродний процес	E°, В
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,04
K	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925
Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923
Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-1,847
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-2,363
Mn	$\text{Mn}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,17
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cr}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	+1,33
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{+3} + 1\bar{e} = \text{Fe}^{+2}$	+0,771
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,40
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25

Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{+4} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{+2}$	+0,15
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{+4} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{+2}$	+1,69
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	+0,00
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,52
Hg	$\text{Hg}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,85
	$\text{Hg}_2^{+2} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	+0,79
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
S	$\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,36
Br_2	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	1,065
I_2	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,535
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	0,987
$1/2\text{F}_2$	$1/2\text{F}_2 + \bar{e} = \text{F}^-$	+2,87

Навчальне видання

ХІМІЯ

Методичні рекомендації

Укладач:

Гирля Людмила Миколаївна

Формат 60 x 84 /16 . Ум. друк. арк. 3,5
Тираж 50 прим. Зам. № _____

Надруковано у видавничому відділі
Миколаївського національного аграрного університету
54020, м. Миколаїв, вул. Георгія Гонгадзе, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02. 2013р.

