

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»

Кафедра «Общая и неорганическая химия»

## **ХИМИЯ**

Методические указания, контрольные задания по курсу общей химии для  
студентов нехимических специальностей заочной формы обучения

Часть 2

Нижний Новгород 2013

Составители: А.Д. Самсонова, О.Н. Ковалева, Т.В Сазонтьева, Г.А. Паничева

УДК 54 (07)

Химия: методические указания, контрольные задания по курсу общей химии для студентов нехимических специальностей заочной формы обучения/ НГТУ им. Р.Е. Алексеева сост.: А.Д. Самсонова, О.Н. Ковалева, Т.В Сазонтьева, Г.А. Паничева Н.Новгород, 2013. 54 с.

Предложены теоретическая часть, примеры решения типовых задач и задания по темам: «Окислительно-восстановительные реакции», «Электрохимические процессы», «Коррозия»

Научный редактор Наумов В.И.

Редактор Э. Б. Абросимова

Подп. к печ.11.04. 2013 Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.  
Печать офсетная. Печ. л. 3,375. Уч.-изд. л. 2,6.  
Тираж 1500 экз. Заказ

---

Нижегородский государственный технический  
университет им. Р.Е. Алексеева  
Типография НГТУ. 603950, Н.Новгород, ул. Минина, 24.

© Нижегородский государственный  
технический университет, им. Р.Е. Алексеева, 2013

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это такие реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

### СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления элемента – это условный заряд его атома в молекуле, если считать, что молекула состоит из ионов. Она может быть положительной, отрицательной и нулевой.

Для нахождения степеней окисления используют следующие правила:

1. Степени окисления элементов в простых веществах равны «0» (например,  $\overset{0}{\text{H}}_2$ ,  $\overset{0}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{0}{\text{S}}$ ,  $\overset{0}{\text{N}}_2$ );
2. Степень окисления щелочных металлов всегда равна «+1», а щелочноземельных «+2» (например,  $\overset{+1}{\text{Na}}$ ,  $\overset{+1}{\text{K}}$ ,  $\overset{+2}{\text{Ca}}$ );
3. Степень окисления фтора равна «-1» ( $\overset{-1}{\text{F}}$ );
4. Водород проявляет во всех соединениях степень окисления «+1», за исключением гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, в которых степень окисления водорода равна «-1» (например,  $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}$ ,  $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2$ );
5. Степень окисления кислорода в соединениях равна -2, кроме пероксидов, в которых степень окисления равна «-1» (например,  $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$ ,  $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$ ).
6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.

**Пример 1.** Определить степень окисления серы в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Решение. Атом водорода имеет степень окисления +1, а атом кислорода -2.

Для определения степени окисления серы в молекуле  $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{x}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$  составляем уравнение  $2(+1) + x + 4(-2) = 0$ , откуда  $x = +6$ .

Именно это число и является степенью окисления серы  $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$ .

Окислительно-восстановительная реакция – это единый процесс, состоящий из двух полуреакций: полуреакции окисления и полуреакции восстановления, которые идут одновременно.

*Окисление* – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.

*Восстановление* – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

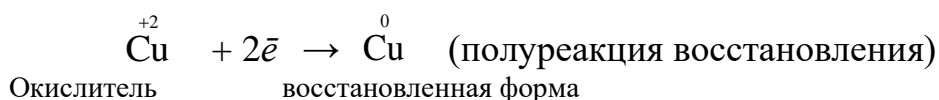
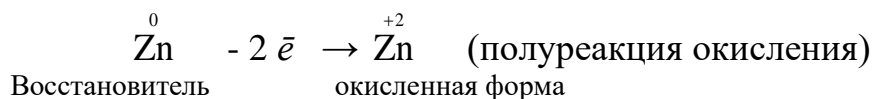
Частица, отдающая свои электроны, в ходе реакции окисляется. Ее принято называть ВОССТАНОВИТЕЛЕМ (обозначим ее как ВОС):



Частица, которая эти электроны присоединяет, в ходе реакции восстанавливается. Ее принято называть ОКИСЛИТЕЛЕМ (обозначим ее как ОК):

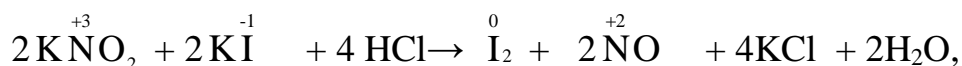


Например, в реакции  $\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+2}{\text{CuSO}}_4 \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+2}{\text{ZnSO}}_4$

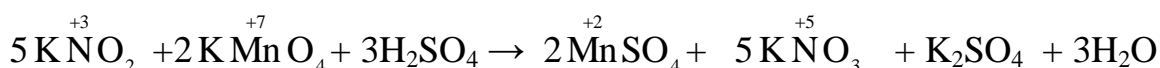


Соединения, имеющие в своем составе атомы, в высшей положительной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства. Соединения, имеющие в своем составе атомы, в низшей отрицательной степени окисления могут проявлять только восстановительные свойства. Соединения, имеющие в своем составе атомы, в промежуточной степени окисления могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например, азот может иметь следующие степени окисления: -3, -2, -1, +3, +5. В соединении  $\text{KNO}_2$  азот имеет промежуточную степень окисления +3, следовательно, нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. С достаточно сильным восстановителем он может реагировать как окислитель:



а с достаточно сильным окислителем – как восстановитель:



## СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

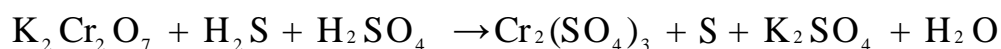
При составлении уравнений ОВР нужно учесть, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

В химии электрон обозначается  $\bar{e}$ , его условный заряд принят за «-1».

Для подбора стехиометрических коэффициентов можно использовать несколько методов. К наиболее распространенным относятся метод электронного баланса и метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций).

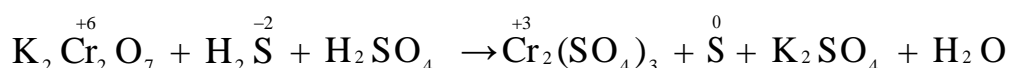
**Метод электронного баланса** является наиболее универсальным методом и применим для любых окислительно-восстановительных процессов, протекающих в любых системах (растворы, расплавы, газы). В основе метода лежит принцип сравнения степеней окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции с последующим составлением схемы электронного баланса.

**Пример 2.** Рассмотрим метод электронного баланса для уравнивания ОВ-реакции:

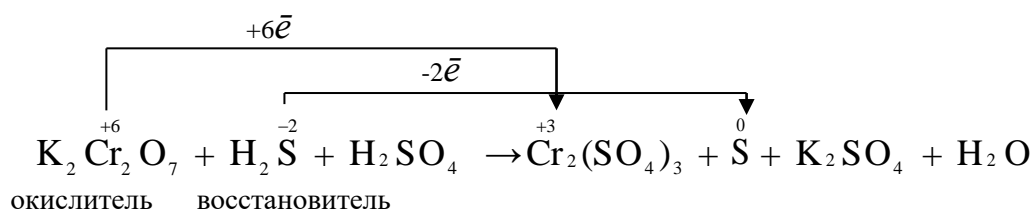


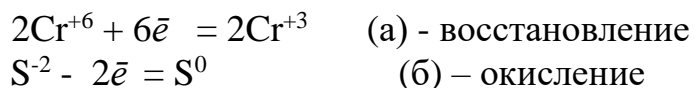
Для расстановки коэффициентов выполняем следующие действия.

1. Определяем элементы, атомы которых изменяют степень окисления:

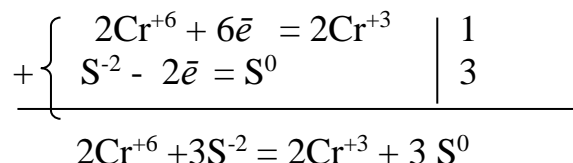


2. Находим окислитель и восстановитель в данной ОВР, составляем схему перехода электронов от восстановителя к окислителю и пишем отдельно электронные уравнения процессов окисления и восстановления с учетом того, что количество атомов, входящих в соединение, должно сохраняться. Например, в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  имеется два атома Cr, следовательно, в уравнении они должны присутствовать:





3. Уравниваем число электронов в процессе окисления и восстановления (составляем электронный баланс). В приведенной схеме необходимо уравнение (б) умножить на **3**, тогда будет принято и отдано по 6 электронов. После умножения уравнения складываются как обычные алгебраические:



4. Полученные коэффициенты называют основными. Они переносятся в молекулярную схему реакции и ставятся перед соответствующими веществами. Так как в молекулах  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  содержится по два атома хрома, двойки перед этими веществами опускаются.



5. Окончательно уравниваем число атомов каждого элемента в обеих частях молекулярного уравнения. Продукты реакции ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), имеющие коэффициенты по единице, содержат **4** моль сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), которые содержатся в серной кислоте, следовательно, перед ней ставится коэффициент **4**. Чтобы количество атомов водорода было одинаково в левой и правой части уравнения, перед водой ставится коэффициент **7**:



Проверка количества остальных атомов показывает, что все коэффициенты подобраны.

**Метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций).** Этот метод основан на составлении уравнений процессов окисления и восстановления с помощью ионов и молекул, реально существующих в растворе. Степень окисления атомов не используют, а учитывают заряды ионов и характер среды (pH), в которой протекает ОВ-реакция. В качестве частиц среды в водных растворах могут принимать участие следующие частицы:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для написания уравнения в ионно-молекулярной форме следует знать:

1. Сильные кислоты (например, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) распадаются на ионы H<sup>+</sup> и кислотный остаток, например, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 2H<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Слабые кислоты, для которых константа диссоциации  $K_d < 10^{-3}$  (например, H<sub>2</sub>S, HCN), практически не диссоциируют на ионы и записываются в молекулярном виде.

2. Сильные основания (например, LiOH, NaOH, KOH) распадаются на катион металла и гидроксид-ион OH<sup>-</sup>, например, KOH → K<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>

Слабые основания, для которых  $K_d < 10^{-3}$  (например, NH<sub>4</sub>OH), практически не диссоциируют на ионы и записываются в молекулярном виде.

3. Соли распадаются на катионы металла и кислотный остаток. Например, KBr → K<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> :



4. Оксиды (например, MnO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO) не распадаются на ионы.

5. Вода H<sub>2</sub>O ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ), пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $K_d = 1 \cdot 10^{-25}$ ) как слабые электролиты, не распадаются на ионы.

### **Схема метода ионно-электронных уравнений:**

1. Написать уравнение в ионно-молекулярной форме.  
2. Определить кислотно-щелочность среды.  
3. Определить частицы, изменившие свой заряд или состав, и записать реакции их превращения.

4. Составить материальный баланс для этих превращений, то есть количество атомов каждого из присутствующих элементов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаково.

Если исходные вещества содержат большее число атомов кислорода, чем полученные продукты, то в кислой среде каждый атом кислорода можно связать двумя ионами водорода в воду, а в нейтральной и щелочной средах – молекулой воды в гидроксид-ионы.

Если исходные вещества не содержат кислорода или содержат меньшее

число атомов кислорода, чем полученные продукты, то недостающее число атомов кислорода можно восполнить в нейтральной и кислой средах за счет молекул воды, а в щелочной – за счет двух ионов ОН.

5. Уравнять полученные реакции по зарядам с участием электронов.

6. Составить электронный баланс между полуреакциями, учитывая, что количество принятых электронов должно равняться количеству отданных. Далее, просуммировать полуреакции: сложить отдельно левые части и отдельно правые части уравнений. Если в суммарном уравнении имеются одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения, то их сократить.

7. Полученные коэффициенты перенести в молекулярное уравнение и проверить материальный баланс.

**Пример 3.** Рассмотрим метод электронно-ионных уравнений для уравнивания ОВ-реакций между  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{KNO}_2$  в кислой, нейтральной и щелочной средах.

1) в **кислой** среде реакция протекает по уравнению



1. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Для этого все сильные электролиты представляем в виде ионов, а слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  оставляем в виде молекул:



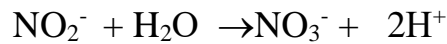
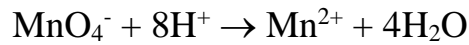
2. В уравнении присутствуют ионы  $\text{H}^+$ , следовательно, реакция протекает в кислой среде.

3. Определяем частицы, изменившие свой заряд или состав:

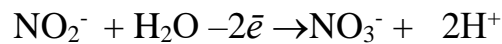
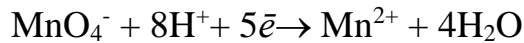


4. На основании этих превращений составляем материальный баланс с участием частиц среды. Ион  $\text{MnO}_4^-$  потерял 4 моль атомов кислорода, которые в **кислой** среде связываются 8 моль ионами водорода и превращаются в воду. Ион  $\text{NO}_2^-$  с участием воды приобрел 1 моль атомов кислорода:

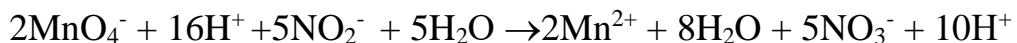
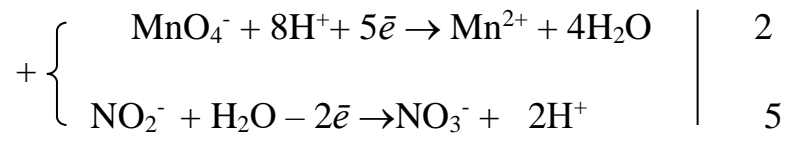




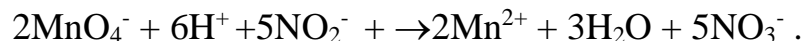
5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (+7), а справа – (+2), значит, перманганат-ион присоединил 5 электронов и восстановился. Во втором уравнении слева (-1), а справа – (+1), следовательно, ион  $\text{NO}_2^-$  потерял 2 электрона и окислился:



6. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 2, второе уравнение умножить на 5, после чего просуммировать уравнения:



В левой и правой частях уравнения имеются одинаковые частицы:  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . После их сокращения получаем *сокращенное ионно-молекулярное уравнение*:



7. Далее переносим коэффициенты в исходное уравнение:

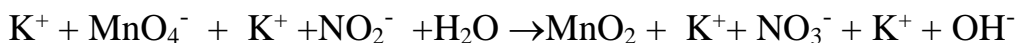


и проверяем материальный баланс.

2) в **нейтральной** среде реакция протекает по уравнению



1. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Сильные электролиты записываем в виде ионов, а слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  и малорастворимый  $\text{MnO}_2$  в виде молекул:

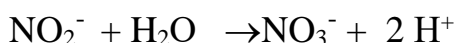
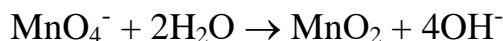


2. В уравнении присутствует  $\text{H}_2\text{O}$ , следовательно, реакция протекает в нейтральной среде.

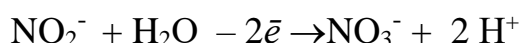
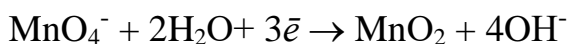
3. Определяем частицы, изменившие свой заряд и состав:



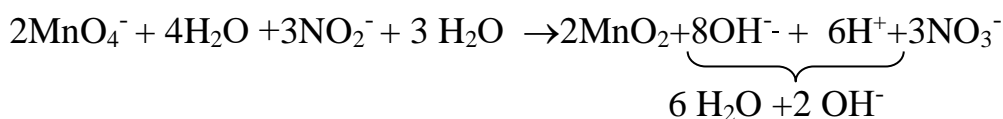
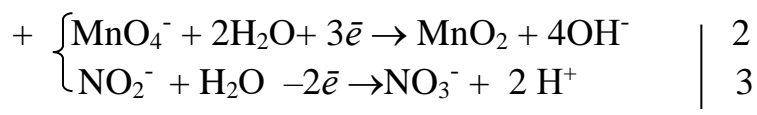
4. На основании этих превращений составляем материальный баланс с участием частиц среды. Ион  $\text{MnO}_4^-$  потерял 2 моль атомов кислорода, которые в **нейтральной** среде связываются 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и образуют 4 моль  $\text{OH}^-$ . Ион  $\text{NO}_2^-$  с участием воды приобрел 1 моль атомов кислорода:



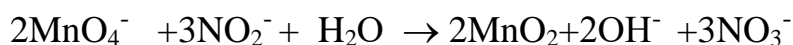
5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (-1), а справа – (-4), значит, перманганат-ион присоединил 3 электрона и восстанавливается. Во втором уравнении слева суммарный заряд (-1), а справа – (+1), следовательно, ион  $\text{NO}_2^-$  потерял 2 электрона и окисляется:



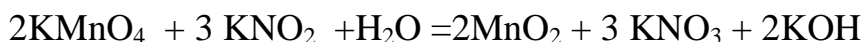
6. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 2, второе уравнение умножить на 3, после чего просуммировать уравнения:



В правой части уравнения имеются  $8\text{OH}^-$  и  $6\text{H}^+$ , которые в сумме образуют 6 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 2 моль ионов  $\text{OH}^-$ . В левой части уравнения имеется 7 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . После сокращения  $\text{H}_2\text{O}$  в левой и правой частях уравнения получаем *сокращенное ионно-молекулярное уравнение*:

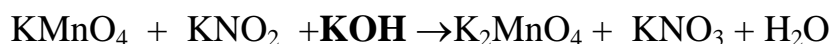


7. Далее переносим коэффициенты в исходное уравнение:

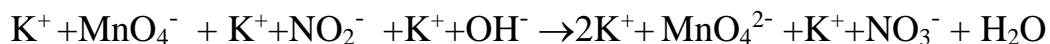


и проверяем материальный баланс.

3) в **щелочной** среде реакция протекает по уравнению



1. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Для этого все сильные электролиты представляем в виде ионов, а слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  оставляем в виде молекул:

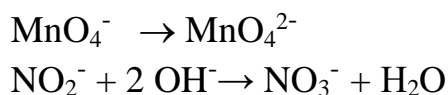


2. В уравнении присутствуют ионы  $\text{OH}^-$ , следовательно, реакция протекает в щелочной среде.

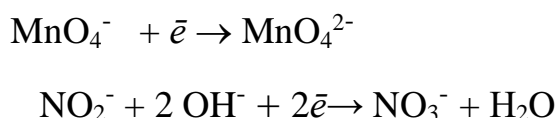
3. Определяем частицы, изменившие свой заряд или состав:



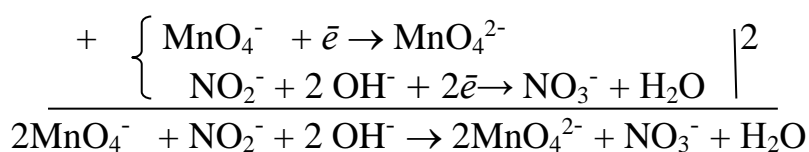
4. На основании этих превращений составляем материальный баланс с участием частиц среды. Ион  $\text{MnO}_4^-$  сохранил свой состав, но изменил заряд. Ион  $\text{NO}_2^-$  в **щелочной** среде с участием 2 моль  $\text{OH}^-$  приобрел 1 моль атомов кислорода:



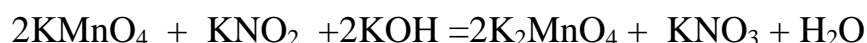
5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (-1), а справа – (-2), значит, перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  присоединил 1 электрон и восстановился. Во втором уравнении слева (-3), а справа – (-1), следовательно, ион  $\text{NO}_2^-$  потерял 2 электрона и окисляется:



6. Для соблюдения электронного баланса первое уравнение необходимо умножить на 2, после чего просуммировать уравнения:



7. Далее переносим коэффициенты в исходное уравнение:



и проверяем материальный баланс.

**Пример 4.** Рассмотрим метод электронно-ионных уравнений для реакции, в которой окислитель является одновременно и средой на примере:

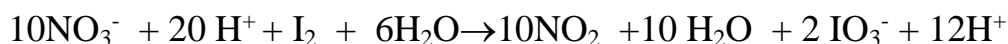
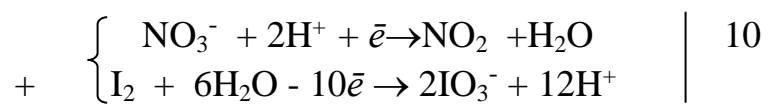


В этой реакции азотная кислота  $\text{HNO}_3$  одновременно содержит окислитель ион  $\text{NO}_3^-$  и создает кислую среду (наличие ионов  $\text{H}^+$ ).

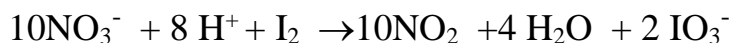
1. Представим молекулярное уравнение в ионно-молекулярном виде. Простое вещество  $\text{I}_2$ , газ  $\text{NO}_2$ , и слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  оставляем в виде молекул:



2. Далее составим полуреакции окисления и восстановления с учетом того, что реакция протекает в кислой среде, и для соблюдения электронного баланса умножим первое уравнение на 10, а затем полуреакции просуммируем :



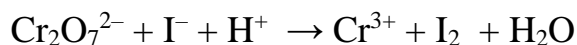
После сокращения ионов  $\text{H}^+$  в левой и правой частях уравнения получим суммарное ионно-молекулярное уравнение:



3. Затем полученные коэффициенты перенесем в молекулярное уравнение реакции. Учитывая, что ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$  входят в состав одного и того же соединения, а количество их разное, перед  $\text{HNO}_3$  ставится максимальный коэффициент, так как часть азотной кислоты расходуется на создание кислой среды. Таким образом, полное уравнение:



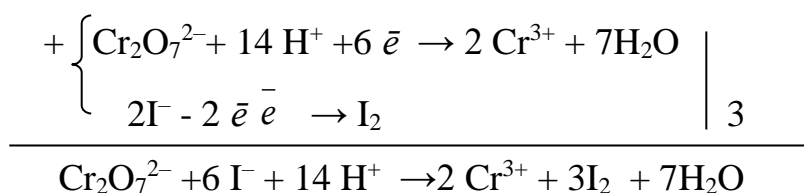
**Пример 5.** Окислительно- восстановительная реакция выражается ионным уравнением:



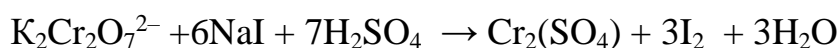
Составьте полное молекулярное уравнение.

**Решение.** Полное молекулярное уравнение означает, что в уравнение входят нейтральные вещества и имеется материальный баланс по атомам всех

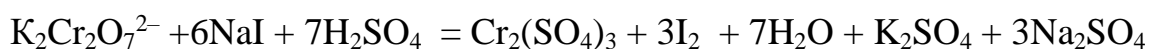
элементов. Чтобы создать баланс, необходимо расставить коэффициенты в уравнении. Для определения коэффициентов используем метод электронно-ионных уравнений:



Для написания молекулярного уравнения к имеющимся в реакции ионам подбираем противоположно заряженные ионы таким образом, чтобы нейтральные вещества являлись сильными электролитами. К анионам  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{I}^-$  добавляем такие катионы, с которыми анионы образуют хорошо растворимые соли (например,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ); а к катионам  $\text{H}^+$  добавляем такой кислотный остаток, который приводит к образованию сильной кислоты (например,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Таким образом, получаем уравнение:



Введение в левую часть уравнения ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  приводит к образованию соответствующих солей в правой части уравнения:



### ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Каждая окислительно-восстановительная полуреакция характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом. В стандартных условиях и концентрации потенциалопределяющих частиц равной 1 моль/л, его называют *стандартным* электродным потенциалом ( $E^0$ , В). Для многих окислительно-восстановительных систем они определены и сведены в таблицу (см. приложение).

Величина электродного потенциала зависит от природы и концентрации потенциалопределяющих частиц в растворе, температуры и pH среды. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^x_{\text{окисл}}}{a^y_{\text{восст}}} \quad (1)$$

В этом уравнении  $E$  – электродный потенциал (В);  $E^0$  – стандартный электродный потенциал (В);  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$  универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура (К);  $n$  – число моль электронов в полуреакции;  $F=96500\text{Кл}$  – число Фарадея;  $a_{\text{окисл}}$  – активность окисленной формы потенциалоопределяющих частиц (моль/л);  $a_{\text{восст}}$  – активность восстановленной формы потенциалоопределяющих частиц (моль/л).

Введем несколько упрощений:

1) при стандартной температуре 298К и переходе к десятичным логарифмам,

$$\text{получим } \frac{2,303RT}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500} = 0,059 \text{ В};$$

2) для разбавленных растворов активности с достаточным приближением могут быть заменены концентрациями ( $a_{\text{окисл}} = [\text{окисл}]$ ,  $a_{\text{восст}} = [\text{восст}]$ ). В результате для стандартной температуры уравнение принимает следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]^x}{[\text{восст}]^y}, \quad (2)$$

где «x» и «y» коэффициенты перед окисленной и восстановленной формой потенциалоопределяющих частиц в ОВ-полуреакции.

Например, для полуреакции окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$



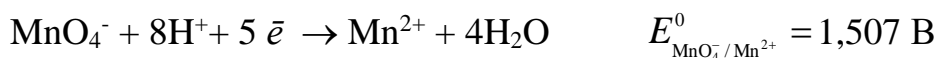
слева – восстановленная форма потенциалоопределяющих частиц, а справа – окисленная форма, поэтому ур. (2) для стандартной температуры будет иметь следующий вид:

$$E = +1,507 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

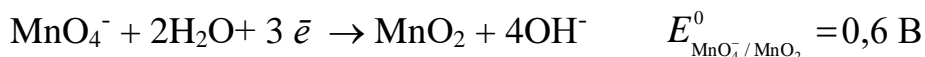
Электродный потенциал служит мерой окислительно-восстановительной способности веществ. Чем меньше значение  $E^0$ , тем большими восстановительными свойствами обладает вещество. И, наоборот, чем больше  $E^0$ , тем выше его окислительные свойства.

Например, перманганат  $\text{KMnO}_4$  является окислителем, но в зависимости от кислотности среды он может проявлять различные окислительные свойства:

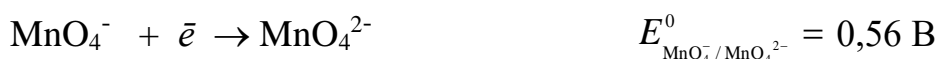
а) в кислой среде



б) в нейтральной среде



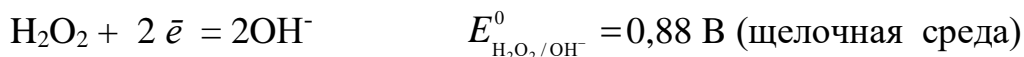
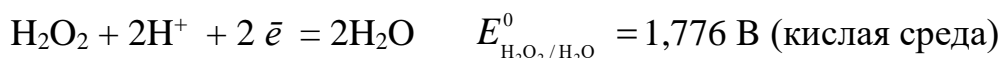
в) в щелочной среде



В кислой среде  $E^0$  больше, следовательно, в кислой среде  $\text{MnO}_4^-$  проявляет более сильные окислительные свойства.

Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , имеющий в своем составе кислород, в промежуточной степени окисления (-1) может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает по реакциям:



Окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит по реакции:



### НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Направление самопроизвольного протекания реакции, том числе и ОВР, определяется по знаку изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{x.p}}^0$ ). Если в результате реакции свободная энергия системы убывает ( $\Delta G_{\text{x.p}}^0 < 0$ ), то такая реакция термодинамически разрешена.

Для окислительно-восстановительных реакций существует взаимосвязь между изменением свободной энергии и электродвижущей силой (ЭДС):

$$\Delta G_{\text{x.p}}^0 = -nF\Delta E^0. \quad (3)$$

В этом уравнении  $n$ -число электронов, участвующих в ОВР,  $F \approx 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{час/моль}$  – число Фарадея (эту величину часто называют одним Фарадеем),  $\Delta E$  – ЭДС окислительно-восстановительной системы.

Условие самопроизвольности реакции  $\Delta G_{x.p}^0 < 0$ . В ур. (3)  $n$  и  $F$  - константы, следовательно, окислительно-восстановительная реакция термодинамически разрешена, если  $\Delta E > 0$ .

В свою очередь, ЭДС рассчитывается как разность потенциала окислителя ( $E_{ок}$ ) и восстановителя ( $E_{восс}$ ):  $\Delta E = E_{ок} - E_{восс} > 0$ . Из этого соотношения следует, что ОВР будет протекать самопроизвольно в прямом направлении, если  $E_{ок} > E_{восс}$ .

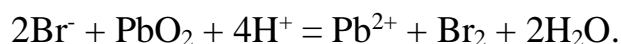
Реальные ОВР начинают протекать самопроизвольно с заметной скоростью, если ЭДС системы превышает 0,4 В.

**Пример 6.** Для реакции

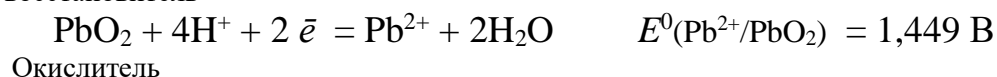


установить направление возможного протекания ее при стандартных условиях.

**Решение.** Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



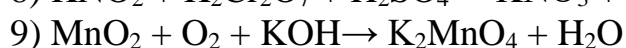
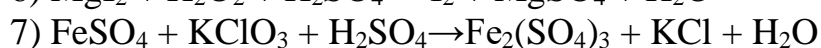
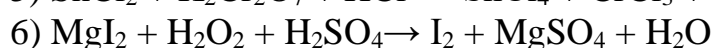
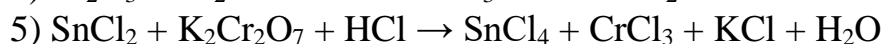
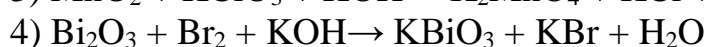
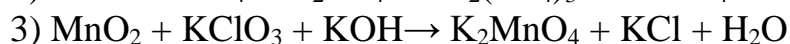
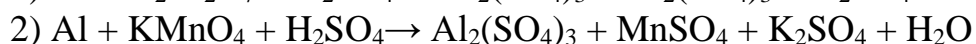
Затем представим его в виде полуреакций с указанием табличных значений ОВ-потенциалов:



Потенциал окислителя  $E^0_{ок}$  больше, чем потенциал восстановителя  $E^0_{восс}$ , следовательно, приведенная реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

## Задания

1. Методом ионно-электронных уравнений подберите коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях. Укажите окислитель и восстановитель. Какой из элементов окисляется, какой восстанавливается?





- 10)  $\text{SO}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$
- 11)  $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HIO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$
- 13)  $\text{Zn} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 14)  $\text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 15)  $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 16)  $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 17)  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 19)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 20)  $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 21)  $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 22)  $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
- 23)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 24)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 25)  $\text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 26)  $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 27)  $\text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
- 28)  $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 29)  $\text{Cl}_2 + \text{KI} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 30)  $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$

2. Методом электронно-ионных уравнений составьте полные уравнения реакций, учитывая, что либо окислитель, либо восстановитель являются также и средой. Обоснуйте на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов возможность протекания данных реакций.

- 1)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 8)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 10)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 13)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 14)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 15)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 16)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 17)  $\text{FeS} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 19)  $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 20)  $\text{MnS} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 21)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 22)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 23)  $\text{Mg} + \text{HNO}_3/\text{очень разб.}/ \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 24)  $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 25)  $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
- 26)  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 27)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3/\text{разб.}/ \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 28)  $\text{Sn} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 29)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 30)  $\text{K}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

3. Окислительно- восстановительная реакция выражается ионным уравнением.

Укажите, какой ион является окислителем, какой – восстановителем. Составьте ионно-электронные и молекулярные уравнения.

- 1)  $\text{Bi} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{+3} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{Fe}^{+2} + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{Cr}^{+3} + \text{BiO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{+3} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{SO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Cl}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8)  $\text{Br}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 10)  $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 11)  $\text{H}_2\text{S} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 13)  $\text{Mg} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 14)  $\text{ClO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 15)  $\text{NO}_2^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 16)  $\text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 17)  $\text{Sn}^{+2} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Sn}^{+4} + \text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{Cu} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 19)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$
- 20)  $\text{Br}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 21)  $\text{Pb} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 22)  $\text{Mn}^{+2} + \text{ClO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 23)  $\text{Bi} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 24)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 25)  $\text{CrO}_2^- + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 26)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
- 27)  $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 28)  $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 29)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
- 30)  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. СХЕМА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. ТОКООБРАЗУЮЩАЯ РЕАКЦИЯ. ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Самопроизвольно идущий окислительно-восстановительный процесс в определенных условиях может создавать электрическую энергию. Процессы превращения химической энергии в электрическую можно использовать для создания химических источников тока (ХИТ), простейший из которых это гальванический элемент.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в электролиты, которые замыкаются электролитическим ключом.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

**Металлический** электрод - это металл, погруженный в раствор собственной соли, не является инертным, а участвует в электродной реакции. Схематично такой электрод записывают в виде  $Me|Me^{n+}$ , где вертикальная черта обозначает границу между металлом и раствором. Уравнение Нернста для металлических электродов имеет вид

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}] \quad (4)$$

где  $[Me^{n+}]$  - концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

**Окислительно-восстановительный (редокс-)** электрод – это инертный металл, играющий роль токоподвода, погруженный в электролит, содержащий одновременно окисленную и восстановленную форму потенциалопределяющих частиц. В качестве инертного металла чаще всего используют платину Pt. Схематично такой электрод можно записать в виде  $Pt | Me^{n+}, Me^{m+}$ . На поверхности инертного металла протекает окислительно-восстановительная реакция. Например, для окислительно-восстановительного электрода  $Pt | Sn^{4+}, Sn^{2+}$  такими реакциями могут быть:  $Sn^{2+} - 2 \bar{e} \rightarrow Sn^{4+}$ ;  $Sn^{4+} + 2 \bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$

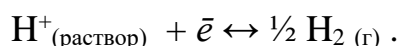
Уравнение Нернста для редокс- систем включает концентрацию обоих катионов и имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[окисл]^x}{[восст]^y} \quad (5)$$

где [окисл], [восст] – концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих частиц в полуреакции.

**Газовые** электроды состоят из инертного металла, который находится в одновременном контакте с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Представителями газовых электродов являются водородный, кислородный, хлорный и другие электроды.

**Водородный электрод** состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем мелкодисперсной платины ("платиновой черни") и погруженной в раствор кислоты, содержащий ионы водорода. Через раствор непрерывно пропускается поток водорода, водород адсорбируется на поверхности платины, и на границе электрод/раствор устанавливается равновесие:



При давлении водорода, равном 101,3 кПа (1 атм), активности (концентрации) ионов водорода 1 моль/л и  $T=298\text{K}$  водородный электрод называется стандартным водородным электродом. Потенциал такого электрода принимается за ноль.

Уравнение Нернста для водородного электрода имеет вид

$$E = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \lg \frac{[\text{H}^+]}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} = -0,059 \text{pH} , \quad (6)$$

где  $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0\text{В}$  - стандартный электродный потенциал,

$[\text{H}^+]$  - концентрация ионов водорода в растворе, моль/л

$p_{\text{H}_2}$  - парциальное давление водорода над раствором, атм. равно 1 атм.

Рассмотрим работу гальванического элемента на примере элемента Даниэля-Якоби. Он представляет собой два сосуда с 1М растворами  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ , в которые погружены соответственно медная и цинковая пластинки, соединенные проводом. Сосуды соединены между собой трубкой, которая называется солевым мостиком, заполненной раствором электролита (например,  $\text{KCl}$ ). Солевой мостик является электролитическим ключом.

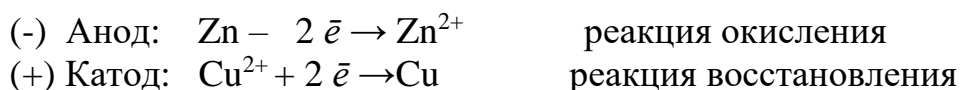
Электрод с меньшим значением потенциала заряжается отрицательно, является анодом. Электрод с большим значением потенциала заряжается положительно, является катодом. На аноде протекает процесс окисления (отдача электронов), на катоде – процесс восстановления (присоединение электронов).

Гальванические элементы принято записывать в виде схем. Анод со знаком (-) записывают слева, катод со знаком (+) записывают справа. Например, схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля-Якоби может быть представлена таким образом:

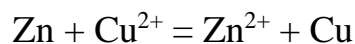


Одна вертикальная черта на схеме обозначает границу между металлом и раствором электролита, две черты – границу между растворами (солевой мостик).

При замыкании цепи электроны по внешней цепи пойдут от анода к катоду – от цинка к меди. При этом на электродах протекают следующие реакции:



Суммируя процессы на катоде и аноде, получаем уравнение окислительно-восстановительной реакции, за счет которой в гальваническом элементе возникает электрический ток:



Такое уравнение называется уравнением *токообразующей* реакции.

ЭДС гальванического элемента рассчитывают как разность потенциалов катода и анода:  $E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$ .

Если концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л, то ЭДС называется стандартной. Стандартная ЭДС медно-цинкового элемента  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1\text{В}$

**Пример 7.** Рассчитайте ЭДС свинцово-цинкового гальванического элемента при  $T = 298\text{К}$ , в котором  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1\text{моль/л}$  и  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01\text{моль/л}$ . Укажите знаки полюсов, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему гальванического элемента. Укажите направление движения электронов при замыкании цепи.

**Решение:** ЭДС гальванического элемента рассчитывают как разность

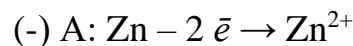
равновесных потенциалов катода и анода:  $E = E_k - E_a$ .

Поскольку концентрации потенциалопределяющих ионов отличаются от 1 моль/л, рассчитаем по уравнению Нернста (ур. 4) значения электродных потенциалов цинка и свинца:

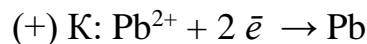
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg [0,1] = -0,763 + \frac{0,059}{2} (-1) = -0,792 \text{ В}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Pb}^{2+}] = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg [0,01] = -0,126 + \frac{0,059}{2} (-2) = -0,185 \text{ В}$$

Электрод с меньшим значением потенциала является анодом (цинковый электрод). На нем протекает реакция окисления:



Электрод с большим значением потенциала является катодом (свинцовый электрод), на нем протекает реакция восстановления:



Уравнение токообразующей реакции:  $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$ .

Схема гальванического элемента:  $(-) \text{ Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+}(0,01 \text{ M}) \mid \text{Pb} (+)$ .

Рассчитываем ЭДС гальванического элемента

$$E = E_k - E_a = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,185 - (-0,792) = 0,607 \text{ В}$$

При замыкании цепи, электроны во внешней цепи пойдут от отрицательно заряженного электрода к положительно заряженному электроду, то есть - от цинка к свинцу.

**Пример 8.** Для гальванического элемента

$\text{Pt} \mid \text{Cr}^{3+}(0,1 \text{ моль/л}), \text{Cr}^{2+}(0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+(\text{pH}=2) \mid \text{H}_2, \text{Pt}$

рассчитать ЭДС, написать уравнения электродных процессов, составить уравнение токообразующей реакции, указать знаки полюсов. Определите направление движения электронов во внешней цепи?

**Решение:** данный гальванический элемент составлен из окислительно-восстановительного и водородного электродов.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода рассчитываем по уравнению Нернста:  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left[ \frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}} \right]$

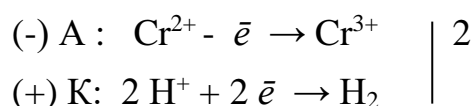
Стандартный потенциал пары  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$   $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,408 \text{ В}$ . Подставив данные условия задачи, рассчитаем потенциал окислительно-восстановительного электрода:

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,408 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[0,1]}{[0,01]} = -0,408 + 0,059 \lg 10 = -0,408 + 0,059 \cdot 1 = -0,349 \text{ В}.$$

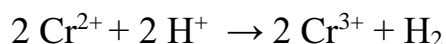
Второй электрод данного гальванического элемента является водородным электродом. Потенциал его, согласно уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В}$$

Определяем катод и анод. Поскольку окислительно-восстановительный электрод имеет меньший потенциал, то в гальваническом элементе он будет играть роль анода (отрицательный полюс), а водородный электрод – катода (положительный полюс). После замыкания цепи на первом электроде будет протекать анодный процесс окисления, на втором катодный процесс – восстановления:



Суммарная токообразующая реакция описывается уравнением



Электроны при замыкании внешней цепи будут двигаться от отрицательного полюса к положительному: от хромового окислительно-восстановительного электрода к водородному.

ЭДС данного элемента

$$E = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,118 - (-0,349) = 0,231 \text{ В}.$$

**Пример 9.** Какие процессы протекают на электродах в концентрационном гальваническом элементе, имеющим цинковые электроды, если у одного из электродов концентрация ионов цинка  $\text{Zn}^{2+}$  равна 1 моль/л, а у другого – 0,0001 моль/л? Какова ЭДС этого элемента? Напишите схему данного ГЭ.

**Решение:** Концентрационный гальванический элемент состоит из одинаковых электродов, погруженных в растворы своих солей различной концентрации. Определим потенциалы обоих электродов. Так как концентрация ионов цинка

у первого электрода равна 1 моль/л, то потенциал его будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ .

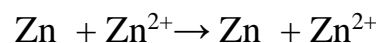
Потенциал второго электрода рассчитаем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg[0,0001] = -0,763 + \frac{0,059}{2} (-4) = -0,881 \text{ В}$$

Первый электрод является катодом, на нем после замыкания цепи протекает реакция восстановления (+) К:  $\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}$

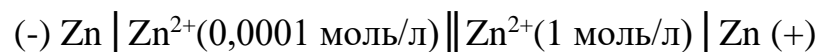
Второй электрод, имеющий меньший потенциал, будет анодом, на нем протекает реакция окисления: (-) А:  $\text{Zn} - 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

Токообразующая реакция в гальваническом элементе будет иметь вид:



Рассчитываем ЭДС элемента:  $E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = -0,763 - (-0,881) = 0,122 \text{ В}$ .

Данный гальванический элемент можно отобразить схемой:



### Задания

4. Написать катодный и анодный процессы, уравнение токообразующей реакции и вычислить ЭДС гальванического элемента. Указать полярность электродов.

1.  $\text{Fe} | \text{Fe}^{+2} (1 \text{ моль/л}) || \text{Ag}^{+}(0,1 \text{ моль/л}) | \text{Ag}$
2.  $\text{Cr} | \text{Cr}^{+3} (2 \text{ моль/л}) || \text{Cd}^{+2} (1 \text{ моль/л}) | \text{Cd}$
3.  $\text{Be} | \text{Be}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Ni}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Ni}$
4.  $\text{Mn} | \text{Mn}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Sn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Sn}$
5.  $\text{Al} | \text{Al}^{+3} (2 \text{ моль/л}) || \text{Cd}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) | \text{Cd}$
6.  $\text{Ni} | \text{Ni}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Cu}$
7.  $\text{Mg} | \text{Mg}^{+2} (1 \text{ моль/л}) || \text{Zn}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Zn}$
8.  $\text{Cd} | \text{Cd}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Pb}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Pb}$
9.  $\text{Fe} | \text{Fe}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) || \text{Fe}^{+2} (1 \text{ моль/л}) | \text{Fe}$
10.  $\text{Co} | \text{Co}^{+2} (0,5 \text{ моль/л}) || \text{Ni}^{+2} (0,5 \text{ моль/л}) | \text{Ni}$
11.  $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) || \text{Cu}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Cu}$
12.  $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^{+} (\text{pH}=4) || \text{H}^{+} (\text{pH}=2) | \text{H}_2, \text{Pt}$
13.  $\text{Al} | \text{Al}^{+3} (1 \text{ моль/л}) || \text{Al}^{+3} (2 \text{ моль/л}) | \text{Al}$
14.  $\text{Mn} | \text{Mn}^{+2} (1 \text{ моль/л}) || \text{Ni}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Ni}$
15.  $\text{Ca} | \text{Ca}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Fe}^{+2} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Fe}$
16.  $\text{Pb} | \text{Pb}^{+2} (1 \text{ моль/л}) || \text{Ag}^{+} (0,1 \text{ моль/л}) | \text{Ag}$
17.  $\text{Be} | \text{Be}^{+2} (0,001 \text{ моль/л}) || \text{Fe}^{+2} (0,001 \text{ моль/л}) | \text{Fe}$
18.  $\text{Pt} | \text{Cr}^{+3} (0,1 \text{ моль/л}), \text{Cr}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) || \text{Fe}^{+3} (0,1 \text{ моль/л}), \text{Fe}^{+2} (0,1 \text{ моль/л}) | \text{Pt}$



19. Zn|Zn<sup>+2</sup>(1 моль/л) || Fe<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Fe
20. Al|Al<sup>+3</sup> (2 моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cu
21. Be|Be<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Cd<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cd
22. Mn|Mn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Fe<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Fe
23. Fe|Fe<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Sn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Sn
24. Mg|Mg<sup>+2</sup> (0,1 моль/л) || Ni<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Ni
25. Ag|Ag<sup>+</sup> (0,001 моль/л) || Ag<sup>+</sup> (0,1 моль/л)|Ag
26. Fe|Fe<sup>+2</sup> (0,005 моль/л) || Pb<sup>+2</sup> (0,005 моль/л)|Pb
27. Ca|Ca<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Mg<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Mg
28. Mn|Mn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Zn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Zn
29. Pb|Pb<sup>+2</sup> (0,1 моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cu
30. Zn|Zn<sup>+2</sup> (10<sup>-4</sup> моль/л) || Sn<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л)|Sn
31. Cd|Cd<sup>+2</sup> (10<sup>-4</sup> моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л)|Cu
32. Ni|Ni<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Ag<sup>+</sup> (1 моль/л)|Ag
33. Mg|Mg<sup>+2</sup> (0,001 моль/л) || Mg<sup>+2</sup> (1 моль/л)|Mg
34. Ca|Ca<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Cr<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cr
35. Mn|Mn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Pb<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Pb
36. Al|Al<sup>+3</sup> (2 моль/л) || Cr<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cr
37. Be|Be<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Sn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Sn
38. Ni|Ni<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Fe<sup>+3</sup> (2 моль/л)|Fe
39. Pt, H<sub>2</sub>|H<sup>+</sup> (pH=4) || Ag<sup>+</sup> (1 моль/л)|Ag
40. Mg|Mg<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л)|Cu
41. Cu|Cu<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Ag<sup>+</sup> (0,1 моль/л)|Ag
42. Ca|Ca<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Be<sup>+2</sup> (1 моль/л)|Be
43. Zn|Zn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Ni<sup>+2</sup> (1 моль/л)|Ni
44. Al|Al<sup>+3</sup> (2 моль/л) || Fe<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Fe
45. Ca|Ca<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Al<sup>+3</sup> (0,5 моль/л)|Al
46. Fe|Fe<sup>+3</sup> (2 моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cu
47. Zn|Zn<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Pb<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Pb
48. Sn|Sn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Ag<sup>+</sup> (0,1 моль/л)|Ag
49. Zn|Zn<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л) || H<sup>+</sup> (pH=2)|H<sub>2</sub>,Pt
50. Pt|Sn<sup>+4</sup> (0,1 моль/л), Sn<sup>+2</sup> (0,1 моль/л) || Hg<sup>+2</sup> (1 моль/л)|Hg
51. Al|Al<sup>+3</sup> (2 моль/л) || Cd<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Cd
52. Pt|Cr<sup>+3</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л), Cr<sup>+2</sup> (0,1 моль/л) || Sn<sup>+4</sup> (10<sup>-3</sup> моль/л), Sn<sup>+2</sup> (0,1 моль/л)|Pt
53. Ni|Ni<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Pb<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Pb
54. Mg|Mg<sup>+2</sup> (10<sup>-4</sup> моль/л) || H<sup>+</sup> (pH=2)|H<sub>2</sub>,Pt
55. Cd|Cd<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л) || Cd<sup>+2</sup> (1 моль/л)|Cd
56. Be|Be<sup>+2</sup> (10<sup>-4</sup> моль/л) || Zn<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л)|Zn
57. Mn|Mn<sup>+2</sup> (1 моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (0,1 моль/л)|Cu
58. Ca|Ca<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Pb<sup>+2</sup> (0,01 моль/л)|Pb
59. Sn|Sn<sup>+2</sup> (0,01 моль/л) || Cu<sup>+2</sup> (1 моль/л)|Cu
60. Cd|Cd<sup>+2</sup> (10<sup>-1</sup> моль/л) || Sn<sup>+2</sup> (10<sup>-1</sup> моль/л)|Sn
61. Pt|Fe<sup>+3</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л), Fe<sup>+2</sup> (0,1 моль/л) || Sn<sup>+4</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л), Sn<sup>+2</sup> (0,1 моль/л)|Pt
62. Pt|Co<sup>+3</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л), Co<sup>+2</sup> (0,1 моль/л) || Sn<sup>+4</sup> (0,1 моль/л), Sn<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л)|Pt
63. Pt|Fe<sup>+3</sup> (0,1 моль/л), Fe<sup>+2</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л) || Au<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> моль/л), Au<sup>+3</sup> (0,1 моль/л)|Pt

## ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Окислительно-восстановительный процесс, *принудительно* протекающий под действием электрического тока, называется электролизом.

Электролиз проводят в электролизере, заполненном электролитом, в который погружены электроды, подсоединенные к внешнему источнику тока.

Электрод, подсоединенный к отрицательному полюсу внешнего источника тока, называется *катодом*. На катоде протекают процессы восстановления частиц электролита. Электрод, подсоединенный к положительному полюсу источника тока, называется *анодом*. На аноде протекают процессы окисления частиц электролита или материала электрода.

Анодные процессы зависят от природы электролита и материала анода. В связи с этим различают электролиз с инертным и растворимым анодом.

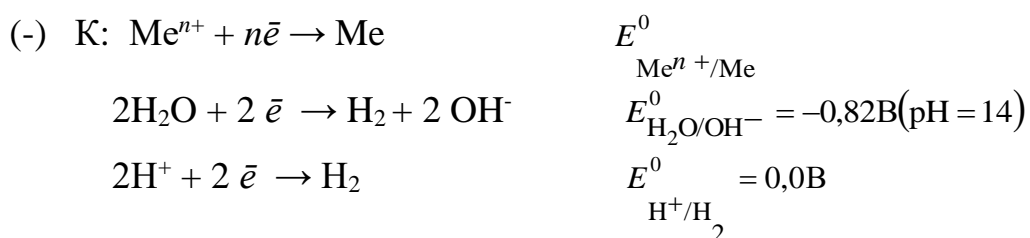
Инертным называется анод, материал которого не окисляется в ходе электролиза. К инертным электродам относятся, например, графитовый (угольный) и платиновый.

Растворимым называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. Большинство металлических электродов являются растворимыми.

В качестве электролита могут быть использованы растворы или расплавы. В растворе или расплаве электролита ионы находятся в хаотичном движении. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: катионы движутся к катоду, а анионы - к аноду и, соответственно, на электродах они могут разряжаться.

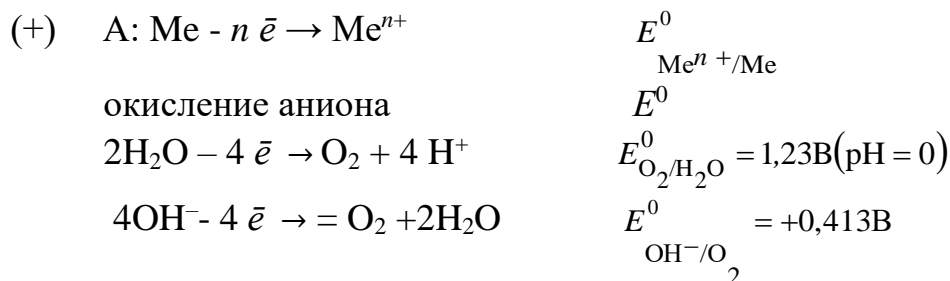
При электролизе *расплавов с инертными электродами* на катоде возможно восстановление только катионов металла, а на аноде окисление анионов.

При электролизе водных *растворов* на катоде кроме катионов металла, могут восстанавливаться молекулы воды, а в кислых растворах - ионы водорода  $H^+$ . Таким образом, на катоде возможны следующие конкурирующие реакции:



На катоде в первую очередь протекает реакция с наибольшим значением электродного потенциала.

При электролизе водных *растворов с растворимым анодом*, кроме окисления анионов, возможны реакции окисления самого электрода, молекул воды и в щелочных растворах гидроксид-ионов (ОН<sup>-</sup>):



На аноде в первую очередь протекает реакция с наименьшим значением электродного потенциала.

Для электродных реакций приведены равновесные потенциалы в отсутствии электрического тока.

Электролиз - процесс неравновесный, поэтому потенциалы электродных реакций под током отличаются от своих равновесных значений. Смещение потенциала электрода от его равновесного значения под влиянием внешнего тока называется электродной поляризацией. Величина поляризации называется перенапряжением. На величину перенапряжения влияют многие факторы: природа материала электрода, плотность тока, температура, рН-среды и др.

Перенапряжения катодного выделения металлов сравнительно невелики.

С высоким перенапряжением, как правило, протекает процесс образования газов, таких как водород и кислород. Минимальное перенапряжение водорода на катоде в кислых растворах наблюдается на Pt ( $\eta=0,1$  В), а максимальное на свинце, цинке, кадмии и ртути. Перенапряжение изменяется при замене кислых растворов на щелочные. Например, на платине в щелочной среде перенапряжение водорода  $\eta=0,31$  В (см. приложение).

Анодное выделение кислорода также связано с перенапряжением. Минимальное перенапряжение выделения кислорода наблюдается на Pt-электродах ( $\eta=0,7$  В), а максимальное - на цинке, ртути и свинце (см. приложение).

Из вышеизложенного следует, что при электролизе водных растворов:

1) на катоде восстанавливаются ионы металлов, электродные потенциалы которых больше потенциала восстановления воды (-0,82В). Ионы металлов, имеющие более отрицательные электродные потенциалы чем -0,82В, не восстанавливаются. К ним относятся ионы щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия.

2) на инертном аноде с учетом перенапряжения кислорода протекает окисление тех анионов, потенциал которых меньше потенциала окисления воды (+1,23В). К таким анионам относятся, например,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ . Анионы  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$  - не окисляемы.

3) при электролизе с растворимым анодом, в нейтральных и кислых средах растворяются электроды из тех металлов, электродный потенциал которых меньше +1,23В, а в щелочных – меньше, чем +0,413В.

Суммарными продуктами процессов на катоде и аноде являются электронейтральные вещества.

Для осуществления процесса электролиза на электроды необходимо подать напряжение. Напряжение электролиза  $U_{эл-за}$  – это разность потенциалов, необходимая для протекания реакций на катоде и аноде. Теоретическое напряжение электролиза ( $U_{эл-за, теор}$ ) без учета перенапряжения, омического падения напряжения в проводниках первого рода и в электролите

$$U_{эл-за, теор} = E_a - E_k, \quad (7)$$

где  $E_a$ ,  $E_k$  - потенциалы анодных и катодных реакций.

Связь между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит тока выражается двумя законами Фарадея.

**I закон Фарадея.** Количество вещества, образовавшегося на электроде при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшему через раствор (расплав) электролита:

$$m = kQ = \frac{It\mathcal{E}}{F}, \quad (8)$$

где  $k$  – электрохимический эквивалент, г/Кл или г/А·ч;  $Q$  – количество электричества, Кулон,  $Q = It$ ;  $t$  – время, с;  $I$  – ток, А;  $F = 96500$  Кл/моль (А·с/моль) = 26,8 А·ч/моль – постоянная Фарадея;  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса вещества, г/моль.

В электрохимических реакциях эквивалентная масса вещества определяется:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n} . \quad (9)$$

$n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции образования этого вещества.

**II закон Фарадея.** При прохождении через разные электролиты одного и того же количества электричества массы веществ, выделившихся на электродах, пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} , \quad (10)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы веществ 1 и 2,  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$ , г/моль – эквивалентные массы веществ 1 и 2.

На практике часто вследствие протекания конкурирующих окислительно-восстановительных процессов на электродах образуется меньше вещества, чем соответствует прошедшему через раствор электричеству.

Для характеристики потерь электричества при электролизе введено понятие «Выход по току». Выходом по току  $V_T$  называется выраженное в процентах отношение количества фактически полученного продукта электролиза  $m_{\text{факт.}}$  к теоретически рассчитанному  $m_{\text{теор.}}$ :

$$V_T = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} 100\% .$$

**Пример 10.** Какие процессы будут протекать при электролизе водного раствора сульфата натрия с угольным анодом? Какие вещества будут выделяться на электродах, если угольный электрод заменить на медный?

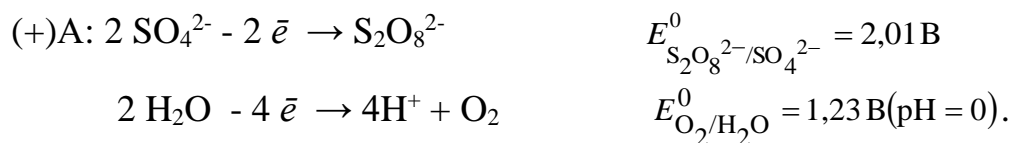
**Решение:** В растворе сульфата натрия в электродных процессах могут участвовать ионы натрия  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и молекулы воды. Угольные электроды относятся к инертным электродам.

На катоде возможны следующие процессы восстановления:



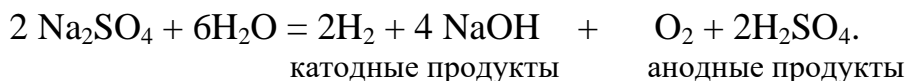
На катоде в первую очередь протекает реакция с наибольшим значением электродного потенциала. Поэтому на катоде будет происходить восстановление молекул воды, сопровождающееся выделением водорода и образованием в прикатодном пространстве гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . Имеющиеся у катода ионы натрия  $\text{Na}^+$  совместно с ионами  $\text{OH}^-$  будут образовывать раствор щелочи  $\text{NaOH}$ .

На аноде возможны следующие реакции:



На аноде в первую очередь протекает реакция с наименьшим значением электродного потенциала. Поэтому на аноде будет протекать окисление молекул воды с выделением кислорода, а в прианодном пространстве накапливаются ионы  $\text{H}^+$ . Имеющиеся у анода ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  с ионами  $\text{H}^+$  будут образовывать раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

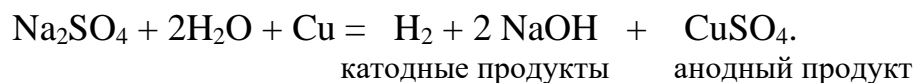
Суммарная реакция электролиза выражается уравнением:



При замене угольного (инертного) анода на медный на аноде становится возможным протекание еще одной реакции окисления – растворение меди:



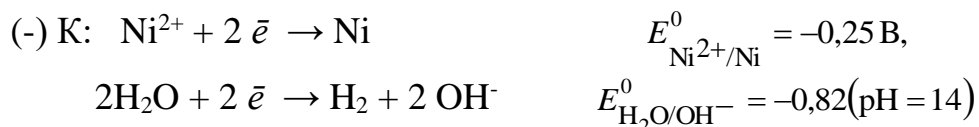
Этот процесс характеризуется меньшим значением потенциала, чем остальные возможные анодные процессы. Поэтому при электролизе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с медным анодом на аноде пройдет окисление меди, а в анодном пространстве будет накапливаться сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ . Суммарная реакция электролиза выразится уравнением:



**Пример 11.** Составьте уравнение процессов, протекающих при электролизе водного раствора хлорида никеля  $\text{NiCl}_2$  с инертным анодом.

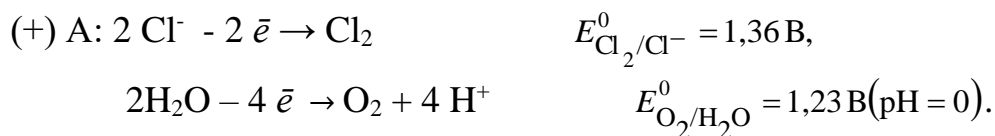
**Решение:** В растворе хлорида никеля в электродных процессах могут участвовать ионы натрия  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и молекулы воды. В качестве инертного анода можно использовать графитовый электрод.

На катоде возможны следующие реакции:



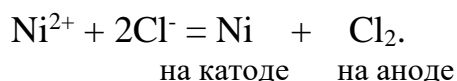
Потенциал первой реакции выше, поэтому на катоде протекает восстановление ионов никеля.

На аноде возможны следующие реакции:



Согласно величинам стандартных электродных потенциалов на аноде должен выделяться кислород. В действительности, из-за высокого перенапряжения кислорода на электроде выделяется хлор. Величина перенапряжения зависит от материала, из которого изготовлен электрод. Для графита перенапряжение кислорода составляет 1,17 В при плотности тока равной  $1 \text{ а/см}^2$ , что повышает потенциал окисления воды до 2,4 В.

Следовательно, электролиз раствора хлорида никеля протекает с образованием никеля и хлора:

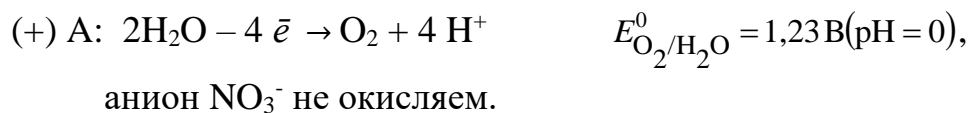


**Пример 12.** Вычислить массу вещества и объем газа, выделившихся на инертных электродах при электролизе водного раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , если время электролиза составляет 25 мин, а сила тока 3 А.

**Решение.** При электролизе водного раствора  $\text{AgNO}_3$  в случае с нерастворимым анодом (например, графитовый) на электродах протекают процессы:

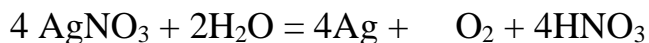


Потенциал первой реакции выше, поэтому на катоде протекает восстановление ионов серебра.



Анодные и катодные процессы связаны между собой: восстановление на катоде идет в той мере, в какой идет окисление на аноде. Другими словами, число электронов в анодной и катодной реакции должно быть одинаково, следовательно, катодную реакцию необходимо домножить на 4.

Суммарное уравнение электролиза нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ :



на катоде      анодные продукты

На катоде выделяется серебро. Эквивалентная масса серебра  $\Theta = \frac{M}{n} = \frac{107,87}{1} = 107,87$  г/моль. Массу серебра рассчитываем по первому закону

Фарадея:  $m = \frac{\Theta It}{F} = \frac{107,87 \cdot 3 \cdot 25 \cdot 60}{96500} = 5,03$  г. На аноде образуется кислород.

Эквивалентная масса кислорода  $\Theta = \frac{M}{n} = \frac{32}{4} = 8$  г/моль. Массу кислорода

рассчитываем по второму закону Фарадея  $\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{\Theta_{\text{Cu}}}{\Theta_{\text{O}_2}} : \frac{5,03}{m_{\text{O}_2}} = \frac{107,87}{8}$ , откуда

$m_{\text{O}_2} = \frac{5,03 \cdot 8}{107,87} = 0,373$  г или в литрах  $V = v \cdot V_m = \frac{m}{M} V_m = \frac{0,373}{32} 22,4 = 0,26$  л.

### Задания

**5.** Записать реакции электролиза на инертных электродах и вычислить массу вещества, полученного на катоде и объем газа, выделившегося на аноде, при электролизе растворов электролитов, если время электролиза 20 минут, а сила тока  $I=2$  А, если выход по току  $V_T=100\%$ . Какие вещества будут выделяться на электродах при замене инертного анода на металлический, указанный в задании?

Таблица

№№	Электролит	Металлический электрод
1	2	3
1	$\text{CuSO}_4$	Cu
2	$\text{MgCl}_2$	Ni
3	$\text{Zn(NO}_3)_2$	Zn
4	$\text{SnF}_2$	Sn
5	$\text{CdSO}_4$	Cd
6	$\text{FeCl}_2$	Fe
7	$\text{AgNO}_3$	Ag
8	HCl	Co
9	$\text{CoSO}_4$	Co
10	$\text{NiCl}_2$	Ni



1	2	3
11	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb
12	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe
13	CaCl <sub>2</sub>	Ni
14	CuCl <sub>2</sub>	Cu
15	NaCl	Ni
16	KNO <sub>3</sub>	Cu
17	ZnCl <sub>2</sub>	Zn
18	MgSO <sub>4</sub>	Fe
19	AlCl <sub>3</sub>	Cd
20	AgCl	Ag
21	ZnSO <sub>4</sub>	Zn
22	SrSO <sub>4</sub>	Sr
23	CdCl <sub>2</sub>	Cd
24	FeSO <sub>4</sub>	Fe
25	CoCl <sub>2</sub>	Co
26	NiSO <sub>4</sub>	Ni
27	NaOH	Cu
28	SrCl <sub>2</sub>	Ni
29	FeCl <sub>3</sub>	Fe
30	CuBr <sub>2</sub>	Cu
31	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu
32	KCl	Ni
33	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb
34	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al
35	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu
36	KI	Ni
37	KOH	Mg
38	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca
39	KBr	Co
40	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cd
41	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cd
42	MnSO <sub>4</sub>	Mn
43	NaNO <sub>3</sub>	Cu
44	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cr
45	MnCl <sub>2</sub>	Mn
46	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cd
47	BaCl <sub>2</sub>	Co
48	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ag
49	NaI	Ni
50	LiCl	Ni
51	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni

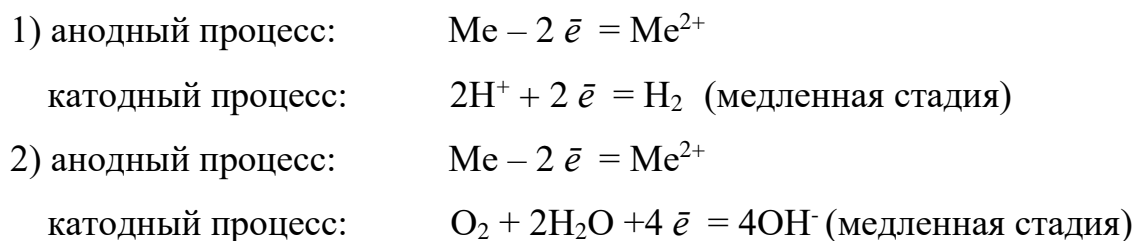
## КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

*Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды.*

В большинстве случаев коррозия протекает по электрохимическому механизму. Электрохимическая коррозия возникает во влажных средах и

связана с возникновением коррозионного гальванического элемента. При электрохимической коррозии анодным процессом является окисление металла, а катодным – в большинстве случаев – восстановление ионов водорода или растворенного в воде кислорода.

Вследствие этого следует различать два вида электрохимической коррозии: с водородной (1) и кислородной деполяризацией (2):



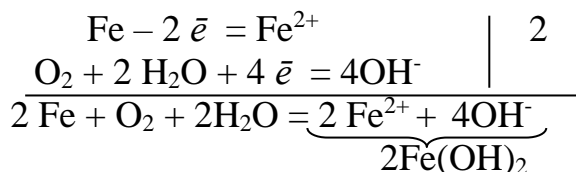
Коррозия с водородной деполяризацией наблюдается в кислых средах, где содержание  $H^+$  велико ( $pH \leq 6$ ); при большем  $pH$ , коррозия протекает с кислородной деполяризацией.

Коррозии с водородной деполяризацией в кислой среде будут подвергаться металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше  $+0,00$  В (например, Fe, Ni, Zn), в нейтральной - меньше  $- 0,41$  В, а в щелочной - меньше  $- 0,82$  В.

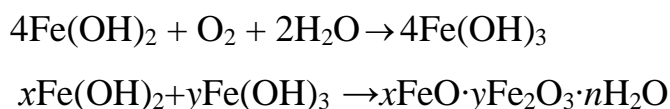
С кислородной деполяризацией в насыщенной кислородом кислой среде будут корродировать те металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше  $+1,23$  В, в нейтральной - меньше  $+0,81$  В, а в щелочной - меньше  $+ 0,4$  В.

Рассмотрим процесс коррозии железа в атмосферных условиях, когда железо под действием воздуха и воды быстро покрывается ржавчиной.

Коррозионный процесс при этом можно записать следующим образом:



В результате вторичных процессов окисления  $Fe(OH)_2$  кислородом воздуха и дегидратации воды по уравнениям:



образуется смешанный гидратированный оксид  $x\text{FeO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , называемый ржавчиной.

Скорость коррозии металлов зависит от многих факторов. Наиболее распространенные из них:

1. Наличие на поверхности металла тонких пленок малорастворимых соединений - оксидов, гидроксидов, солей или их смесей. Эти пленки блокируют поверхность металла, приводя его в пассивное состояние.

Например, скорость коррозии алюминия ( $E^0 = -1,66 \text{ В}$ ) в атмосферных условиях значительно меньше скорости коррозии железа ( $E^0 = -0,44 \text{ В}$ ), хотя стандартный электродный потенциал алюминия более отрицателен, чем у железа. Это связано с тем, что на поверхности алюминия имеется плотная, хорошо сцепленная с поверхностью алюминия оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , препятствующая переносу электронов, а у железа оксидная пленка рыхлая и непрочная.

2. Состав среды.

2.1. Наличие в коррозионной среде ионов галогенов (например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), способствует коррозии за счет их адсорбции на поверхности металла и разрушения оксидной пленки.

2.2. Присутствие в растворе таких частиц, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , способных образовывать с металлом комплексные соединения, резко увеличивает скорость коррозии металлов.

2.3. Растворенное в воде вещество может давать с металлом или продуктами его коррозии пленку малорастворимых соединений, тем самым делая пассивной его поверхность. Например,  $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$ , т.е. свинец термодинамически неустойчив в кислых средах, однако при растворении в разбавленной серной кислоте на поверхности металла образуется труднорастворимая солевая пленка  $\text{PbSO}_4$ , препятствующая коррозии.

3. Природа катодных участков. Анодный процесс окисления металла и катодный процесс восстановления окислителя являются сопряженными, то есть чем быстрее протекает катодная реакция, тем быстрее корродирует металл. Известно, что коррозия металла с водородной депполяризацией протекает

тем быстрее, чем меньше перенапряжение реакции выделения водорода ( $\eta_{\text{H}_2}$ , В) на нем.

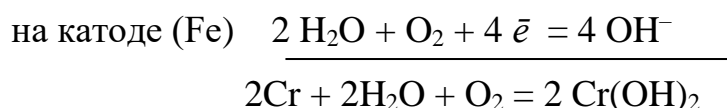
Например, цинк ( $E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ В}$ ) неустойчив в кислых средах. Однако, из-за большого перенапряжения водорода на нем ( $\eta_{\text{H}_2}^{\text{Zn}} = 1,24 \text{ В}$ ), он очень медленно вытесняет водород из кислот. Если же цинк находится в контакте с медью ( $\text{Zn} \mid \text{H}^+ \mid \text{Cu}$ ), то скорость коррозии цинка резко возрастает, так как восстановление ионов водорода протекает на меди, для которой перенапряжение водорода  $\eta_{\text{H}_2}^{\text{Cu}} = 0,87 \text{ В}$  значительно меньше, чем на цинке.

### МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

**Защитные покрытия.** Защитные покрытия можно разделить на *неметаллические* (слои красок, лаков, резины, эмалей, пластмасс и др.) и *металлические*.

Металлические защитные покрытия подразделяют на анодные и катодные.

К анодным покрытиям относятся покрытия из тех металлов, которые имеют меньший стандартный электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. В случае возникновения условий для электрохимической коррозии разрушаться будет покрытие, а не защищаемый металл. Примером анодных покрытий могут служить хром или цинк, нанесенный на железо. В случае нарушения целостности, например, хромового покрытия при контакте с влажным воздухом образуется короткозамкнутый гальванический элемент А (-) Cr | H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> | Fe (+) К в, в котором протекают следующие реакции:



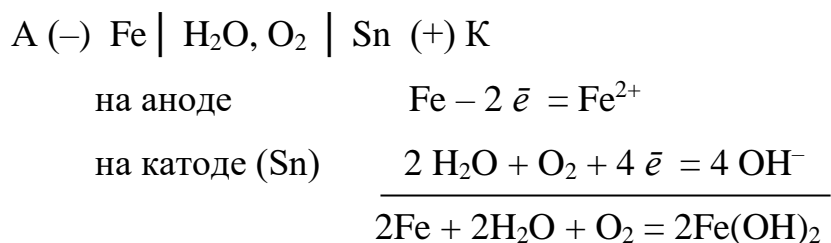
Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие, а конструкция остается целой.

Катодные покрытия - это покрытия из металлов, имеющих более положительный стандартный электродный потенциал по сравнению с

потенциалом защищаемого металла. Пока слой покрытия изолирует металл от окружающей среды, электрохимическая коррозия не протекает. При нарушении сплошности покрытия оно перестает защищать металл от коррозии.

В качестве примера можно привести оловянное покрытие на железе (луженое железо).

Рассмотрим работу гальванического элемента, возникающего в этом случае:



Таким образом, анодные покрытия наиболее эффективны, так как защищают основной металл даже в случае нарушения целостности, тогда как катодные покрытия защищают металл лишь механически.

**Электрохимическая защита.** Различают три вида электрохимической защиты: протекторная, катодная и анодная.

а) при **протекторной защите** к защищаемому от коррозии изделию присоединяют металл с более электроотрицательным потенциалом (протектор). Это равносильно созданию гальванического элемента, в котором протектор является анодом и будет разрушаться. В качестве протектора часто используют сплавы магния, цинк.

б) **катодная защита** отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция, находящаяся в электролите, присоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника тока. В ту же среду помещают металллом, который подсоединяют к положительному полюсу внешнего источника тока. Металлический лом, являясь анодом, подвергается разрушению, предохраняя от разрушения защищаемую конструкцию.

в) **анодная защита** используется только для тех металлов, которые при анодной нагрузке способны образовывать на своей поверхности пассивные оксидные или солевые пленки, защищающие металл от коррозии, например, железо в серной кислоте. Анодная защита отличается от катодной тем, что защищаемая конструкция присоединяется к положительному полюсу

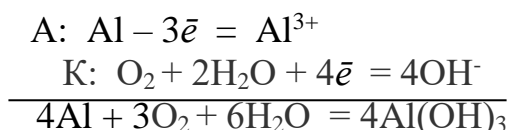
внешнего источника тока. В ту же среду помещают металллом, который соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника тока.

**Пример 15.** Склепаны два металла: Mn – Al . Укажите, какой из металлов подвергается коррозии в атмосферных условиях?

**Решение:** Al имеет более отрицательное значение стандартного электродного потенциала ( $E^0_{(Al^{3+}/Al)} = -1,663$  В), чем марганец ( $E^0_{(Mn^{2+}/Mn)} = -1,179$  В). Поэтому в имеющейся гальванопаре марганец будет выступать в роли катода, а алюминий - в роли анода и, следовательно, корродировать.

Схема коррозионного гальванического элемента будет выглядеть следующим образом: (-) Al | O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O | Mn (+).

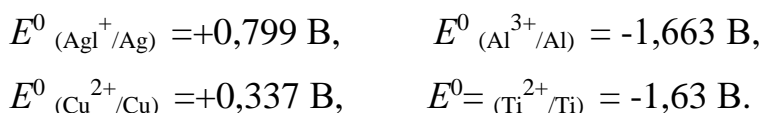
Процессы, протекающие при коррозии:



**Пример 16.** Какие из металлов Ag, Al, Cu, Ti являются для железа анодными и катодными покрытиями?

**Решение.** Стандартный электродный потенциал железа  $E^0_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44$ В.

Потенциалы металлов, выполняющих роль покрытия:



К анодным покрытиям относятся покрытия из металла, имеющего меньшее значение  $E^0$  относительно потенциала защищаемого металла, а к катодным – с наибольшим  $E^0$ . Сравнивая значения  $E^0$  указанных металлов с  $E^0_{(Fe^{2+}/Fe)}$ , можно сделать вывод: покрытия из алюминия и титана являются анодными покрытиями, а покрытия из серебра и меди – катодными.

**Пример 17.** Хром в контакте с медью находится в кислой среде (HCl). Какой металл будет корродировать? Составить схему коррозионного гальванического элемента и записать реакции, протекающие при его работе.

**Решение.** Коррозионные процессы аналогичны процессам в гальваническом элементе. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов находим, что более активным является хром ( $E^0_{Cr^{2+}/Cr} = -0,913$ В;  $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В),

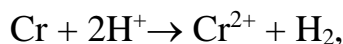
имеющий меньший электродный потенциал. Следовательно, в образующемся гальваническом элементе хром будет анодом, а медь – катодом:



На аноде пойдёт реакция окисления хрома  $\text{Cr} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ .

Коррозия активных металлов в кислых средах протекает с водородной депполяризацией. Поэтому на меди (катоде) пойдёт реакция восстановления ионов водорода  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ .

Суммарный электродный процесс выразится следующим уравнением:

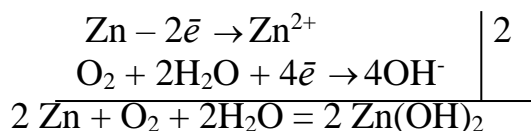


или в молекулярном виде:  $\text{Cr} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$ .

**Пример 18.** Как протекает коррозия стальных трубопроводов при использовании цинковых протекторов во влажном грунте?

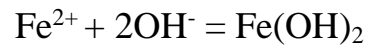
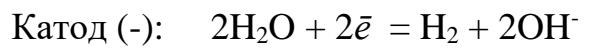
**Решение.** Цинк, подсоединённый к трубопроводу, образует гальваническую пару, в которой он как более активный металл ( $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$ ) является анодом (протектором):  $(-)\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 \mid \text{Fe}(+)$ .

Окислителем при грунтовой коррозии, как и в большинстве случаев электрохимической коррозии, является растворенный во влажном грунте кислород. Процессы, протекающие при коррозии, можно записать следующим образом:



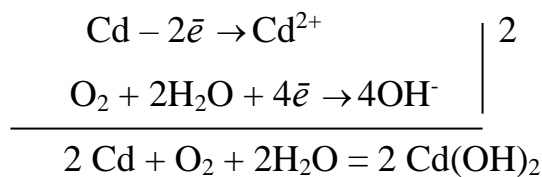
**Пример 19.** Цинковая и железная пластины помещены в водный раствор NaCl (аналог морской воды) и подсоединены к внешнему источнику постоянного тока: цинковая - к (-), а железная к (+) полюсу. Какая из пластин защищена от коррозии? Запишите уравнения коррозионного процесса.

**Решение.** Так как цинковая пластина подсоединена к отрицательному полюсу источника тока, она будет являться катодом и не будет корродировать, а железная пластина, присоединенная к (+), – анодом. Под действием электрического тока в образованной системе будет протекать электролиз. Растворяться будет железная пластина, а на цинковой будут протекать процессы восстановления:



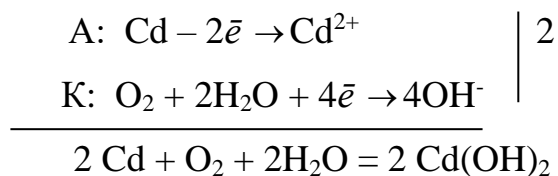
**Пример 20.** В морской воде находятся две пластины из кадмия, одна из которых частично покрыта оловом. В каком случае кадмий будет корродировать с большей скоростью?

**Решение.** Коррозия кадмия в морской воде протекает с кислородной деполяризацией. Процессы, протекающие при коррозии, можно записать следующим образом:



Восстановление кислорода на кадмии происходит с перенапряжением  $\eta=0,45$  В.

В контакте кадмия с оловом возникает гальванопара  $\text{Cd}|\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}|\text{Sn}$ . Сравнивая  $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136$ В и  $E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403$ В, определяем, что олово является катодом, а кадмий – анодом. Процессы, протекающие при коррозии можно записать следующим образом:



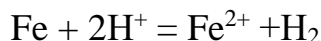
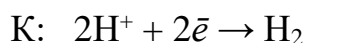
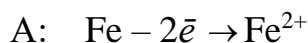
Протекающие реакции аналогичны процессам в первом случае, с той разницей, что восстановление кислорода происходит на олове с большим перенапряжением  $\eta=1,21$  В.

Катодный процесс в обоих случаях является самым медленным и определяет скорость всего коррозионного процесса в целом. Перенапряжение восстановления кислорода на олове больше, следовательно, восстановление кислорода на олове протекает с затруднением. Таким образом, коррозия кадмия в контакте с оловом будет происходить с меньшей скоростью.

**Пример 21.** Железная пластина и золоченая железная пластина с нарушенным покрытием находится в соляной кислоте (HCl). В каком случае скорость коррозии железа будет больше?

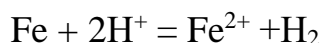
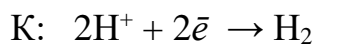
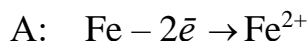


**Решение.** Коррозия железа в кислой среде протекает с водородной деполяризацией. Процессы, протекающие при коррозии, можно записать следующим образом:



Восстановление  $\text{H}^+$  на железе происходит с перенапряжением  $\eta=0,7\text{В}$ .

В случае золоченого железа с нарушенным покрытием возникает гальванопара  $\text{Fe} | \text{H}^+ | \text{Au}$ . Сравнивая  $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$  и  $E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = +1,498\text{В}$ , определяем, что золото является катодом, а железо – анодом. Процессы, протекающие при коррозии можно записать следующим образом:



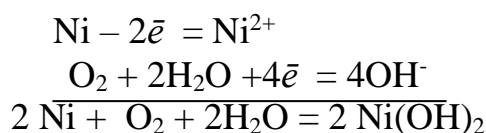
Протекающие реакции аналогичны процессам в первом случае. Восстановление водорода происходит на золоте с перенапряжением  $\eta=0,4\text{ В}$ .

Катодный процесс в обоих случаях является самым медленным и определяет скорость всего коррозионного процесса в целом. Перенапряжение восстановления  $\text{H}^+$  на золоте меньше, следовательно, восстановление  $\text{H}^+$  на золоте протекает легче. Таким образом, коррозия железа с нарушенным покрытием из золота будет происходить с большей скоростью.

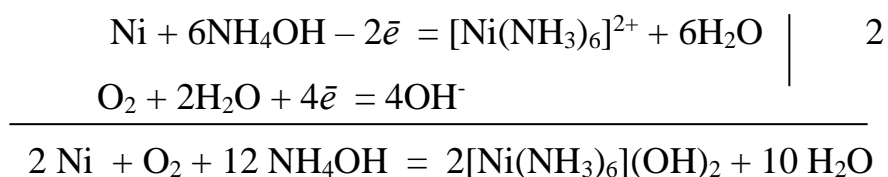
**Пример 23.** В каких из перечисленных ниже водных растворах:

а)  $\text{NaCl}$ ; б)  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в)  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  никель будет коррозионно устойчив? Ответы обосновать.

**Решение:** а) в водном растворе  $\text{NaCl}$  оксидная пленка на поверхности никеля будет растворяться. Это связано с тем, что ионы  $\text{Cl}^-$  (также как и ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ), адсорбируясь на поверхности оксидной пленки, вытесняют и замещают кислород, делая ее растворимой и пористой. Это увеличивает скорость анодного процесса, и коррозия никеля будет протекать по схеме

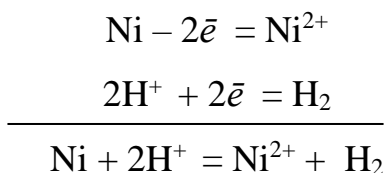


б) никель в водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  будет корродировать, так как молекулы  $\text{NH}_3$ , связывая ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в слабодиссоциированные комплексные ионы, смещают потенциал никеля (-0,25 В) в более отрицательную сторону до значений -0,49 В, т.е. металл становится активнее:



в) в растворе  $\text{NaOH}$   $\text{Ni}$  не корродирует, так как оксидная пленка никеля, покрывающая металл трудно растворима и обладает основными свойствами.

г) разбавленные растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяют оксидную пленку, и никель, как имеющий более отрицательный потенциал, чем потенциал выделения водорода, растворяется с водородной деполяризацией по схеме:



### Задания

6. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

7. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение и составьте уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнения протекающих химических реакций.

8. Как происходит коррозия луженого железа в атмосферных условиях и кислой среде при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

9. Если пластину из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив уравнения анодного и

- катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.
10. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
11. Железное изделие покрыли никелем. Анодное или катодное это покрытие? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
12. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
13. В раствор HCl поместили цинковую пластину и цинковую пластину, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.
14. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.
15. Какое покрытие называется анодным, а какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить анодными и катодными покрытиями для железа. Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.
16. Железное изделие покрыли кадмием. Анодное или катодное такое покрытие? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
17. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного

процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

18. Две железные пластины, частично покрытые оловом и медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластин быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластин. Каков состав продуктов коррозии железа?

19. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром?

Составьте уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии?

20. Если в разбавленную серную кислоту опустить пластину из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Почему прекращается? Однако если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластине, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

21. Цинковую и железную пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы пластин соединить проводником?

22. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластину и цинковую пластину, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

23. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

24. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Что изменится, если эту систему поместить в соляную кислоту?

25. Серебряную и цинковую пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы пластин соединить проводником?
26. Одно железное изделие покрыли никелем, другое – оловом. Обосновать, к какому типу относятся покрытия. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия в кислой среде. В каком случае коррозия будет происходить активнее?
27. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары олово-медь. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
28. Свинцовую и цинковую пластины опустили в раствор нитрата серебра. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы их соединить проводником?
29. Почему в конструкциях, омываемых водой, не следует одновременно применять сочлененные детали из железа и алюминия? Приведите схему коррозии в случае небрежной эксплуатации таких деталей. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
30. В каком случае будет быстрее разрушаться цинковое покрытие, нанесенное на: а) железо; б) кобальт? В чем разница и почему? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии в кислой среде.
31. Трущиеся поверхности гребных валов защищают от коррозии, применяя облицовки из бронзы (сплава меди с оловом). Составьте схему коррозии стального вала в морской воде при появлении в облицовке трещин.
32. Приведите примеры катодного и анодного покрытия для кобальта. Составьте уравнения анодных и катодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.
33. Учитывая величину перенапряжения реакции восстановления ионов водорода, объясните, почему амальгамирование цинка резко снижает его коррозию, а контакт с медью - увеличивает? Запишите коррозионные процессы.

34. Почему контакт с никелем усиливает коррозию цинка в кислой среде? На каком металле наблюдается выделение водорода? В контакте с каким металлом, никелем или платиной, цинк растворяется быстрее?
35. Как влияет контакт с никелем, свинцом и медью (раздельно) на скорость коррозии олова в кислых средах? Запишите схемы коррозионных процессов.
36. Никель очень медленно выделяет водород из кислот. Почему скорость выделения водорода на никеле резко возрастает, если он находится в контакте с цинком? Какой металл при этом окисляется? Почему выделение водорода идет преимущественно на никеле?
37. Корродирует ли медь в водных растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии кислорода? Запишите реакции. С какой деполяризацией возможна коррозия меди?
38. Как протекает коррозия меди в атмосферных условиях? Чем вызвано образование зеленого налета на медных изделиях после длительного пребывания на воздухе? Чем можно объяснить преобразование зеленого в черный налет после нагревания меди?
39. Почему в обескислороженной воде железо практически не корродирует, а в атмосферных условиях скорость коррозии железа значительна? Запишите возможные схемы коррозионных процессов.
40. Как и почему влияют на скорость коррозии цинка примеси  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ? Объяснить и написать соответствующие реакции.
41. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного железа с нарушенным покрытием в водном растворе  $\text{NaCl}$  и в атмосферных условиях? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов. Какую роль играет присутствие в воде хлорида натрия?
42. Как протекает коррозия луженой меди с нарушенным покрытием в кислой среде и в атмосферных условиях? Какой металл подвергается коррозии?
43. Вода не действует на алюминий даже при повышенной температуре. Почему при попадании в воду  $\text{NaCl}$  алюминий начинает корродировать? Напишите схему коррозионных процессов.

44. Почему железо, менее активный металл, корродирует в атмосферных условиях быстрее алюминия? Сравните коррозионную устойчивость этих металлов в чистой воде и в водном растворе NaCl.
45. Железная пластинка в контакте с медной находится в водном растворе KCl. Запишите катодный и анодный процесс коррозии и уравнение реакции.
46. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет окисляться при коррозии в атмосферных условиях? Составьте схему образующегося гальванического элемента и напишите реакции протекающие на электродах.
47. Никелевая и кадмиевая пластинки находятся в водном растворе серной кислоты. Если соединить концы пластинок проводником, то на никелевой пластинке будет происходить выделение водорода. Дать объяснение этому явлению, привести схему коррозионного процесса.
48. Учитывая перенапряжение выделения водорода, объясните, как влияют на скорость коррозии алюминия в кислой среде (HCl) примеси Cu, Pb, Fe? запишите схему коррозионного процесса.
49. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного и луженого железа с нарушенным покрытием в водном растворе CaCl<sub>2</sub> и в атмосферных условиях? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов. Какую роль играет присутствие в воде хлорида кальция?
50. Покрытые алюминием и медью железные пластины с нарушенными покрытиями находятся во влажном воздухе. На какой из пластин появится ржавчина? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите уравнения протекающих реакций.
51. Магниева пластина в контакте с железной находятся в морской воде. С какой деполяризацией протекает коррозия? Запишите уравнения реакций.
52. Как протекает коррозия освинцованной меди с нарушенным покрытием и меди в контакте с марганцем в кислой среде и в атмосферных условиях? Какой из металлов подвергается коррозии? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите реакции.
53. Объясните, почему хромовое защитное покрытие на стали может быть пористым, а оловянное должно быть сплошным? Составьте схемы

- коррозионных процессов при нарушении покрытия для атмосферных условий.
54. Запишите уравнения коррозионных процессов стального изделия с нарушенным титановым покрытием в кислой и в нейтральной средах?
55. Какой из металлов подвергается коррозии, если оцинкованная и никелированная стальные детали с нарушенным покрытием находятся в кислой среде? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите соответствующие электродные реакции.
56. Алюминий и никель в контакте с медью находится в кислой среде. Какой из металлов подвергается коррозии? Составьте схему коррозионных процессов.
57. В каком из растворов: сульфата или хлорида меди, кадмий более энергично вытесняет медь? Учитывая, что в результате гидролиза солей среда является слабокислой, составьте схемы коррозионных процессов.
58. Объясните, почему в местах контакта стали с алюминием возникает язвенная коррозия алюминия. Запишите коррозионные процессы для атмосферных условий.
59. Железо, покрытое свинцом и кадмием, находится во влажном грунте. Как будет протекать коррозия при нарушении целостности покрытий? В каком случае скорость коррозии будет выше?
60. В контакте с каким из металлов, Pb или Fe, цинк более коррозионно нестоек в морской воде? Ответ дайте на основании данных:  $\eta_{O_2}^{Zn} > \eta_{O_2}^{Pb} > \eta_{O_2}^{Fe}$ .
61. Алюминиевая и железная пластины, находящиеся в водном растворе NaCl, подсоединены к источнику постоянного тока: Al к (-), а Fe к (+). Какая из пластин защищена от коррозии? Составьте схему коррозионных процессов.
62. Катодный метод защиты паровых котлов от коррозии заключается в том, что одним из электродов является сам котел, а другой электрод помещается внутри котла в виде металлолома. Подаваемый через такую систему слабый ток подавляет коррозию. Какой из электродов и почему является катодом? Напишите уравнения протекающих реакций.
63. Алюминиевая пластина в контакте с железной находится в водном растворе NaCl. С какой деполяризацией протекает коррозия? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите реакции.



64. Объясните, почему цинковое покрытие на стали может быть пористым и в то же время сохранять свои защитные свойства, а никелевое должно быть сплошным? Запишите уравнения соответствующих коррозионных процессов в атмосферных условиях.

65. Как протекает коррозия железа, покрытого марганцем: а) в кислой среде и б) в атмосферных условиях при нарушении целостности покрытия? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите уравнения протекающих процессов.

66. Как протекает коррозия хромированного стального изделия: а) в кислой и б) нейтральной средах при нарушении целостности покрытия? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите уравнения протекающих процессов.

67. Пластина никелированного цинка (пористое покрытие) находится во влажной атмосфере. Какой металл корродирует? С кислородной или водородной деполяризацией протекает коррозия? Запишите уравнения протекающих процессов.

68. Цинк в контакте с медью и свинцом подвергается атмосферной коррозии. Составьте уравнения коррозионных процессов. В каком случае коррозия идет быстрее?

69. На стальную пластину поставлена медная заклепка. Как протекает коррозия в атмосферных условиях? Запишите уравнения протекающих процессов.

70. Для защиты изделий из железа от коррозии используют, например цинкование или никелирование. В каком случае нарушение целостности покрытия в большей степени влияет на разрушение стали? Напишите уравнения процессов, протекающих при коррозии в морской воде.

70. Для защиты изделий из железа от коррозии используются, в частности, покрытия другими металлами, например, цинкование, никелирование. В каком случае нарушение целостности покрытия в большей степени влияет на разрушение стали? Напишите уравнения процессов, протекающих при коррозии в морской воде.

71. В качестве защиты железных изделий от коррозии их покрывают оловом. Разберите процессы, протекающие при нарушении покрытия в кислой и нейтральной среде?
72. Стальная конструкция находится в морской воде. Как будет протекать коррозия с цинковым протектором? Запишите уравнения протекающих при этом процессов.
73. Конструкция из алюминия находится в морской воде. Для защиты конструкции применяют катодный метод, присоединив ее к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а железную пластину – к положительному полюсу. Какие процессы при этом протекают?
74. Никелевая и железная пластины, погруженные в водный раствор соляной кислоты, подсоединены к источнику постоянного тока: никелевая к (-), железная к (+). Какая из пластин защищается от коррозии? Запишите уравнения протекающих процессов.
75. При протекторной защите стальных изделий в качестве протекторов могут быть использованы цинк, магний и алюминий. Напишите реакции на катодных и анодных участках, протекающие в морской воде для двух металлов.
76. Для защиты металлов от коррозии в ряде случаев применяется протекторная защита. В качестве протектора для стальных изделий можно применять сплавы на основе магния. Напишите уравнения реакций на протекторе и изделии при коррозии в морской воде.
77. Какие металлы могут быть использованы в качестве протектора при защите медных изделий в морской воде? Напишите уравнения реакций, протекающих на протекторе и защищаемом изделии.
78. Никелевая и алюминиевая пластины, погруженные в раствор  $H_2SO_4$ , подсоединены к источнику постоянного тока: никелевая к (+), алюминиевая к (-). Какая из пластин защищается от коррозии? Какие процессы протекают на электродах?
79. Две оловянные пластины, одна из которых находится в контакте с медью, а другая с ртутью находятся в кислой среде. В каком случае скорость коррозии олова выше? Составьте соответствующие уравнения процессов.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Электродный процесс	$E^0$ , В
$Li^+ + e = Li$	-3,045
$K^+ + e = K$	-2,925
$Rb^+ + e = Rb$	-2,925
$Cs^+ + e = Cs$	-2,923
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,906
$Sr^{2+} + 2e = Sr$	-2,888
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,866
$Na^+ + e = Na$	-2,714
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,363
$Be^{2+} + 2e = Be$	-1,847
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,663
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,628
$V^{2+} + 2e = V$	-1,186
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,179
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2 OH^-$	-0,930
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,913
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744
$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2 OH^-$	-0,460
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0,407
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403
$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	-0,368
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,250
$Mo^{3+} + 3e = Mo$	-0,200
$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4 OH^-$	-0,140
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,036
$H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$	0,000
$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	+0,060
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,150
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0,150
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e = SO_3^{2-} + H_2O$	+0,220
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337
$Cu^+ + e = Cu$	+0,521
$I_2 + 2e = 2 I^-$	+0,536
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0,564
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,771
$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,854
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,960
$Br_2 + e = 2Br^-$	+1,065
$NO_2^- + 2H^+ + e = NO + H_2O$	+1,190
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1,200
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,228
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,359

Электродный процесс	$E^0$ , В
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,460
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
$Au^+ + e = Au$	+1,691
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+1,808
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2,010
$F_2 + 2e = 2F^-$	+2,870

Таблица 2

Равновесные потенциалы водородного и кислородного электродов при различных рН

Электродный процесс	$E^0$ , В
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ (рН=14)	- 0,82
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ (рН=7)	-0,41
$2H^+ + 2e = H_2$ (рН=0)	0,00
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (рН=14)	+0,413
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (рН=7)	+0,815
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (рН=0)	+1,23

Таблица 3

Перенапряжение реакций выделения водорода ( $\eta_{H_2}$ ) и восстановления кислорода ( $\eta_{O_2}$ ) на различных электродах (при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>,  $t = 25^0$  С,)

Материал электрода	$\eta_{H_2}$ , В	$\eta_{O_2}$ , В
Pb	1,56	1,44
Hg	1,41	1,62
Cd	1,4	0,45
Zn	1,24	1,75
Sn	1,2	1,21
Al	1,00	-
С (графит)	0,78	1,17
Ag	0,95	0,97
Cu	0,87	1,05
Fe	0,7	1,07
Ni	0,63	1,09
Co	0,62	-
Au	0,4	0,85
Pd	0,24	0,43
Pt	0,1	0,7

### Варианты заданий

№№ варианта	ОВР		Электрохимия		Коррозия	
	1	2	3	4	5	6
1	1(1)	3(30)	4(63)	5(10)	6	10
2	2(1)	1(27)	4(62)	5(15)	7	121
3	1(2)	3(29)	4(61)	5(11)	8	15
4	2(2)	1(29)	4(60)	5(14)	9	16
5	1(3)	3(27)	4(59)	5(12)	12	17
6	2(3)	1(30)	4(58)	5(1)	13	19
7	1(4)	3(28)	4(57)	5(9)	14	22
8	2(4)	1(28)	4(56)	5(6)	18	26
9	1(5)	3(26)	4(55)	5(3)	20	30
10	2(5)	1(26)	4(54)	5(5)	21	32
11	1(6)	3(25)	4(53)	5(2)	23	33
12	2(6)	1(24)	4(52)	5(13)	24	35
13	1(7)	3(22)	4(51)	5(17)	25	36
14	2(7)	1(25)	4(50)	5(7)	28	38
15	1(8)	3(23)	4(49)	5(20)	29	47
16	2(8)	1(22)	4(48)	5(16)	31	37
17	1(9)	3(19)	4(47)	5(8)	34	48
18	2(9)	1(21)	4(46)	5(21ë)	39	60
19	1(10)	3(20)	4(45)	5(16)	40	43
20	2(10)	1(23)	4(44)	5(22)	41	61
21	1(11)	3(211)	4(43)	5(4)	42	62
22	2(11)	1(20)	4(42)	5(19)	44	48
23	1(12)	3(18)	4(41)	5(17)	45	64
24	2(12)	1(12)	4(40)	5(23)	46	78
25	1(13)	3(17)	4(39)	5(27)	47	77
26	2(13)	1(18)	4(38)	5(29)	49	76
27	1(14)	3(16)	4(37)	5(24)	51	73
28	2(14)	1(17)	4(36)	5(31)	52	74
29	1(15)	3(14)	4(35)	5(37)	54	71
30	2(15)	1(10)	4(34)	5(26)	56	72
31	1(16)	3(11)	4(33)	5(35)	58	70
32	2(16)	1(16)	4(32)	5(33)	57	75
33	1(17)	3(13)	4(31)	5(28)	59	53
34	2(17)	1(15)	4(30)	5(39)	63	57
35	1(18)	3(15)	4(29)	5(41)	65	73
36	2(18)	1(14)	4(20)	5(25)	66	75
37	1(19)	3(10)	4(27)	5(30)	67	68
38	2(19)	1(9)	4(26)	5(43)	69	17
39	1(20)	3(9)	4(25)	5(45)	79	22
40	2(20)	1(8)	4(24)	5(40)	6	19
41	1(21)	3(12)	4(23)	5(32)	12	10
42	2(21)	1(13)	4(22)	5(51)	7	11
43	1(22)	3(8)	4(21)	5(42)	13	15
44	2(22)	1(11)	4(20)	5(34)	20	60
45	1)23)	3(2)	4(19)	5(49)	8	32
46	2(23)	1(7)	4(18)	5(44)	34	61
47	1(24)	3(7)	4(17)	5(47)	31	38
48	2(24)	1(4)	4(16)	5(46)	40	35
49	1(25)	3(6)	4(15)	5(36)	41	43
50	2(25)	1(3)	4(14)	5(48)	14	16

№№ варианта	1	2	3	4	5	6
51	1(26)	3(3)	4(13)	5(38)	18	37
52	2(26)	1(6)	4(12)	5(50)	23	43
53	1(27)	3(1)	4(11)	5(46)	25	37
54	1(28)	3(15)	4(10)	5(36)	21	73
55	2(28)	1(12)	4(9)	5(14)	28	60
56	1(29)	3(14)	4(8)	5(5)	29	38
57	2(29)	1(4)	4(7)	5(21)	34	10
58	1(30)	3(7)	4(6)	5(6)	31	61
59	2(30)	1(10)	4(5)	5(23)	40	37
60	1(3)	2(5)	4(4)	5(40)	45	43
61	2(7)	3(23)	4(3)	5(19)	39	33
62	1(9)	2(3)	4(2)	5(11)	41	75
63	2(12)	3(22)	4(11)	5(33)	42	19
64	1(25)	2(11)	4(25)	5(51)	7	30
65	2(18)	3(10)	4(56)	5(25)	9	76
66	1(16)	2(13)	4(18)	5(44)	18	36
67	2(21)	3(17)	4(36)	5(31)	21	15
68	1(6)	2(27)	4(60)	5(22)	45	19
69	2(24)	3(6)	4(32)	5(43)	49	48
70	1(22)	2(15)	4(45)	5(16)	50	78
71	2(5)	1(24)	4(1)	5(10)	46	64
72	1(8)	3(29)	4(40)	5(34)	52	22
73	2(9)	1(20)	4(1)	5(28)	51	47
74	2(11)	1(30)	4(13)	5(1)	47	16
75	1(8)	3(30)	4(29)	5(49)	6	30
76	2(15)	1(16)	4(60)	5(51)	7	11
77	1(30)	3(15)	4(3)	5(24)	14	35
78	2(23)	1(11)	4(18)	5(4)	20	26
79	1(20)	2(20)	4(49)	5(2)	25	17
80	1(24)	3(8)	4(4)	5(34)	31	57
81	1(11)	3(11)	4(61)	5(23)	40	19
82	1(15)	3(19)	4(15)	5(1)	41	47
83	2(25)	1(7)	4(4)	5(41)	39	32
84	2(22)	3(1)	4(2)	5(19)	44	36
85	1(13)	3(19)	4(5)	5(48)	28	48
86	1(2)	3(29)	4(10)	5(5)	45	35
87	2(26)	3(1)	4(41)	5(3)	23	38
88	1(9)	2(2)	4(10)	5(21)	39	36
89	2(11)	3(4)	4(13)	5(22)	31	10
90	1(1)	3(6)	4(62)	5(49)	41	73
91	2(15)	3(8)	4(15)	5(20)	21	61
92	1(17)	2(10)	4(60)	5(47)	35	37
93	2(19)	3(12)	4(17)	5(18)	13	11
94	1(21)	2(14)	4(58)	5(45)	45	47
95	2(23)	3(16)	4(19)	5(16)	51	15
96	1(25)	3(18)	4(56)	5(43)	28	60
97	2(27)	3(20)	4(17)	5(14)	25	15
98	1(29)	2(22)	4(54)	5(41)	18	33
99	2(7)	3(24)	4(15)	5(12)	13	26
100	1(5)	2(26)	4(52)	5(39)	23	22