

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять з навчальної дисципліни
«Вступ до спеціальності. Ознайомча практика»
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»,
освітньої програми «Технічна електрохімія та хімічні технології
рідкісних розсіяних елементів»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 3 від 24.10.2024 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2025

Методичні вказівки до практичних занять з навчальної дисципліни “Вступ до спеціальності. Ознайомча практика” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія”, освітньої програми «Технічна електрохімія та хімічні технології рідкісних розсіяних елементів» / уклад. С. А. Лещенко, С. Г. Дерібо.
– Харків: НТУ “ХП”, 2025.– 29 с.

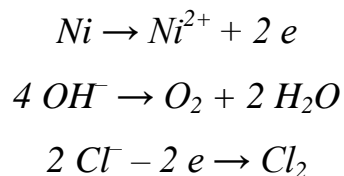
Укладачі: С. А. Лещенко
С. Г. Дерібо

Кафедра технічної електрохімії

Окисно-відновні реакції

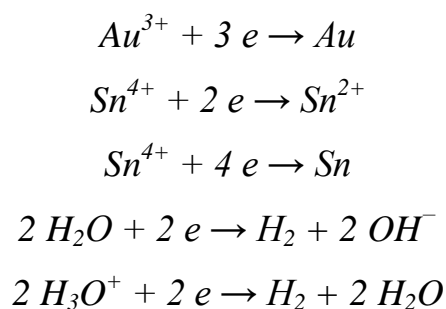
Реакції, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів називають окисно-відновними.

Окиснення (англ. Oxidation) – процес віддачі електронів атомом:



В процесі окиснення ступінь окиснення елемента зростає.

Відновлення (англ. Reduction) – процес приєднання електронів атомом:



В процесі відновлення ступінь окиснення елемента зменшується.

Речовини, які віддають електрони (окиснюються), є *відновниками*.

Речовини, які приєднують електрони (відновлюються), є *окисниками*.

Окисно-відновні реакції – єдність процесів окиснення і відновлення.

Процеси окиснення та відновлення завжди відбуваються разом (одночасно, сумісно).

Кількість електронів, відданих відновником, завжди дорівнює кількості електронів, прийнятих окисником.

Перевага електрохімічних процесів перед хімічними

В хімічних окисно-відновних реакціях процеси відновлення та окиснення відбуваються одночасно в об'ємі реакційної суміші (тобто в одному місці).

Тому в результаті хімічної окисно-відновної реакції одержані продукти окиснення та відновлення будуть змішані між собою, якщо вони є речовинами однакового фазового стану і є взаємно розчинними.

На відміну від цього, при електролізі *електрохімічні процеси* окиснення та відновлення відбуваються одночасно, але *розділені у просторі*: процеси окиснення відбуваються на поверхні аноду, а процеси відновлення – на поверхні катоду. Це дає можливість відділити продукти реакцій окиснення від продуктів реакцій відновлення.

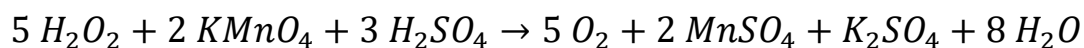
Деякі речовини, що містять атоми елементів у проміжних ступенях окиснення, залежно від умов, виявляють відновні або окисні властивості.

Приклади таких речовин:

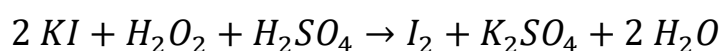
- гідроген пероксид H_2O_2 ,
- нітрит-іон NO_2^- ,
- сульфит-іон SO_3^{2-} ,
- манган (IV) оксид MnO_2 ,
- та деякі інші.

Приклади:

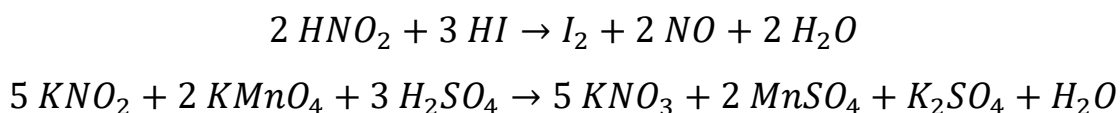
1) гідроген пероксид H_2O_2 виявляє відновні властивості при дії сильного окисника – калій перманганату $KMnO_4$:



Однак, H_2O_2 виявляє властивості окисника при взаємодії з типовими відновниками:



2) нітрит-іон NO_2^- :



Для усіх хімічних процесів справедливий закон збереження маси речовин. Оскільки окисно-відновні процеси описуються хімічними рівняннями, то кількість атомів елементів у складі реагентів повинна дорівнювати їх кількості у складі продуктів реакції. Для додержання цієї умови використовують коефіцієнти у рівнянні реакції.

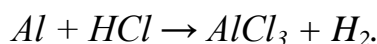
Існує кілька методів підбору коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях, але ми детально розглянемо лише два – електронного балансу та електронно-іонного балансу (напівреакцій).

Метод електронного балансу

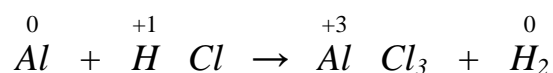
Даний метод базується на порівнянні ступенів окиснення атомів у складі реагентів та продуктів реакції. При цьому обов'язково слід пам'ятати, що кількість електронів, прийнятих окисником повинна дорівнювати кількості електронів, відданих відновником. Для складання хімічного рівняння слід знати формули реагентів і продуктів реакції.

Приклад 1.

Взаємодія алюмінію з розчином хлоридної кислоти відбувається за схемою:



Визначимо ступені окиснення усіх елементів:



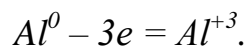
Ступені окиснення змінюють атоми *Al* і *H*. Під час реакції відбуваються два процеси:

1) Окиснення $Al^0 \rightarrow Al^{+3}$

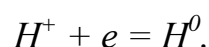
2) Відновлення $H^+ \rightarrow H^0$.

Таким чином, Al є відновником, а HCl – окисником.

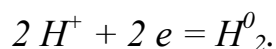
Атом Al^0 окиснюється в Al^{+3} віддаючи при цьому три електрони:



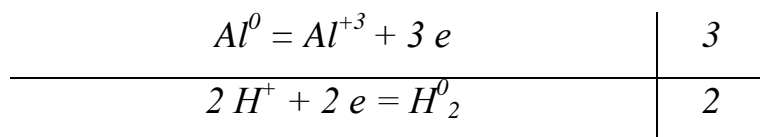
Атом H^+ відновлюється до H^0 приймаючи один електрон:



Але оскільки проста речовина водню – двоатомна молекула H_2 , то для її утворення повинні відновитись два атоми гідрогену, використовуючи для цього два електрони:



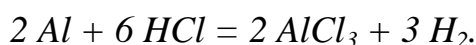
Складемо схему електронного балансу, вказавши справа від неї кількість відданих та приєднаних електронів:



Найменше спільне кратне (НСК) для 3 і 2 є число 6. Коефіцієнти у рівнянні реакції одержуємо діленням НСК на кількість електронів, які беруть участь в процесі відновлення чи окиснення:

$Al^0 = Al^{+3} + 3 e$	Кількість електронів 3	НСК 6	Коефіцієнти 2
$2 H^{+1} + 2 e = H_2^0$	2		3

Отже, перед атомом Al слід поставити коефіцієнт 2, відповідно перед молекулою $AlCl_3$ теж 2, перед H_2 – 3 і перед HCl – 6. Остаточного одержуємо:

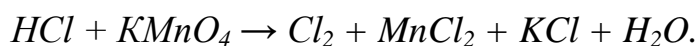


Перевіримо правильність підібраних коефіцієнтів, визначивши кількість атомів кожного елементу до реакції та після неї:

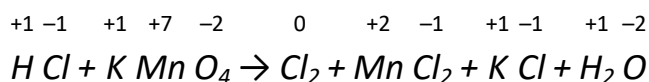
Атоми	Кількість	
	до реакції	після реакції
Al	2	2
H	6	6
Cl	6	6

Приклад 2.

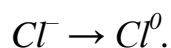
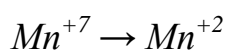
Підберемо коефіцієнти для реакції:



Визначаємо, які елементи змінюють ступені окиснення:



Ступені окиснення змінюють:

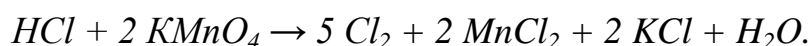


Окисником є Mn^{+7} ($KMnO_4$), відновником – Cl^- (HCl).

Складаємо електронні рівняння:

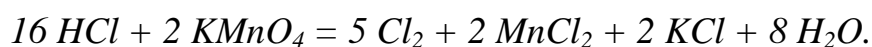
	Кількість електронів	НСК	Коефіцієнти
$Mn^{+7} + 5 e \rightarrow Mn^{+2}$	5	10	2
$2 Cl^- \rightarrow Cl_2^0 + 1 e$	2		5

Коефіцієнти перед $KMnO_4$, $MnCl_2$ і KCl – 2, перед Cl_2 – 5:



Коефіцієнт перед HCl знаходимо, виходячи з того, що у правій частині рівняння міститься $10 + 4 + 2 = 16$ атомів Cl , а у правій – лише один. Тому перед HCl слід поставити коефіцієнт 16.

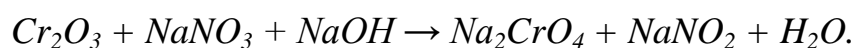
Кількість атомів H до реакції 16 (у складі HCl), а після – 2, тому коефіцієнт перед H_2O – 8. Остаточнo одержуємо:



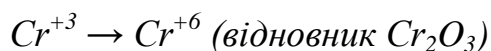
Перевіривши кількість усіх атомів до і після реакції, переконуємося, що рівняння складене правильно.

Приклад 3.

Підберемо коефіцієнти реакції:



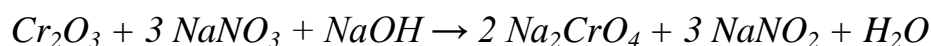
Ступені окиснення змінюють:



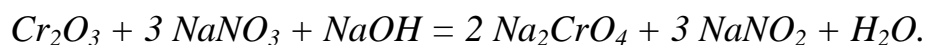
Електронні рівняння:

	Кількість електронів	НСК	Коефіцієнти
$2 Cr^{+3} - 6 e = 2 Cr^{+6}$	6	6	1
$N^{+5} + 2 e = N^{+3}$	2		3

Переносимо підібрані коефіцієнти у схему реакції:



Для зрівнювання кількості атомів Na перед NaOH ставимо коефіцієнт 2:



Перевіряємо кількість усіх атомів до і після реакції, щоб переконатись, що рівняння складене правильно.

Зазначимо, що іноді достатньо підрахувати кількість лише одного елемента (наприклад, Оксигену) до і після реакції, щоб перевірити правильність підібраних коефіцієнтів.

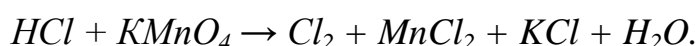
Метод електронно-іонного балансу (напівреакцій)

Даний метод базується на складанні іонних рівнянь процесів окиснення і відновлення з наступним додаванням їх в одне рівняння.

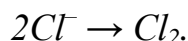
Основними перевагами методу електронно-іонного балансу (напівреакцій) є:

- використання в процесі урівнювання реально існуючих іонів;
- не треба визначати ступенів окиснення елементів до і після реакції;
- не треба знати всі продукти реакції (вони визначаються з напівреакцій);
- чітко видно роль середовища (див. далі).

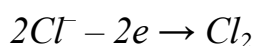
Розглянемо даний метод для схеми з прикладу 2 методу електронного балансу:



Відомо, що при проходженні цієї реакції виділяється газ з різким запахом і відбувається знебарвлення розчину. Газ – це хлор Cl_2 , який утворюється в результаті процесу

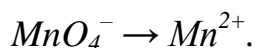


Ця схема урівняна за кількістю атомів. Для урівнювання за зарядами від лівої частини схеми слід відняти 2 електрони:

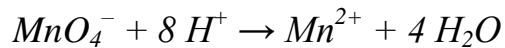


Це перша напівреакція – окиснення відновника.

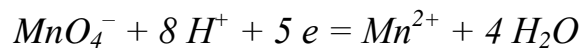
Знебарвлення розчину зумовлене переходом іона MnO_4^- , який надає розчину фіолетового забарвлення в безбарвний іон Mn^{2+} за схемою:



Атоми кисню, які входять до складу іона MnO_4^- при взаємодії з іонами H^+ (кисле середовище) утворюють воду H_2O ; для повного перетворення одного іона MnO_4^- , в іон Mn^{2+} необхідно вісім катіонів H^+ :

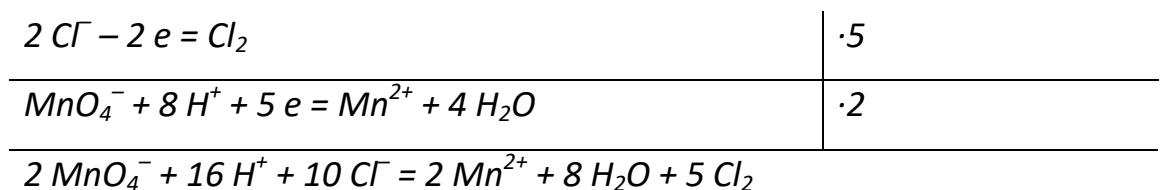


Складемо баланс за зарядами, для чого до лівої частини схеми додамо 5 електронів:



Це друга напівреакція – відновлення окисника.

Додамо схеми напівреакцій окиснення та відновлення, зрівнявши при цьому кількість відданих та приєднаних електронів (див. Метод електронного балансу):

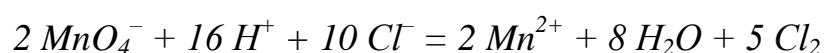


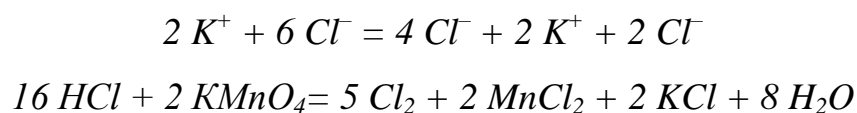
Ми одержали скорочене іонне рівняння. Для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів, обчислимо кількість атомів кисню до і після реакції та заряди у правій і лівій частинах схеми:

<i>Кількість атомів Оксигену</i>		<i>Сумарний заряд</i>	
<i>до реакції</i>	<i>після реакції</i>	<i>до реакції</i>	<i>після реакції</i>
$2 \cdot 4 = 8$	8	$-10 + (-2) + 16 = +4$	$2 \cdot (+2) = +4$

Отже, скорочене іонне рівняння складене правильно.

Для запису окисно-відновних реакцій у молекулярній формі підберемо для кожного аніона катіон і навпаки:





При складанні рівнянь напівреакцій завжди виникає необхідність у збалансуванні кількостей атомів кисню і водню в лівій і правій частинах кожної напівреакції. Для цього існує ряд правил.

Для збалансування кількості атомів кисню в кислому середовищі, необхідну їх кількість вводять молекулами води, дописуючи з іншого боку реакції вдвічі більшу кількість катіонів H^+ .

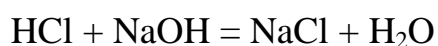
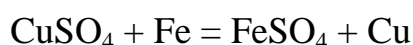
У лужному середовищі атоми кисню вводять, дописуючи на потрібній стороні рівняння подвійну кількість аніонів OH^- , а з протилежного боку – вдвічі меншу кількість молекул H_2O .

Необхідну кількість атомів водню у кислому середовищі вводять іонами H^+ . У лужному – молекулами H_2O , дописуючи з протилежного боку таку ж кількість аніонів OH^- .

Зазначимо, що метод напівреакцій (іонно-електронного балансу) придатний лише для зрівнювання рівнянь реакцій, що відбуваються у водному середовищі. Метод електронного балансу – для будь якого середовища та агрегатного стану (твердий, газоподібний, розплав тощо).

Завдання з теми «Окисно-відновні реакції»

- 1) Яка з реакцій відноситься до окисно-відновної?



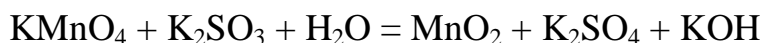
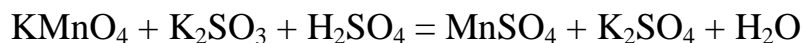
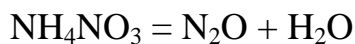
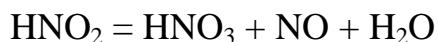
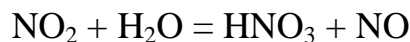
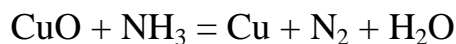
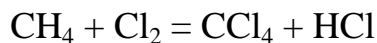
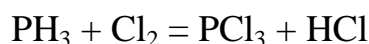
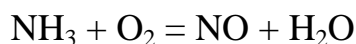
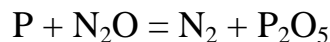
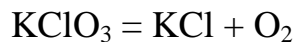
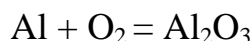
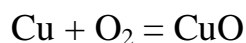
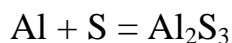
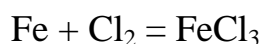
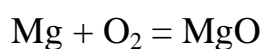
- 2) Яка кількість (моль) елемента хрому міститься у 20,8 г цього металу?
 3) Яка маса $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул метану CH_4 ?
 4) Яка маса оксиду заліза (III) Fe_2O_3 , взятого в кількості 0,25 моль?

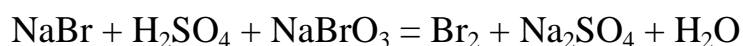
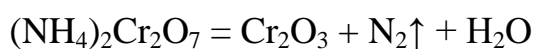
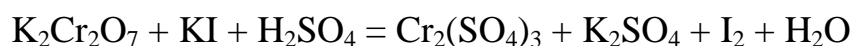
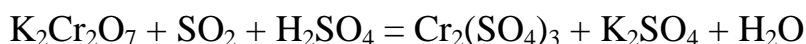
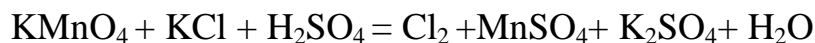
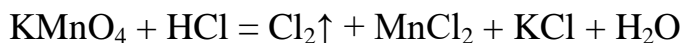
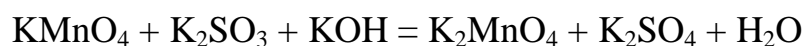
5) За певних умов (відмінних від н.у.) 1 моль азоту N_2 реагує з 3 моль водню H_2 , утворюючи 2 моль газоподібного аміаку NH_3 . Напишіть рівняння цієї реакції та визначте: а) об'ємні співвідношення газів; б) скільки грамів аміаку утворюється з 1 моль азоту?

6) Скільки літрів кисню можна отримати при нагріванні 24,5 г солі бертолетової $KClO_3$ в результаті реакції:

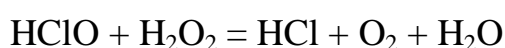
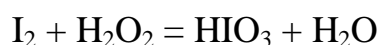
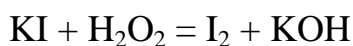


7) За допомогою методу електронного балансу підберіть коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій:





- 8) Перекис водню може бути як окислювачем, так і відновником. Знайдіть окислювач та відновник у наступних реакціях та зрівняйте їх (розставте коефіцієнти):



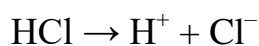
Визначення рН розчину

Задача 1

Розрахувати рН розчину 0,05 моль/л хлоридної кислоти.

Розв'язок:

Хлоридна кислота – сильний електроліт, тому у водних розчинах дисоціює повністю:



Отже, $[H^+] = [Cl^-] = 0,05$ моль/л.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,05 = 1,31.$$

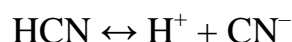
Відповідь: $pH = 1,31$

Задача 2

Розрахувати $[H^+]$, pH в 0,4 %-му розчині ціанатної кислоти.

Розв'язок:

Ціанатна кислота – слабкий електроліт, тому у водних розчинах вона дисоціює не повністю відповідно рівнянню:



Константа рівноваги цього процесу називається константою дисоціації і дорівнює $K_a = 5,0 \cdot 10^{-10}$.

Отже у даному випадку концентрація іонів гідрогену залежить від константи дисоціації та концентрації кислоти:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c},$$

або

$$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \lg c$$

де c – молярна концентрація електроліту.

Для переведення масової відсоткової частки $w, \%$ в молярну концентрацію користуються формулою:

$$c = \frac{10 \cdot w \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot 1}{27,02} = 0,143 \text{ моль/л}$$

Приймаємо $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ унаслідок малої концентрації розчину HCN.

Розрахуємо $[H^+]$ та рН розчину:

$$[H^+] = \sqrt{0,143 \cdot 5,0 \cdot 10^{-10}} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg(8,06 \cdot 10^{-6}) = 5,06.$$

Відповідь: $\text{pH} = 5,06$, $[H^+] = 8,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Задача 3.

Розрахувати $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині, рН якого дорівнює 9,15.

Розв'язок:

Згідно з визначенням

$$\text{pH} = -\lg[H^+],$$

тоді

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9,15} = 7,08 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

З іонного добутку води

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

розрахуємо $[OH^-]$:

$$[OH^-] = K_w / [H^+] = 10^{-14} / [H^+] = 10^{-14} / (7,08 \cdot 10^{-10}) = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $[H^+] = 7,08 \cdot 10^{-10}$ моль/л, $[OH^-] = 1,41 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Основи електрохімії

Електрохімія — галузь науки, яка вивчає властивості систем, що містять іонні провідники, та перетворення речовин на межі поділу фаз за участю заряджених часток (іонів, електронів).

Хімічні джерела електричного струму

Як відомо, електродні потенціали усіх редокс-систем відрізняються між собою. Ця різниця дозволяє використовувати редокс-системи для створення джерел електричного струму, у яких енергія хімічних реакцій перетворюється в електричну.

Пристрій, у якому енергія редокс-реакцій перетворюється в електричну називають гальванічним елементом (ГЕ).

Найпростішим ГЕ є елемент Даніеля-Якобі, в основі роботи якого лежить ОВР:

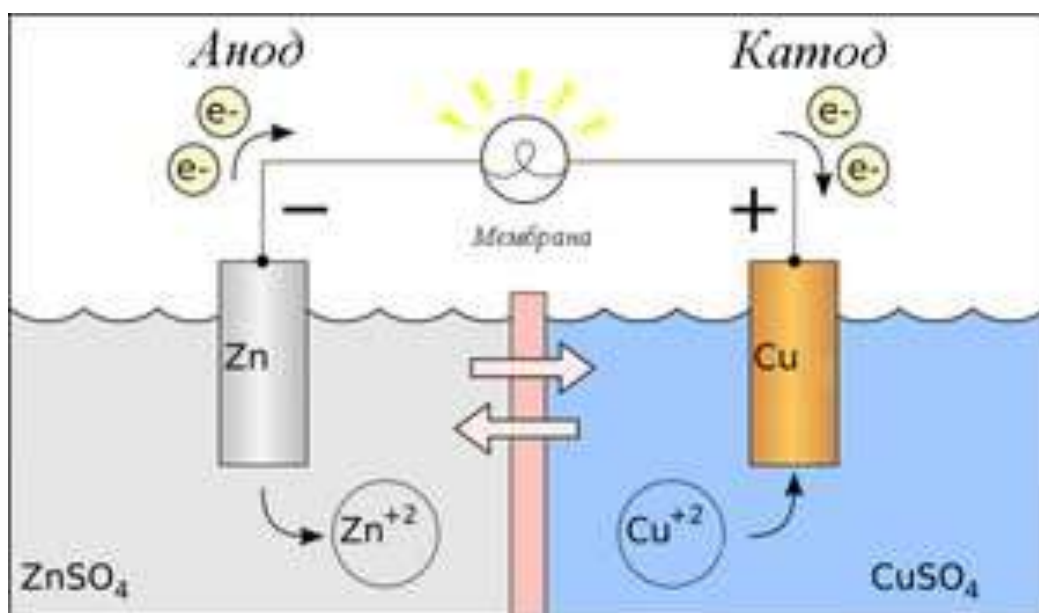
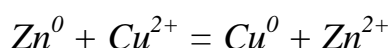
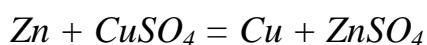
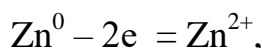


Рис.1. Схема гальванічного елемента Даніеля-Якобі

Цей гальванічний елемент складається з мідного і цинкового електродів, занурених у розчини відповідних сульфатів ($CuSO_4$ та $ZnSO_4$) і з'єднаних сольовим містком (скляна трубка, заповнена розчином калій хлориду KCl), який є “провідником” іонів і не допускає змішування розчинів солей (рис.1).

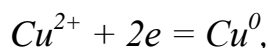
Розглянемо механізм роботи ГЕ Даніеля-Якобі. Раніше зазначалось, що при зануренні металу у розчин його солі, відбувається окиснення металу або відновлення його катіонів з розчину солі, що зумовлює виникнення електрохімічного потенціалу. Це стосується і даного випадку.

На цинковому електроді відбувається процес



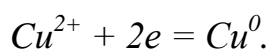
який зумовлює виникнення негативного заряду на електроді за рахунок адсорбції аніонів.

На мідному електроді проходить реакція



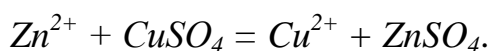
відбувається адсорбція катіонів, за рахунок чого електрод набуває позитивного заряду.

Якщо цинковий електрод з'єднати з мідним за допомогою зовнішнього провідника, то надлишок електронів з цинкового електрода по провіднику перейде на мідний. На мідному електроді надлишок електронів буде спонукати даліше проходження реакції



Сульфат-іони SO_4^{2-} , які вивільняються при цьому, по сольовому містку перейдуть до цинкового електрода, де сполучаючись з катіонами Zn^{2+} утворять $ZnSO_4$.

Поряд з цим, катіони Zn^{2+} перейдуть тим же шляхом у розчин $CuSO_4$, де замінюватимуть іони Cu^{2+} за схемою



З часом весь розчин $CuSO_4$ перетвориться у розчин $ZnSO_4$. ГЕ буде працювати, поки весь цинк не перейде в розчин (у вигляді іонів Zn^{2+}).

Вважається, що струм проходить від точки з вищим потенціалом (умовно позначається “+”) до точки з нижчим (умовно позначається “-”). Позитивного заряду набуває мідний електрод, тому знак “+” одержує він (анод), а цинковий – негативного, тому йому приписують знак “-”(катод).

Кількісною характеристикою ГЕ є його електрорушійна сила (ЕРС), тобто максимальна різниця потенціалів на аноді та катоді. Для випадку ГЕ Данієля-Якобі знаходимо значення потенціалів систем

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$$

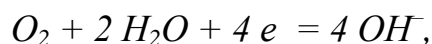
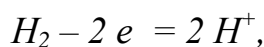
та

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В.}$$

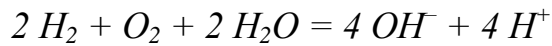
Маємо:

$$ЕРС = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = +0,34 \text{ В} - (-0,76) \text{ В} = 1,1 \text{ В.}$$

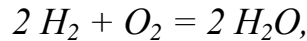
Одним з видів ГЕ є *паливний елемент*. У ньому електричний струм утворюється за рахунок окиснення палива (молекулярного водню H_2). Окисник (кисень повітря O_2) і відновник (паливо) подаються у систему ззовні. При роботі паливного елемента відбуваються процеси:



сумарно



або



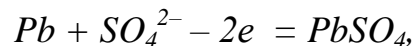
тобто фактично зводяться до горіння H_2 .

Робота розглянутих ГЕ не є постійною і припиняється у випадку закінчення одного з учасників редокс-процесу. Практичне значення мають джерела постійного електричного струму.

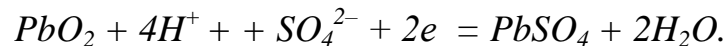
Як джерела постійного електричного струму ефективні і зручні в роботі *акумулятори* – ГЕ багаторазового використання.

Розглянемо для прикладу роботу *кислотного свинцевого акумулятора*. Він побудований із занурених у розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 електродів – чисто свинцевого і аналогічного, вкритого шаром плюмбум (IV) оксиду PbO_2 .

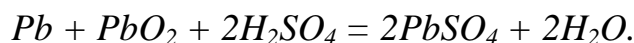
При роботі акумулятора на електроді без покриття відбувається реакція:



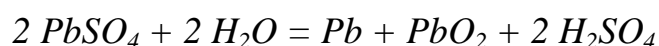
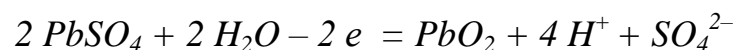
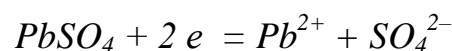
на іншому електроді іде процес:



Сумарно:



Коли весь Pb і PbO_2 перетворюються у $PbSO_4$, акумулятор “сідає”. Зарядити його можна пропускаючи через акумулятор постійний електричний струм. При цьому відбуваються реакції:



Електроліз

У розглянутих вище редокс-реакціях процес окиснення завжди супроводжувався процесом відновлення. Будь-яка з них може використовуватись у ГЕ для генерації електричного струму. Постає запитання “Чи можливий зворотній процес – перетворення електричної енергії у хімічну?”

Такі процеси реалізуються при проходженні постійного електричного струму через систему з двох електродів, під'єднаних до джерела струму і занурених у розплав або розчин електроліту.

Реакції, що відбуваються під дією постійного електричного струму в розчинах або розплавах електролітів називають електролізом. Електроліз здійснюють у приладах – електролізерах (рис.2).

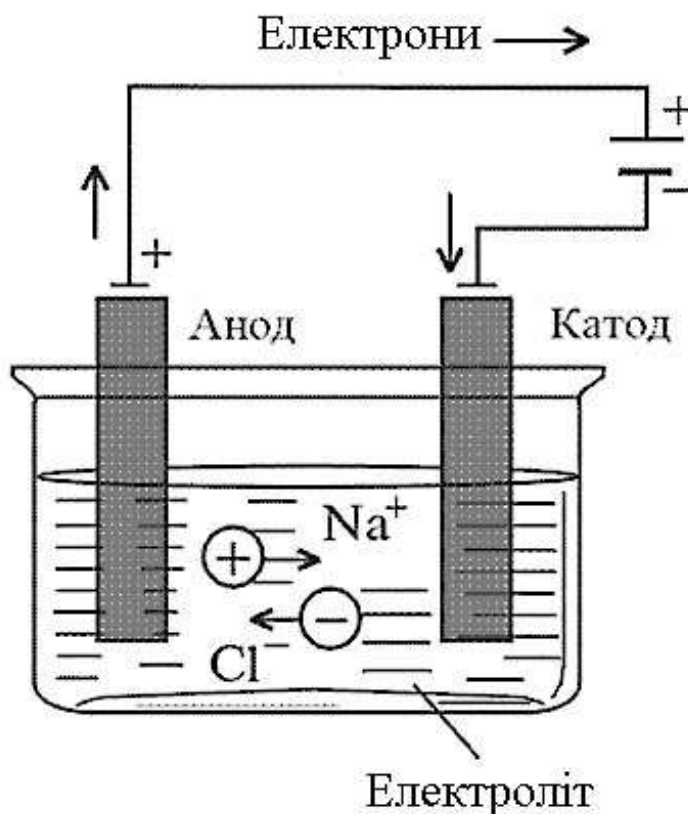


Рис.2 Схема електролізу розплаву NaCl.

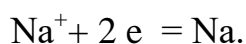
Електроліз розплавів

Відомо, що іонні сполуки (солі, гідроксиди) дисоціюють не лише у розчинах, а й у розплавах, наприклад

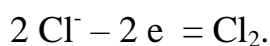


Якщо у розплав NaCl пропускати постійний електричний струм, то катіони Na^+ будуть рухатись до негативного електрода (катода), аніони Cl^- – до позитивного (анода) (рис.2).

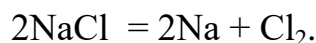
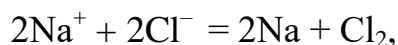
За рахунок підвищеної концентрації електронів на катоді відбувається процес



Така ж кількість електронів перейде на анод за рахунок реакції



Сумарний процес при електролізі розплаву NaCl описується схемою:



Таким чином, на катоді буде виділятися металічний натрій Na, а на аноді – газоподібний хлор Cl_2 .

За стандартних умов ця реакція не відбувається, а іде лише зворотній процес.

Електроліз розплаву натрій сульфату Na_2SO_4 .

Сіль дисоціює у розплаві:



Процеси на електродах:

K (-)	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	4
A (+)	$\text{SO}_4^{2-} - 4e = 2 \text{SO}_3 + \text{O}_2$	1
$4 \text{Na}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} = 4 \text{Na} + 2 \text{SO}_3 + \text{O}_2$		
$2 \text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 \text{Na} + 2 \text{SO}_3 + \text{O}_2$		

Електроліз розплаву калій нітрату KNO_3 .



Процеси на електродах:

K (-)	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	2
A (+)	$2 \text{NO}_3^- - 2e = 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1
$2 \text{K}^+ + 2 \text{NO}_3^- = 2 \text{K} + 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$		
$2 \text{KNO}_3 = 2 \text{K} + 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$		

Електроліз розплаву калій гідроксиду KOH .



Процеси на електродах:

K (-)	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	4
A (+)	$4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1
$4\text{K}^+ + 4\text{OH}^- = 4\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		
$4\text{KOH} = 4\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		

Як бачимо, *при електролізі розплавів солей та основ на катоді завжди виділяється метал, а на аноді – газоподібний продукт (галоген – при наявності галогенідів, або кисень – при наявності в розплаві оксигеновмісних аніонів).*

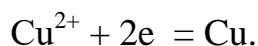
Електроліз розплавів уперше провів Г. Деві (Англія) у 1807–1808 рр., добувши таким чином калій, натрій, магній, стронцій, барій, кальцій.

Електроліз водних розчинів

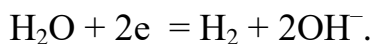
При електролізі водних розчинів електролітів на електродах поряд з розрядженням катіонів і аніонів або замість них можуть відновлюватись або окиснюватись молекули води.

Для визначення частинок, які беруть участь у *катодному процесі*, користуються рядом стандартних електродних потенціалів. Залежно від положення металу в цьому ряду, можливі такі варіанти (табл.1).

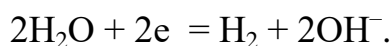
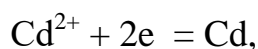
- 1) Катіони металів, розміщених правіше від водню (H) відновлюються до вільного металу:



- 2) Катіони металів, розміщених лівіше від мангану (Mn) не відновлюються, а відновлюються молекули води:



- 3) Катіони металів, розміщених між алюмінієм (Al) і воднем (H) відновлюються одночасно з молекулами води (H₂O):

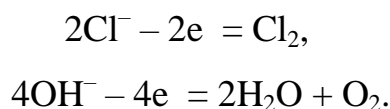


При цьому більша кількість електрики іде на відновлення катіонів металу.

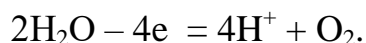
Таблиця 1 – Катодні процеси у водних розчинах солей

Ряд стандартних електродних потенціалів			
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb	H ₂	Cu, Ag, Hg, Pt, Au
H ₂ O + 2 e = H ₂ + 2 OH ⁻	Me ⁿ⁺ + n e = Me ⁰ H ₂ O + 2 e = = H ₂ + 2 OH ⁻		Me ⁿ⁺ + n e = Me ⁰

В анодному процесі розряджаються тільки аніони безоксигенових кислот (Hal⁻, S²⁻) та OH⁻-групи:



У присутності іонів F⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻ та деяких інших окиснюються лише молекули H₂O (табл.2):



Таблиця 2 – Анодні процеси у водних розчинах електролітів

Анод	Аніон An ⁻	
	безоксигеновий або OH ⁻	оксигеновмісний і F ⁻
Нерозчинний	An ⁻ - ne = An ⁰ 4OH ⁻ - 4e = 2H ₂ O + O ₂	2H ₂ O - 4e = 4H ⁺ + O ₂
Розчинний	Окиснення матеріалу анода Me ⁰ + ne = Me ⁿ⁺	

Проілюструємо сказане кількома прикладами.

Електроліз водного розчину купрум (II) хлориду CuCl₂.

У водному розчині сіль дисоціює за схемою:

водному розчині. В катодному та анодному процесах участь беруть лише молекули H_2O :

K (-)	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	2
A (+)	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	1
$6\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$		

Електроліз водного розчину натрій гідроксиду NaOH .

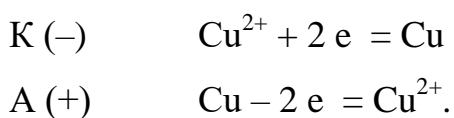
Як і у попередньому прикладі, на катоді будуть відновлюватись молекули H_2O . На аноді будуть окиснюватись OH^- -групи:

K (-)	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	2
A (+)	$4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1
$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- = 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$		

Досі ми розглядали електроліз з інертним анодом, який не окиснюється при електролізі (графіт, платина тощо). Проте, часто електроліз проводять з розчинним анодом (мідний, нікелевий).

При електролізі з розчинним анодом катодні процеси проходять як і у випадку з нерозчинним. Основною відмінністю є те, що окиснюється матеріал анода і це іноді призводить до появи в розчині нових катіонів.

Розглянемо для прикладу електроліз водного розчину купрум (II) сульфату CuSO_4 з мідним анодом:



Таким чином, метал, що розчинився на аноді, осідає на катоді. Це явище часто застосовують при добуванні металів високої чистоти.

Закони електролізу

Кількісні закономірності електролізу встановив англійський вчений М. Фарадей у 30-х рр. XIX ст. На основі власних досліджень він сформулював закони:

1. Маса речовини, утвореної при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через систему:

$$m = kQ$$

де m – маса речовини, k – електрохімічний еквівалент, що визначає масу речовини, утвореної при проходженні струму силою 1А протягом 1 с, Q – кількість електрики;

$$Q = I \cdot t,$$

де I – сила струму, t – час електролізу.

2. Однакові кількості електрики виділяють з різних сполук однакові кількості продуктів електролізу (табл.3).

Таблиця 3 – Результати електролізу деяких сполук

Сполука	Електродний процес	Кількість електронів, n	Молярна маса, M	Молярна маса еквівалента, $M_{екв} = M/n$
AgNO ₃	Ag ⁺ + e = Ag	1	107,9	107,9
CuSO ₄	Cu ²⁺ + 2 e = Cu	2	63,54	31,77
TiCl ₃	Ti ³⁺ + 3 e = Ti	3	204,4	68,1
SnCl ₄	Sn ⁴⁺ + 4 e = Sn	4	118,7	29,7

Кількість моль еквівалентів сполук усіх сполук становить 1 моль.

Експериментально встановлено, що для виділення 1 моль еквівалента речовини необхідно 96485 Кл електрики (число Фарадея, F).

Тоді

$$k = \frac{M}{n \cdot F},$$

де n – кількість електронів.

У загальному випадку маємо:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}.$$

Для обчислення об'єму газоподібних речовин використовують аналогічну формулу, замінивши M на V_m (молярний об'єм, 22,4 л/моль):

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{n \cdot F}.$$

Застосування електролізу

Електроліз використовують для:

- одержання металів;
- одержання активних неметалів (H_2 , F_2 , O_2 , Cl_2);
- одержання лугів ($NaOH$, KOH);
- очищення металів;
- покриття металів іншими металами (гальваностегія);
- копіювання рельєфних виробів (гальванопластика).

Найчастіше проводять електроліз водних розчинів, оскільки для одержання розплавів неорганічних сполук необхідні високі температури.

Навчальне видання

Методичні вказівки

до практичних занять з навчальної дисципліни
“Вступ до спеціальності. Ознайомча практика”
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньої програми «Технічна електрохімія та хімічні технології рідкісних
розсіяних елементів»

Укладачі:

ЛЕЩЕНКО Сергій Анатолійович

ДЕРІБО Світлана Германівна

Відповідальний за випуск доц. Лещенко С. А.

Роботу до видання рекомендувала проф. Штефан В. В.

В авторській редакції

План 2024 р., поз. 1050.

Підп. до друку __.__.2025 р.

Гарнітура Times New Roman.

Видавничий центр НТУ «ХП».

вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Електронна версія