

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

И.А. Сухарева, А.К. Мазитова, А.М. Кузнецов

**Коррозия металлов
как окислительно-восстановительный процесс**

Допущено Учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по нефтегазовому образованию
в качестве учебного пособия для студентов технических вузов

Уфа 2005

УДК 620.193(07)

ББК 34.66я7

С 91

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Директор ГУП «Башгипронефтехим» Н.А. Железников
Лаборатория координационной химии ИОХ УНЦ РАН
(зав. лабораторией), доктор химических наук, профессор,
лауреат Государственной премии
по химии и технике РФ Ю.И. Муринов

Сухарева И.А., Мазитова А.К., Кузнецов А.М.

С 91 **Коррозия металлов как окислительно-восстановительный процесс:
Учеб. пособие.**—Уфа: Изд-во УГНТУ, 2005.—87 с.

ISBN 5-7831-0668-2

Учебное пособие отражает химические аспекты окислительно-восстановительных реакций (ОВР) и коррозии металлов. В работе рассматриваются основные понятия окислительно-восстановительных реакций, химические и электрохимические процессы, протекающие при коррозии. Обсуждаются термодинамические принципы ОВР и коррозионных процессов. Предназначено для студентов технических вузов всех форм обучения.

УДК 620.193(07)

ББК 34.66я7

ISBN 5-7831-0668-2

© Уфимский государственный нефтяной
технический университет, 2005

© Сухарева И.А., Мазитова А.К.,
Кузнецов А.М. , 2005

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).....	5
Степень окисления элементов.....	5
Понятие об окислительно-восстановительных реакциях.....	8
Типичные окислители и восстановители.....	9
Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	14
Реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления.....	14
Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления).....	15
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.....	15
Составление уравнений ОВР.....	16
Метод электронного баланса.....	16
Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций).....	17
Эквиваленты окислителей и восстановителей.....	22
Определение направления протекания ОВР.....	24
Минимальный защитный потенциал при катодной защите стальных конструкций.....	28
Лабораторные работы.....	29
Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.....	30
Реакции диспропорционирования.....	31
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.....	32
Двойственное поведение пероксида водорода в ОВР.....	33
Зависимость направления ОВР от концентраций окислителя и восстановителя и pH среды.....	33
Контрольные вопросы и упражнения.....	34
Список литературы.....	38
Глава 2. Коррозия металлов и методы защиты.....	39
2.1. Коррозия металлов.....	39
2.1.1. Химическая коррозия металлов.....	42
2.1.2. Электрохимическая коррозия металлов.....	44
2.1.3. Пассивное состояние металлов.....	62
2.1.4. Лабораторные работы.....	63
2.1.5. Контрольные вопросы.....	67
2.2. Методы защиты металлов от коррозии.....	67
2.2.1. Защитные покрытия металлов.....	69
2.2.2. Применение коррозионно-стойких материалов.....	70
2.2.3. Обработка коррозионной среды реагентами.....	70
2.2.4. Электрохимические методы защиты металлических изделий.....	71
2.2.5. Лабораторные работы.....	72
2.2.6. Контрольные вопросы.....	76
Список литературы.....	77
Приложения.....	79

ВВЕДЕНИЕ

Изучением коррозии человечество начало заниматься очень давно – почти одновременно с началом практического применения металлов. Еще в V веке до н.э. древнегреческий историк Геродот упоминает о применении олова для защиты железа от коррозии. С древнейших времен стальные доспехи и оружие воинов подвергались полированию, воронению и отделке благородными металлами не только для улучшения внешнего вида, но и с целью защиты их от коррозии.

Исключительное значение для обоснования электрохимического механизма коррозии имели работы выдающихся ученых Г. Дэви и М. Фарадея, установивших закон электролиза. Так, М. Фарадей предложил для дальнейшего развития электрохимической теории коррозии важнейшее соотношение между массой аноднорастворяющегося металла и количеством протекающего электричества, а также высказал (проверено Г. Дэви) предположение о плёночном механизме пассивности железа и электрохимической сущности процессов растворения металлов. В 1830 г. швейцарский физикохимик О. Де ла Рив чётко сформулировал представления об электрохимическом характере коррозии (он объяснил растворение цинка в кислоте действием микрогальванических элементов). Русский учёный Н. Н. Бекетов (1865 г.) исследовал явление вытеснения из раствора одних металлов другими, а Д. И. Менделеев (1869 г.) предложил периодический закон элементов, который имеет очень важное значение для оценки и классификации коррозионных свойств различных металлов. Важен вклад шведского физикохимика С. Аррениуса, сформулировавшего в 1887 г. теорию электролитической диссоциации, и немецкого физикохимика В. Нернста, опубликовавшего в 1888 г. теорию электродных и диффузионных потенциалов.

Однако оформление исследований по коррозии металлов в самостоятельную дисциплину относится к началу XX века и, главным образом, к современному развитию науки, когда рядом важных и глубоких работ были установлены основные закономерности электрохимического механизма протекания коррозии как результата окислительно-восстановительных процессов.

ГЛАВА 1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1.1. Степень окисления элементов

Под **степенью окисления** (окислительным числом) понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что в молекуле все связи ионные.

Степень окисления указывает, сколько электронов оттянуто от атома (положительная степень окисления) или притянута к нему от другого атома (отрицательная степень окисления). Мера удаления или приближения электронов к атому в степени окисления не отражена.

Принято указывать степень окисления арабской цифрой сверху элемента со знаком "+" или "-" перед цифрой (например, Cl^{+7}). Если элемент не пишется в формуле соединений, то степень окисления обозначают римскими цифрами в скобках после символа элемента, например, Cl (VI) . Не следует путать порядок написания степени окисления элементов в соединении и зарядов ионов в растворе. Для обозначения заряда ионов знак "+" или "-" ставят после цифры (заряды $1+$ и $1-$ обозначают просто знаками "+" или "-"), например, Na^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.

Для определения степени окисления используют следующие правила:

1) степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (F_2^0 , Ca^0 , Mg^0 , N_2^0 , O_2^0 , Fe^0);

2) водород в соединениях имеет степень окисления $+1$, за исключением гидридов – солеподобных соединений активных металлов (NaH , CaH_2 и др.), в которых степень окисления водорода равна -1 ;

3) степени окисления кислорода в соединениях обычно -2 . Исключение составляют пероксиды – соединения, содержащие группу $-\text{O}-\text{O}-$, где степень окисления кислорода -1 , и некоторые другие вещества (надпероксиды, озониды, фториды кислорода);

4) во всех соединениях атомы металлов имеют только положительные окислительные числа (Na_2^+SO_4 , $\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3$, $\text{Ca}^{+2}\text{Cl}_2$, K_2^+CO_3 и др.). При этом металлы главных подгрупп I, II, III групп периодической таблицы Д.И. Менделеева имеют постоянные положительные значения степени окисления, равной номеру группы;

5) атомы фтора, как элемента с наибольшей электроотрицательностью, имеют в соединениях окислительное число, равное -1 ;

6) алгебраическая сумма окислительных чисел атомов в сложных ионах равна заряду этого иона, например, в перманганат-ионе ($\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2}$):

$+7 - 2 \times 4 = -1$; сульфат-ионе ($\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$): $+6 - 2 \times 4 = -2$; дихромат-ионе ($\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{-2}$): $+6 - 2 \times 4 = -2$;

7) для простых ионов величина заряда и окислительного числа совпадают по знаку и численному значению (но правила написания разные, смотри выше).

8) в молекулах алгебраическая сумма степени окисления атомов равна нулю;

9) для комплексных соединений обычно указывают степень окисления центрального атома. Например, в $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ и $K_2[PtCl_6]$ степень окисления железа равна +3, никеля +2 и платины +4;

10) химические связи в большинстве органических соединений имеют слабо выраженный полярный характер; присоединение к ним таких электроотрицательных элементов, как F, O, Cl, N, приводит к изменению электронной плотности между атомами углерода и указанными элементами, а, следовательно, и к увеличению полярности связи между ними. Степень окисления атомов в них определяется так же, как и в ковалентных полярных соединениях.

В качестве примера определим степень окисления азота в азотной кислоте HNO_3 . Степень окисления водорода +1, кислорода равна -2. Обозначим искомую степень окисления азота как n , тогда для $H^{+1}N^nO_3^{-2}$ согласно правилу 8 (см. выше) можно написать уравнение $+1 + n - 2 \times 3 = 0$; $1 + n - 6 = 0$; $n = +5$.

Определим степень окисления хрома в дихромате калия $K_2Cr_2O_7$. Составим аналогичное уравнение для $K_2^{+1}Cr_2^nO_7^{-2}$: $+1 \times 2 + 2 \times n - 2 \times 7 = 0$; $2 + 2 \times n - 14 = 0$; $n = +6$.

Степень окисления может быть и дробным числом: так, например; если в соединениях H_2O и H_2O_2 для кислорода она равна -2 и -1, то в KO_2 и KO_3 - соответственно -1/2 и -1/3.

Не следует отождествлять окислительное число элемента с его валентностью, хотя часто она показывает число электронов, принимающих участие в образовании химической связи. Валентность атома определяется числом образуемых им (атомом) химических связей, поэтому валентность всегда положительна. В табл. 1.1 приведены значения валентностей и степеней окисления элемента азота в молекуле азота и в его различных соединениях.

В органических соединениях: метане CH_4 , метиловом спирте CH_3OH , формальдегиде CH_2O , муравьиной кислоте $HCOOH$, а также в диоксиде углерода CO_2 степени окисления углерода составляют соответственно - 4, - 2, 0, + 2 и + 4, тогда как валентность углерода во всех этих соединениях равна четырём.

Учитывая положение атомов в периодической системе и сопоставляя значение их электроотрицательности (приложение 1), можно количественно определить окислительное число атома в соединении. Например, в серосодержащих соединениях окислительное число серы имеет значения: $Ca^{+2}S^{-2}$, $S^{+2}Cl_2^{-}$; $S^{+6}O_3^{-2}$; $C^{+4}S_2^{-2}$; $H_2^{+}S^{+4}O_3^{-2}$; $H_2^{+}S^{+6}O_4^{-2}$.

Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в периодической системе.

Таблица 1.1

Валентность и степень окисления азота в некоторых соединениях

Вещество	Брутто формула	Структурная формула	Валентность	Степень окисления
Азот	N_2	$N \equiv N$	3	0
Аммиак	NH_3	$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ \ddot{N} - H \\ \diagup \\ H \end{array}$	3	3
Гидразин	N_2H_4	$\begin{array}{c} H & & H \\ \diagdown & & \diagup \\ \ddot{N} & - & \ddot{N} \\ \diagup & & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	3	-2
Гидроксиламин	NH_2OH	$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ \ddot{N} - O - H \\ \diagup \\ H \end{array}$	3	-1
Ион аммония	NH_4^+	$\begin{array}{c} H \\ \\ H - N - H \\ \\ H \end{array}$	4	-3

Атом в соединениях может иметь высшую, низшую и промежуточную степени окисления. Высшая степень окисления – это наибольшее для данного элемента значение положительного окислительного числа. Высшая степень окисления за редким исключением отвечает номеру группы, к которой относится данный элемент. Так, у элемента V группы, азота, высшая степень окисления равна пяти; у элементов VII группы хлора и марганца высшая степень окисления равна семи, а у элементов VIII группы ксенона и осмия – восьми и т.д.

Исключения составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также железо и элементы подгрупп кобальта и никеля, высшая степень окисления которых ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления равна трём, хотя они и относятся к I группе.

В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно устойчивы низкие степени окисления, в побочных подгруппах – наоборот, более высокие.

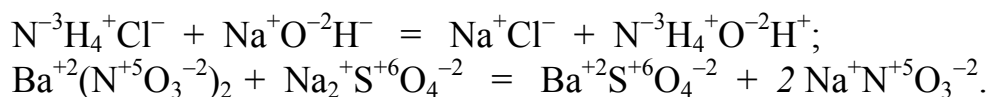
Низшая степень окисления – это отрицательное значение окислительного числа для элемента и определяется числом электронов, которые атом элемента может присоединить на внешний энергетический уровень для его полного завершения (т.е. до восьми электронов). Для элементов главных подгрупп IV, V, VI, VII групп периодической системы окислительные числа имеют отрицательные значения соответственно – 4, – 3, – 2, – 1.

Степень (состояние) окисления элемента – понятие условное, однако оно весьма полезно. Значения степеней окисления элементов широко используются при составлении формул соединений, написании и подборе коэффициентов в уравнениях реакций, для классификации соединений, характеристики их химической природы и свойств, предсказания направления течения и продуктов химических реакций и т.д.

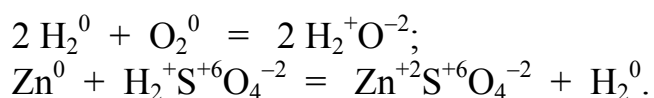
Особенно широко используется понятие "степень окисления" при изучении окислительно-восстановительных реакций.

Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

По признаку изменения степени окисления элементов в молекулах реагирующих веществ все химические реакции можно разбить на две группы. К первой группе относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, например:



Ко второй группе относятся реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ, например:



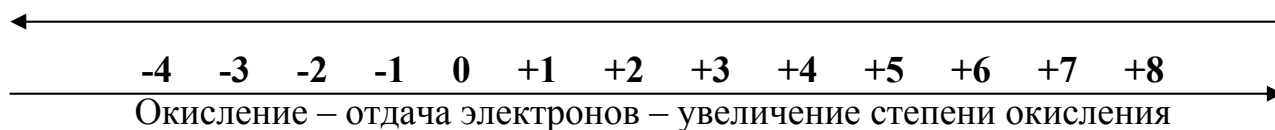
Здесь в первой реакции водород и кислород, а во второй – цинк и водород изменяют степень окисления.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными (ОВР).

Увеличение степени окисления называется окислением и связано с отдачей электронов атомом или группой атомов восстановителя. Уменьшение степени окисления называется восстановлением и сопровождается присоединением электронов к атому или группе атомов окислителя.

Ниже схематически показано изменение степени окисления элементов при ОВР:

Восстановление – присоединение электронов – уменьшение степени окисления

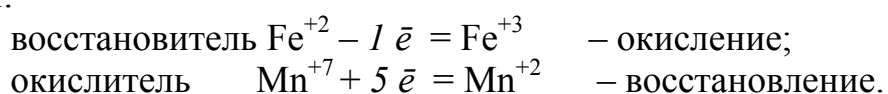


Например, в реакции



изменяют степень окисления атомы марганца и железа. Окисляется атом железа с изменением окислительного числа от +2 до +3 и восстанавливается атом марганца с изменением окислительного числа от +7 до +2.

Вещество, в состав молекулы которого входит окисляющийся элемент, называется восстановителем, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, окислителем. Следовательно, в данном примере KMnO_4 – окислитель, а FeSO_4 – восстановитель. Окислитель в процессе реакции всегда восстанавливается, а восстановитель окисляется. Процессы окисления и восстановления могут быть выражены следующими электронными уравнениями:

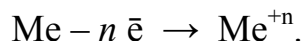


Поскольку электроны при реакциях не остаются свободными, а лишь переходят от одних атомов к другим, то окисление одних атомов всегда сопровождается восстановлением других. Один без другого эти процессы немыслимы. При этом число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, полученных окислителем. О числе потерянных или присоединённых электронов судят по изменению степени окисления соответствующих элементов при реакции.

Типичные восстановители и окислители

Типичными восстановителями являются атомы в соединениях, имеющие низшую степень окисления, например: Br^- , Cl^- , I^- , F^- , S^{-2} , O^{-2} , N^{-3} , P^{-3} . Наинизшая степень окисления совпадает с числом электронов, необходимых для завершения электронной оболочки атома. У атомов с наинизшей степенью окисления внешний электронный слой завершён, поэтому они способны только «отдавать» электроны, проявляя восстановительные свойства. Восстановителями также являются простые вещества с нулевой степенью окисления, атомы которых обладают малой электроотрицательностью. К ним относятся металлы, водород.

В химических реакциях металлы отдают электроны согласно схеме



Восстановительные свойства металлов зависят от величины радиуса атома, количества валентных электронов и среды. Наиболее сильными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы – элементы I и II групп главных подгрупп периодической таблицы Д.И. Менделеева, а также лантаноиды и актиноиды. Так как в главных подгруппах с увеличением радиуса атома восстановительные свойства возрастают, то самым активным восстановителем является франций.

Применительно к водным растворам оценить окислительно-восстановительную способность металлов можно с помощью ряда напряжений, в котором металлы располагаются в порядке возрастания алгебраических величин их стандартных потенциалов: Li, Rb, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Согласно принятой международной договорённости (ИЮПАК), таблицы стандартных потенциалов представляются в виде системы восстановительных полуреакций. Значения стандартных потенциалов металлов при 25 °С приведены в **приложении 2**.

Ряд напряжений металлов устанавливает связь между окислительными свойствами атомов и ионов металлов:

1. Чем левее в ряду напряжений находится металл (чем меньше φ^0), тем он химически активнее, тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.
2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей.
3. Все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот (типа серной или соляной, анионы которых не проявляют окислительных свойств), а стоящие правее водорода его не вытесняют.

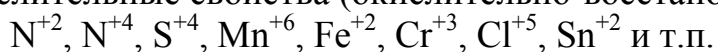
Все металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, называются неблагородными. Они химически активны, легко окисляются, обладают высокими отрицательными значениями стандартных потенциалов, в природе в свободном виде не встречаются. Металлы, стоящие в конце ряда напряжений, обладают высокими положительными величинами стандартных потенциалов и являются химически малоактивными, трудноокисляемыми металлами. Их называют благородными.

Типичными окислителями являются атомы в соединениях, имеющие наивысшую степень окисления, например: N^{+5} , P^{+5} , Cl^{+7} , J^{+7} , S^{+6} , Mn^{+7} , Cr^{+6} , Fe^{+3} и т. п.

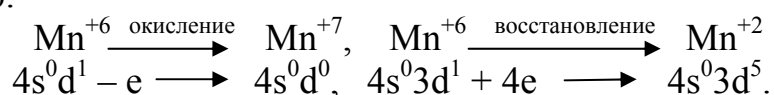
Наивысшая степень окисления атома совпадает с числом его валентных электронов. Атомы в высшей степени окисления могут только принимать электроны, восстанавливаются, проявляя при этом окислительные свойства. Окислителями являются также простые вещества, атомы которых обладают

большой электроотрицательностью (элементы VI A и VII A групп): F_2 , O_2 , Cl_2 , и т.п.

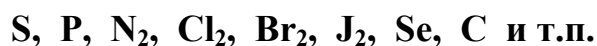
В соединениях, когда атомы находятся в промежуточной степени окисления, последние могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства (окислительно-восстановительная двойственность):



Такие атомы способны "отдавать" некоторую часть своих валентных электронов, выполняя роль восстановителя. Но электронная оболочка атомов с промежуточными значениями окислительных чисел является незаполненной, поэтому они могут и "принимать" электроны, выполняя роль окислителя. Например:

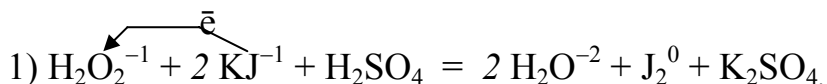


Атомы элементарных веществ, характеризующиеся средним значением относительной электроотрицательности, также обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

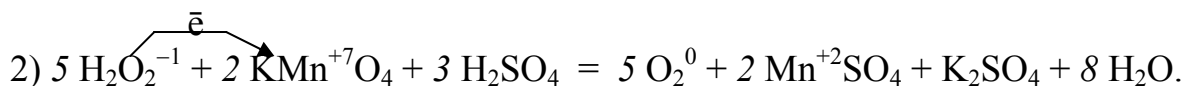


Поведение атомов, обладающих окислительно-восстановительной двойственностью, определяется свойствами атомов-партнеров, принимающих участие в ОВР. Если атом-партнер является явным окислителем, то атом с двойственной функцией выступает в роли восстановителя, и наоборот, если партнер является восстановителем, то атом, способный быть и окислителем и восстановителем, будет являться окислителем.

Примеры.



В перекиси водорода H_2O_2 атомы кислорода находятся в промежуточной степени окисления, равной (-1) , они могут быть и окислителями, "принимая" электроны и уменьшая свою степень окисления, и восстановителем, "отдавая" электроны и приобретая степень окисления, равную нулю. В этой реакции партнером являются атомы йода со степенью окисления (-1) . Такие атомы могут только отдавать электроны, так как (-1) – это наименьшая степень окисления для атома йода. Поэтому в данной реакции H_2O_2 выступает в роли окислителя:



В этом примере H_2O_2 является восстановителем, так как партнером в реакции является соединение $KMnO_4$, содержащее атомы марганца в высшей степени окисления, $+7$, способные только принимать электроны.

В табл. 1.2 приведены применяемые в практике восстановители и окислители.

Таблица 1.2

Применяемые в практике восстановители и окислители

Восстановители	Окислители
а) Металлы как простые вещества: K^0 , Na^0 , Ca^0 , Al^0 и др. б) Простые анионы неметаллов: S^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- , Se^{2-} и др. в) Сложные анионы и молекулы, содержащие электроположительные элементы в промежуточной степени окисления: $\underline{S}^{+4}O_3^{2-}$, $\underline{N}^{+3}O_2^-$, $\underline{As}^{+3}O_3^{3-}$, $\underline{Cr}^{+3}O_2^-$, $[\underline{Fe}^{+2}(CN)_6]^{4-}$, $\underline{C}^{+2}O$, $\underline{N}^{+2}O$, $\underline{S}^{+4}O_2$ и др. г) Простые катионы в низшей степени окисления: Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^+ , Mn^{2+} , As^{3+} и др. д) Некоторые простые вещества: C , H_2 . е) Катод при электролизе.	а) Неметаллы как простые вещества с большой электроотрицательностью: F_2 , O_2 , Cl_2 и др. б) Простые катионы в высокой степени окисления: Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и др., а также H^+ . в) Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы металла в высшей степени окисления: $\underline{KMn}^{+7}O_4$, $\underline{K_2Cr_2}^{+6}O_7$, $\underline{K_2Cr}^{+6}O_4$, $\underline{Pb}^{+4}(CH_3COO)_4$, $\underline{HCl}^{+7}O_4$ и др. г) Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы неметаллов в положительной степени окисления: $\underline{H_2S}^{+6}O_4$, $\underline{S}^{+6}O_3$, \underline{HOCl}^{+1} , $\underline{HCl}^{+5}O_3$, $\underline{H_2Se}^{+6}O_4$, $\underline{H_2Te}^{+6}O_4$ и др. д) Анод при электролизе.

Растворы кислот – более сильные окислители, чем растворы их солей, при этом окислительная активность первых тем значительнее, чем выше их концентрация. Так, $\underline{KN}^{+5}O_3$ в водном растворе почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), разбавленная $\underline{HN}^{+5}O_3$ является слабым окислителем, а концентрированная – один из наиболее энергичных окислителей.

Сопряжённые окислительно-восстановительные пары

	Окислитель	Восстановитель
Каждый окислитель имеет восстановленную форму, называемую сопряжённым восстановителем.	Cl_2	Cl^-
Каждый восстановитель имеет окисленную форму, называемую сопряжённым окислителем.	H_2O	H_2

	Окислитель	Восстановитель
Сильным окислителям соответствуют слабые сопряжённые восстановители,	MnO_4^-	Mn^{2+}
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}
в то время как сильным восстановителям соответствуют слабые сопряжённые окислители.	Mg^{2+}	Mg
	CO_2	CO

Принадлежность веществ к кислотам и основаниям определяется с помощью индикаторов. Индикаторы – это слабые кислоты, сопряжённые основания которых окрашены в другой цвет.

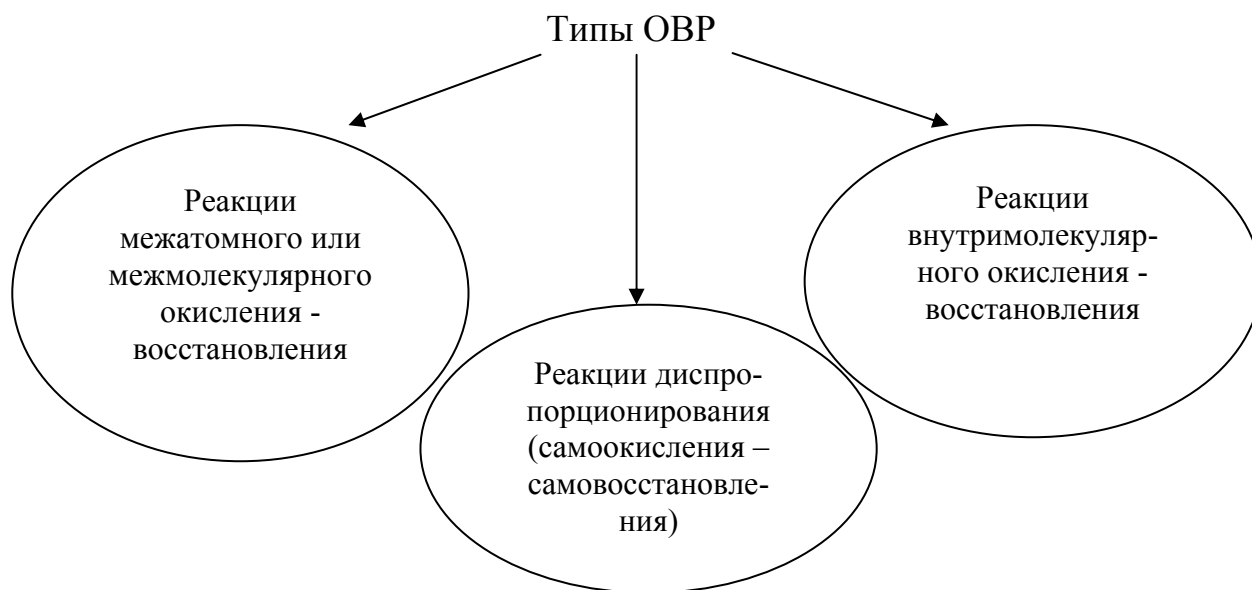
Окислители и восстановители определяются аналогичным способом с использованием окислителей и восстановителей, сопряжённые пары которых окрашены в разные цвета (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Качественное определение окислителей и восстановителей

Тест на восстановитель	Надо следить за изменением цвета	Окислитель	Сопряжённый восстановитель
Добавить испытуемое вещество: к подкисленному раствору перманганата калия;	слабо-розовый → бесцветный	MnO_4^- (в.)	Mn^{2+} (в.)
к подкисленному раствору дихромата калия	оранжевый → зелёный / голубой	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (в.)	Cr^{3+} (в.)
Тест на окислитель	Надо следить за изменением цвета	Восстановитель	Сопряжённый окислитель
Добавить испытуемое вещество: к раствору сульфата железа (II)	зелёный → жёлтый	Fe^{2+} (в.)	Fe^{3+} (в.)
к раствору йодида калия	бесцветный → жёлтый / коричневый	I^- (в.)	I_2 (в.)

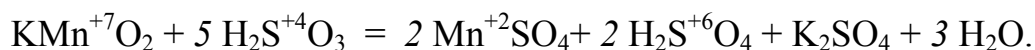
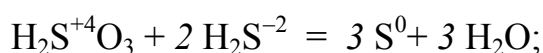
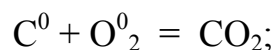
1.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций



1.4.1. Реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления

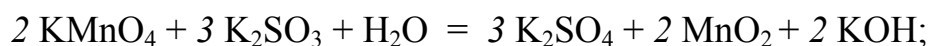
В реакциях этого типа обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами или ионами.

Например:

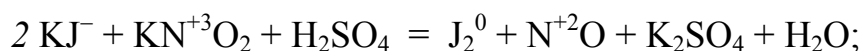


Такие реакции могут протекать в трёх разных условиях:

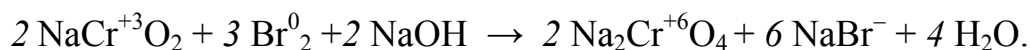
а) в нейтральной среде, то есть в левой части уравнения реакции присутствуют молекулы воды, например:



б) в кислой среде, в левой части уравнения реакции присутствуют молекулы кислоты, например:

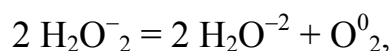


в) в щелочной среде, в присутствии молекул оснований среди исходных веществ, например:

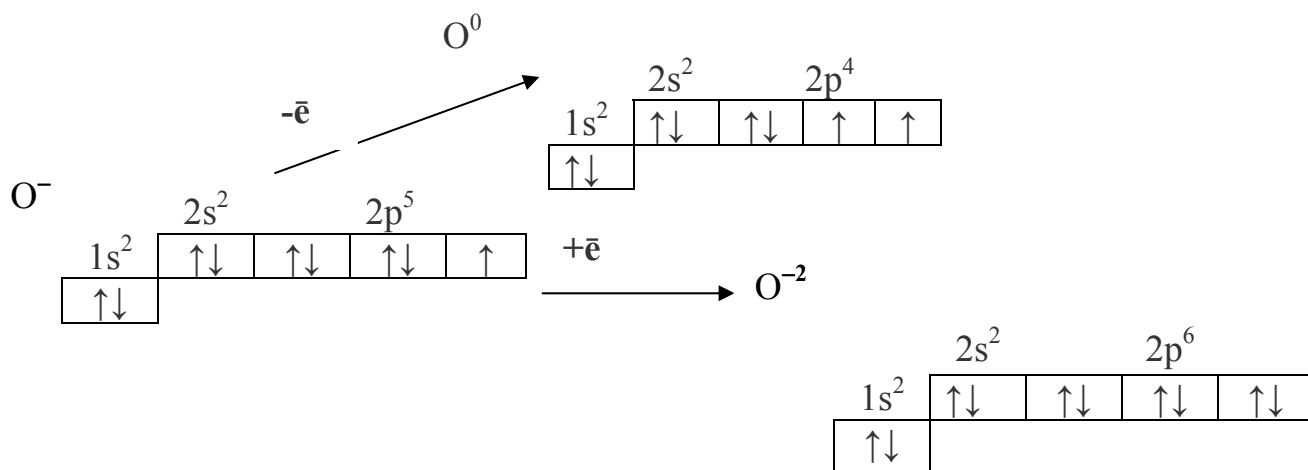


1.4.2. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)

Реакции, в которых атомы одного элемента в исходном веществе одновременно проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства, называются реакциями диспропорционирования. Такие реакции возможны, когда атомы в соединении имеют промежуточную степень окисления, поэтому могут отдавать и принимать электроны, переходя в состояние с низшей и высшей степенью окисления. Например:

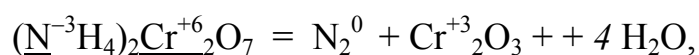


O^- играет роль и окислителя, и восстановителя.

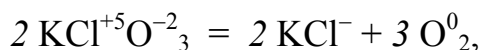


1.4.3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

Если в одной и той же молекуле сложного вещества атомы одного элемента в процессе реакции проявляют свойства окислителя, а атомы другого элемента — свойства восстановителя, то говорят о реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления. Например, реакции термического распада сложного вещества:



Cr^{+6} — окислитель, N^{-3} — восстановитель.



Cl^{+5} — окислитель, O^{-2} — восстановитель.

1.5. Составление уравнений ОВР

Для составления уравнений ОВР надо знать свойства взаимодействующих веществ и на их основе уметь предсказывать продукты реакции. Окончательно вопрос о продуктах реакции может быть решен экспериментально.

Применяют два метода составления уравнений реакций окисления-восстановления:

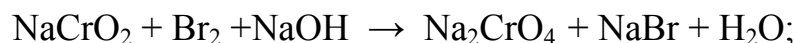
- 1) метод электронного баланса;
- 2) метод ионно-электронных уравнений.

1.5.1. Метод электронного баланса

Метод электронного баланса является универсальным. В этом методе подсчёт числа присоединяемых и отдаваемых электронов производится на основании значений степеней окисления элементов до и после реакции.

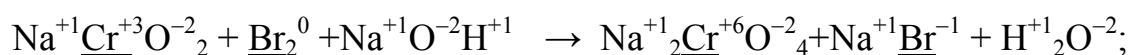
Подбор коэффициентов ОВР методом электронного баланса проводится в несколько этапов:

- 1) записать схему ОВР в молекулярной форме, например:



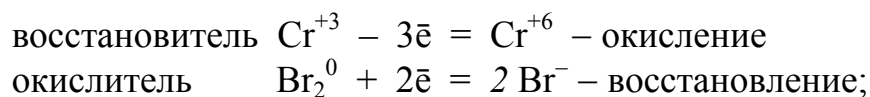
- 2) определить окислительные числа элементов до и после реакции, (помним, что величины окислительных чисел записываются над символами, знак заряда указывается перед цифрой);

- 3) определить и подчеркнуть, какие из элементов изменили свои окислительные числа:

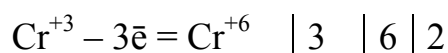


- 4) определить восстановитель и окислитель;

- 5) записать перемещение электронов в ходе реакции в виде электронных уравнений (баланса):

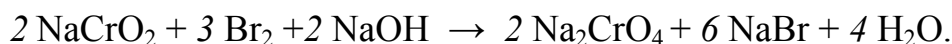


- 6) подобрать множители для окислителя и восстановителя согласно правилу: количество отданных электронов восстановителем и приобретённых окислителем должно быть одинаковым; для этого определяется наименьшее общее кратное чисел 3 и 2, оно равно шести, поэтому множителями будут числа для восстановителя 2, для окислителя 3:

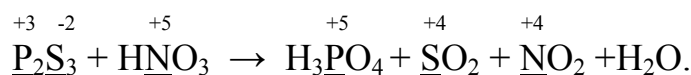




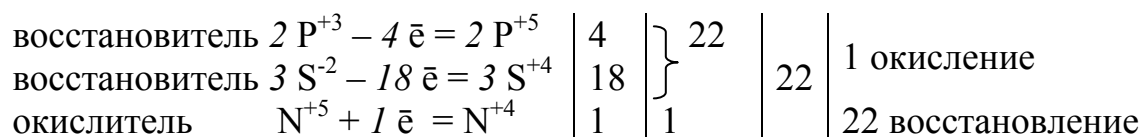
Эти числа проставить в качестве коэффициентов перед соответствующими элементами в уравнении реакции. Далее уравнивается количество атомов элементов, которые не меняли своё окислительное число.



В некоторых ОВР изменяют свои степени окисления более двух элементов. В качестве примера рассмотрим следующую реакцию:



Два элемента – фосфор и сера – в ходе этой реакции окисляются, один элемент – азот – восстанавливается.



Общее число электронов, которое участвует в процессе окисления, равно 22; в процессе восстановления участвует 1 электрон. Наименьшее общее кратное чисел 22 и 1 равно 22, поэтому общий множитель для двух уравнений процессов окисления равен 1, а множитель для уравнения процесса восстановления равен 22. Запишем эти множители в качестве коэффициентов перед формулами соответствующих веществ:



В заключении уравняем числа атомов водорода и кислорода:



Универсальность метода электронного баланса заключается в том, что он применим для любых ОВР, протекающих в растворах, расплавах, твёрдых системах гомогенного и гетерогенного характера, например, при сплавлении, обжиге, горении и т. д.. Вместе с тем, вследствие формального характера самого понятия «степень окисления», используемые при этом схемы также являются формальными и применительно к растворам не отражают реально протекающих в них процессов.

1.5.2. Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций)

Метод применяют только при составлении уравнений ОВР, протекающих в растворе. В отличие от вышеописанного метода электронного баланса он даёт более правильное представление о процессах окисления–восстановления в растворах, так как рассматривает не гипотетические степени окисления

элементов, а ионы и молекулы в том виде, в котором они существуют в растворе. Слабые электролиты или малорастворимые вещества записывают в виде молекул, а сильные – в виде ионов. При этом учитывают, что в водной среде в реакции могут участвовать ионы H^+ , OH^- и молекулы H_2O .

Для создания в растворах кислой среды обычно пользуются серной кислотой H_2SO_4 . Соляная HCl и азотная HNO_3 применяются реже, так как первая сама способна окисляться, а вторая является сильным окислителем и поэтому может вызывать побочные процессы. Для создания щелочной среды принято добавлять растворы гидроксидов натрия и калия (NaOH , KOH).

Правила нахождения коэффициентов в уравнениях ОВР, протекающих в кислой, щелочной и нейтральной средах неодинаковы, поэтому рассмотрим три случая отдельно.

Реакция среды кислая

Правило. Каждая освобождающаяся частица кислорода связывается с двумя ионами водорода с образованием одной молекулы воды:

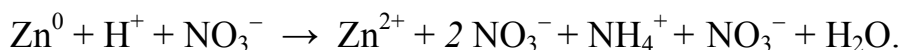
$[\text{O}^{-2}] + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$. Каждая недостающая частица кислорода берется из молекулы воды, при этом освобождается два иона водорода: $\text{H}_2\text{O} - [\text{O}^{-2}] = 2 \text{H}^+$.

Составление уравнений производится в следующей последовательности.

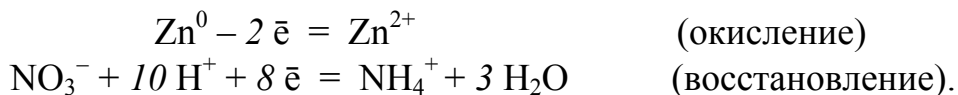
1. Записать схему реакции в молекулярной формуле, например



2. Записать схему реакции в ионной форме. Подчеркиванием выделить ионы и молекулы, которые изменились по зарядности или составу:

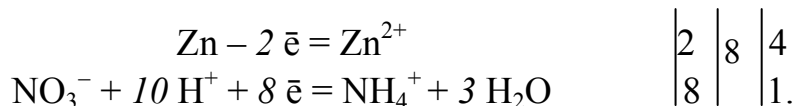


3. Составить ионно-электронные уравнения с участием выделенных ионов и молекул, учитывая вышеизложенное правило:

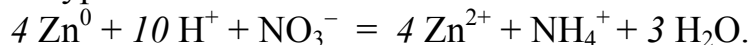


Так как Zn^{+2} в растворе находится в виде иона, то можно написать Zn^{2+} .

В процессе восстановления в левой части уравнения – три частицы кислорода. Для их связывания нужно взять 6 H^+ и получить 3 H_2O . Но в ионе NH_4^+ четыре частицы водорода, следовательно, в левой части нужно взять ещё 4 H^+ , то есть всего 10 H^+ . В правой части – один положительный заряд, а в левой – девять положительных, то есть в левой части следует взять восемь отрицательных, производя алгебраическое сложение $+9+(-8)=+1$. Наименьшее кратное чисел отданных и принятых электронов равно 8, то есть коэффициент для процесса окисления будет 4, для процесса восстановления 1.

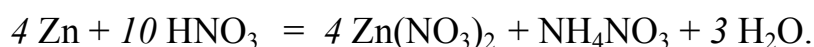


4. Суммируя ионно-электронные уравнения с учетом коэффициентов, написать ионное уравнение

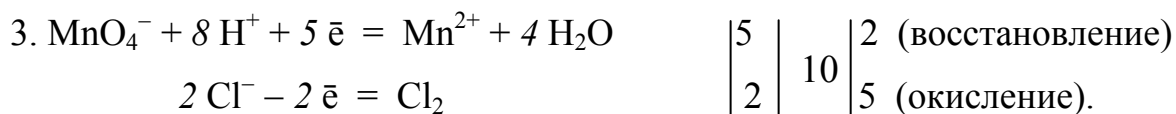
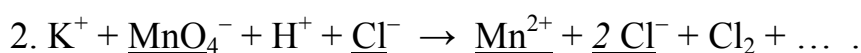
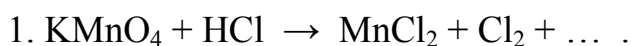


В данной реакции кислота является окислителем (восстанавливается до NH_4^+) и средой, образуя соль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Поэтому число молекул кислоты берётся по числу ионов водорода.

5. Молекулярное уравнение



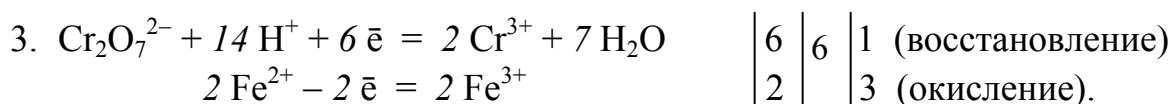
Пример:



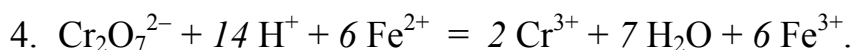
5. При написании молекулярного уравнения нужно катион K^+ перманганата связать с анионом Cl^- и в правой части записать молекулу KCl .



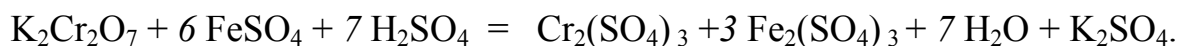
Пример:



Так как в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ два атома Cr , то и в правой части берётся 2Cr^{3+} .



5. В данном примере кислота H_2SO_4 является средой и входит в состав восстановителя FeSO_4 (образуются соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), поэтому число молекул кислоты берётся по числу ионов H^+ . Далее нужно катион K^+ бихромата связать с анионом SO_4^{2-} и записать в правой части уравнения:



Реакция среды щелочная

Правило. Каждая освобождающаяся частица кислорода реагирует с одной молекулой воды, образуя два гидроксид-иона: $[\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{OH}^-$. Каждая недостающая частица кислорода берётся из двух гидроксид-ионов с образованием одной молекулы воды: $2 \text{OH}^- - [\text{O}^{-2}] = \text{H}_2\text{O}$.

Пример:

1. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
2. $2 \text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{K}^+ + \text{MnO}_4^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{K}^+ + \text{MnO}_4^{2-} + \dots$
3. $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- - 2 \bar{e} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\left| \begin{array}{c} 2 \\ 1 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right|$ (окисление)
 $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$ (восстановление).
4. $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{MnO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^{2-}$.
5. $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

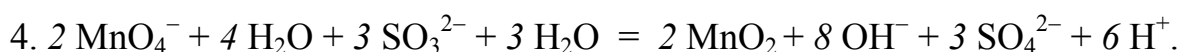
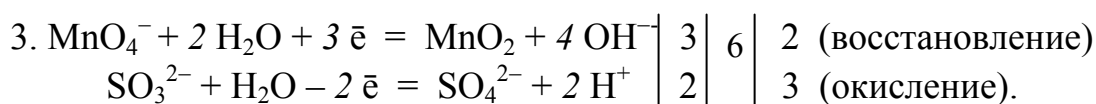
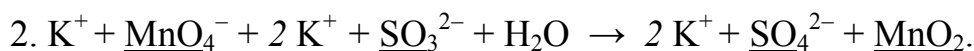
Пример:

1. $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \dots$
2. $\text{S} + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{S}^{2-} + 2 \text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \dots$
3. $\text{S} + 2 \bar{e} = \text{S}^{2-}$ $\left| \begin{array}{c} 2 \\ 4 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 2 \\ 1 \end{array} \right|$ (восстановление)
 $\text{S} + 6 \text{OH}^- - 4 \bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (окисление).
4. $2 \text{S} + \text{S} + 6 \text{OH}^- = 2 \text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$.
5. $3 \text{S} + 6 \text{KOH} = 2 \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

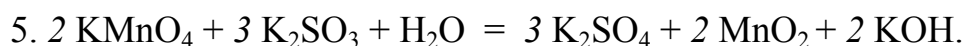
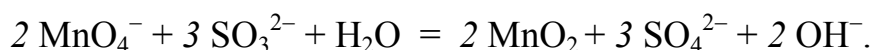
Реакция среды нейтральная

Правило. Каждая освобождающаяся частица кислорода взаимодействует с одной молекулой воды, образуя два гидроксид-иона: $[\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{OH}^-$. Каждая недостающая частица кислорода берётся из молекулы воды с образованием двух ионов водорода: $\text{H}_2\text{O} - [\text{O}^{-2}] = 2 \text{H}^+$.

Пример:



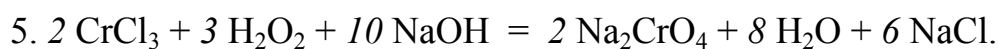
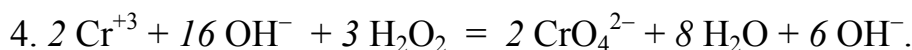
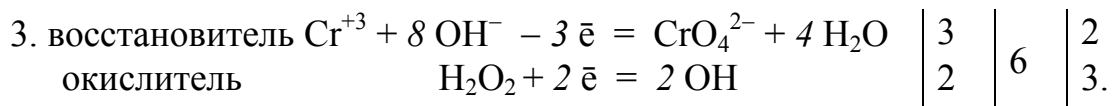
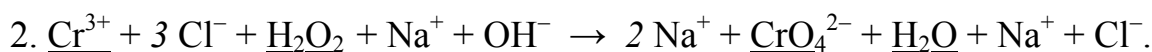
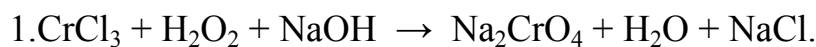
В правой части ионного уравнения 6H^+ и 8OH^- образуют 6 молекул H_2O (6H^+ и $6 \text{OH}^- = 6 \text{H}_2\text{O}$) и 2 иона OH^- . Сокращая правую и левую части на $6 \text{H}_2\text{O}$, получим окончательное ионное уравнение:



ОВР с участием пероксида водорода H_2O_2

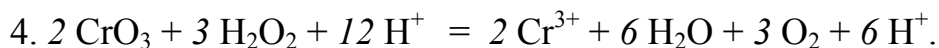
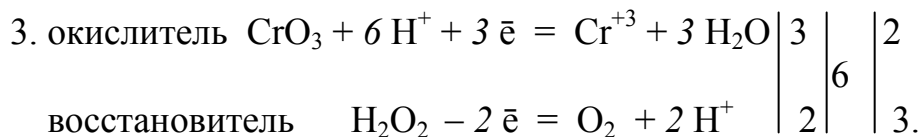
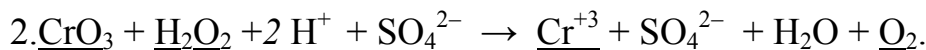
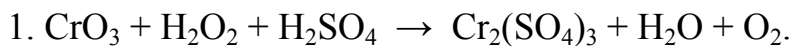
Если H_2O_2 является окислителем и в левой части уравнения имеется молекула основания, то H_2O_2 восстанавливается в OH^- : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \bar{e} = 2 \text{OH}^-$.

Пример:



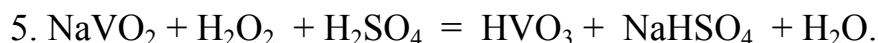
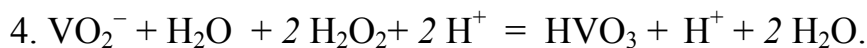
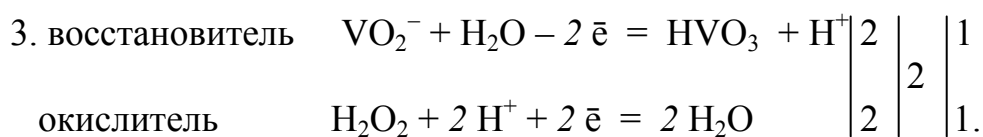
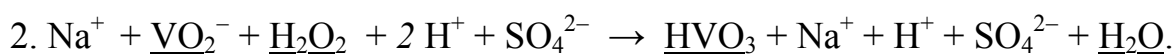
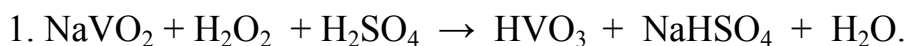
Если H_2O_2 является восстановителем и ОВР протекает в кислой среде, то H_2O_2 окисляется до молекулы O_2 : $\text{H}_2\text{O}_2 - 2 \bar{e} = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$.

Пример:



В кислой среде H_2O_2 может быть и окислителем, восстанавливаясь в воду: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} = 2 \text{H}_2\text{O}$.

Пример:



1.6. Эквиваленты окислителей и восстановителей

Окислители и восстановители реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молем атома водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя (или окислителя), то 1 моль его атомов высвобождает (или присоединяет) 1 моль электронов:



Поэтому эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

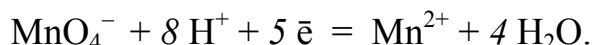
В соответствии с этим эквивалентная масса окислителя (восстановителя) m_e равна его мольной массе M , деленной на число электронов n , которые

присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции

$$m_3 = M/n \text{ [г/моль]}.$$

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения. Так, перманганат калия KMnO_4 ($M = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному.

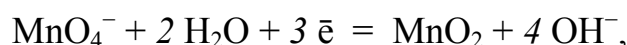
В кислой среде восстановление протекает по уравнению



Здесь $n = 5$, эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ моль, а его эквивалентная масса

$$m_3 = 158,0/5 = 31,6 \text{ г/моль}.$$

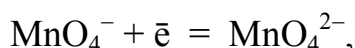
В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид



откуда следует, что $n = 3$, эквивалент KMnO_4 равен $1/3$ моль, а эквивалентная масса

$$m_3 = 158,0/3 = 52,7 \text{ г/моль}.$$

Наконец, при восстановлении KMnO_4 в сильнощелочной среде



$n = 1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 моль, $\mathcal{E} = 158,0/1 = 158,0$ г/моль.

Пример 1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу сероводорода, если он окисляется до серной кислоты.

Решение. Уравнение процесса окисления сероводорода:



Из уравнения видно, что один моль H_2S , окисляясь, отдаёт 8 электронов, то эквивалент сероводорода равен $1/8$ моля и $m_3 = 34,08/8 = 4,26$ г/моль.

Пример 2. Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 50 мл 0,2 н раствора перманганата калия в кислой среде?

Решение. В 1 литре раствора перманганата калия содержится 0,2 эквивалента KMnO_4 , а в 50 мл раствора $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ эквивалента. Согласно закону эквивалентов при восстановлении этого количества KMnO_4 будет окислено такое же количество восстановителя.

Найдём эквивалентную массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из уравнения полуреакции окисления



следует, что $m_0 = M/n = 124,1/2 = 62,05$ г/моль. Следовательно, имеющимся количеством KMnO_4 можно окислить $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ г оксалата аммония.

1.7. Определение направления протекания ОВР

Направление окислительно-восстановительной реакции таково, что из более сильных окислителя и восстановителя получаются более слабые восстановитель и окислитель. величиной, характеризующей окислительно-восстановительную способность веществ, является окислительно-восстановительный потенциал φ (в). Значения φ для различных окислительно-восстановительных систем, измеренные в стандартных условиях, φ_{298}^0 , приводятся в справочных таблицах (см. приложения 2 и 3). Связь между этими величинами (φ и φ_{298}^0) выражается формулой Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{298}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} \quad (1.1)$$

или

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{298}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}, \quad (1.2)$$

где T – абсолютная температура ($273^\circ + t^\circ$), $^\circ$ Кельвина;

$R = 8,3144$ Дж/(моль · К) – газовая постоянная;

$F = 96484,6$ Кл/моль – число Фарадея;

n – число электронов, отданных восстановителем или принятых окислителем;

a_{Ox} – активность окислителя;

a_{Red} – активность восстановителя;

a , b – коэффициенты перед окислителем и восстановителем в ионно-молекулярном уравнении ОВР.

Если в формулу (1.2) подставить значения R , F , учитывая, что для разбавленных растворов активности ионов примерно равны их концентрациям, то для 25°C получим следующее выражение:

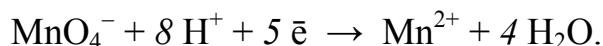
$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{298}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}.$$

Если в реакции принимают участие ионы водорода H^+ , то их концентрация влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала:

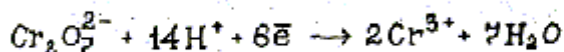
$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{298}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^c}{[\text{Red}]^b},$$

где c – коэффициент перед H^+ в ионно-молекулярном уравнении ОВР.

Например:



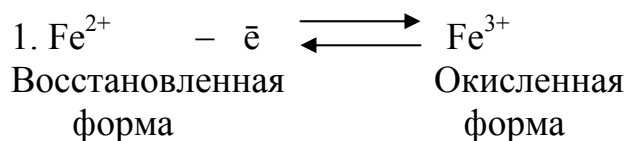
$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$



$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

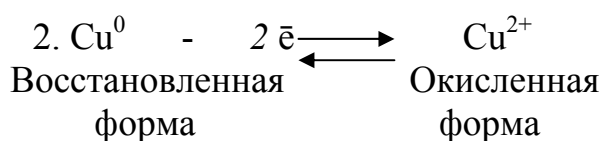
Чем отрицательнее величина окислительно-восстановительного потенциала, тем более сильными восстановительными свойствами характеризуется восстановленная форма окислительно-восстановительной системы и более слабыми окислительными свойствами характеризуется окисленная форма. И наоборот, чем положительнее величина окислительно-восстановительного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами характеризуется окисленная форма и тем более слабые восстановительные свойства проявляет восстановленная форма окислительно-восстановительной реакции.

Например:



$(Fe^{3+} - Fe^{2+})$ – окислительно-восстановительная система.

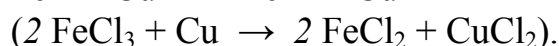
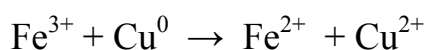
$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0.771 \text{ В.}$$



$(Cu^{2+} - Cu^0)$ – окислительно-восстановительная система

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 = +0.337 \text{ В.}$$

При сопоставлении значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов этих систем ($\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 > \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0$) приходим к выводу, что Fe^{3+} является более сильным окислителем, чем Cu^{2+} , а Fe^{2+} – более слабый восстановитель, чем Cu^0 . Ионы Fe^{3+} могут окислить Cu , в результате чего будут получаться ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} , т.е.



Ионы Cu^{2+} окислить ионы Fe^{2+} не могут, т.е. обратное направление записанной выше реакции невозможно.

Возможность протекания любой реакции, в том числе и окислительно-восстановительной, можно установить на основании величины **изобарно-изотермического потенциала ΔG** .

Если $\Delta G < 0$, реакция возможна, если $\Delta G > 0$, прямое направление реакции невозможно, но возможна обратная реакция. Величина ΔG для ОВР, протекающей в водном растворе, может быть рассчитана на основании следующего уравнения:

$$\Delta G = -n F (\varphi_1 - \varphi_2) \text{ или для стандартных условий } \Delta G^0 = -n F (\varphi_1^0 - \varphi_2^0),$$

где n – число электронов ОВР;

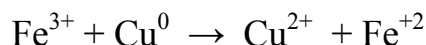
F – число Фарадея;

φ_1, φ_1^0 – окислительно-восстановительный потенциал системы, проявляющей в данной реакции окислительные свойства;

φ_2, φ_2^0 – окислительно-восстановительный потенциал системы, проявляющей в данной реакции восстановительные свойства.

Если $\varphi_1 > \varphi_2$, то $\Delta G < 0$, т.е. реакция в заданном направлении возможна. Если $\varphi_1 < \varphi_2$, то $\Delta G > 0$, т.е. заданное направление реакции будет невозможным.

Величина ΔG также дает возможность оценить направление реакции: если $\Delta G < 0$, реакция в заданном направлении возможна, если $\Delta G > 0$, прямая реакция невозможна, но возможна обратная. В рассмотренном примере $\varphi_1^0 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ существенно больше $\varphi_2^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ (0.771 в > 0.337 в), в этом случае $\Delta G^0 < 0$, т.е. реакция окисления меди ионами Fe^{3+}



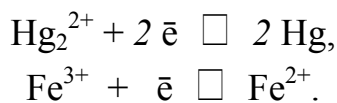
возможна при любой практически осуществимой концентрации раствора соли трёхвалентного железа.

Изменение стандартных условий может привести к существенному изменению значений окислительно-восстановительных потенциалов, что может определить и иное направление ОВР.

Например, реакция



может самопроизвольно идти как слева направо, так и справа налево. Направление её протекания определяется концентрациями ионов железа и ртути. В этой реакции участвуют две электрохимические системы:



Этим процессам отвечают потенциалы:

$$\varphi^0 (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,789 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}],$$

$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

При значениях концентраций

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1} \text{ и } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\varphi(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,789 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx 0,76 \text{ в;}$$

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0,771 - 3 \cdot 0,059 \approx 0,59 \text{ в.}$$

В этих условиях реакция протекает слева направо.

Если же $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$, а $\text{Fe}^{3+} = 10^{-1}$ моль/л, то

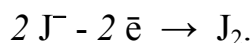
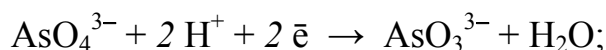
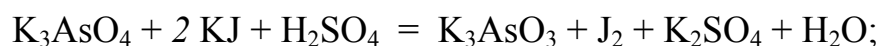
$$\varphi(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,789 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,789 - 4 \cdot 0,030 \approx 0,67 \text{ в,}$$

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,771 + 3 \cdot 0,059 \approx 0,95 \text{ в.}$$

Следовательно, при этих концентрациях реакция может протекать справа налево.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием воды и ионов водорода или гидроксила, то величина рН раствора также может повлиять на изменение направления протекания реакции.

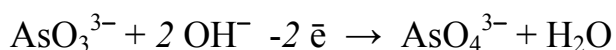
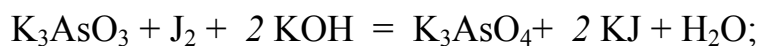
Например:

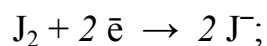


Как видно из этих схем, окислительно-восстановительный потенциал первой электрохимической системы зависит от рН (от H^+):

$$\varphi(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = \varphi^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}.$$

Чем меньше рН (чем больше $[\text{H}^+]$), тем положительнее величина $\varphi(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-})$, тем сильнее в данных условиях проявляют ионы AsO_4^{3-} окислительные свойства. Если изменить кислотность среды, увеличив рН (уменьшив $[\text{H}^+]$), направление реакции изменится:





$$\varphi(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) = \varphi^0(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}][OH^-]^2}.$$

С уменьшением концентрации ионов водорода увеличивается $[OH^-]$, величина $\varphi(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-})$ уменьшается, то есть в щелочных растворах восстановленная форма AsO_3^{3-} проявляет более сильные восстановительные свойства, поэтому становится возможным иное направление окислительно-восстановительной реакции.

1.8. Минимальный защитный потенциал при катодной защите стальных конструкций

Уравнение Нернста (1.2) можно использовать для определения минимального защитного потенциала при катодной защите стальных конструкций, как наиболее распространённых.

Металл, помещённый в электролит, всегда имеет естественный электродный потенциал, величина которого зависит от рода металла, состояния его поверхности, природы, концентрации, температуры электролита и т. д. На основании экспериментальных данных было установлено, что естественный потенциал многих стальных подземных трубопроводов лежит в пределах от $-0,45$ до $-0,72$ в по медно-сульфатному электроду сравнения (МЭС).

Потенциал защищаемой конструкции, при котором ток коррозии практически равен нулю, то есть прекращается коррозионный процесс, называют **минимальным защитным потенциалом**.

Теоретическое значение минимального защитного потенциала может быть рассчитано с помощью современной теории многоэлектродных систем. Согласно этой теории для прекращения коррозии конструкцию необходимо поляризовать до потенциала наиболее отрицательной анодной составляющей её поверхности, то есть полная защита конструкции возможна при выполнении условия

$$\varphi_x = (\varphi_A)_{обр.}$$

Для прекращения коррозии стальной конструкции её необходимо поляризовать до обратимого (или равновесного) потенциала железа в данном электролите. Обратимый потенциал железа в электролитах можно рассчитать по уравнению

$$\varphi_{заш.} = (\varphi_{Fe})_{обр.} = \varphi_{Fe}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3 \lg a_{Fe^{2+}}, \quad (1.3)$$

где φ_{Fe}^0 – стандартный потенциал железа;

$a_{Fe^{2+}}$ – активность ионов Fe^{2+} в приэлектродном слое электролита.

Так как при $pH > 5,5$ взаимодействие ионов Fe^{2+} с гидроксильными ионами приводит к образованию труднорастворимого гидроксида железа (II),

то для определения активности ионов Fe^{2+} в (1.3) можно воспользоваться значением произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В этом случае уравнение (1.3) примет вид

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{защ.}} &= (\varphi_{\text{Fe}})_{\text{обр.}} = \varphi_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3 \lg \frac{PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{a_{\text{OH}^-}^2} = \\ &= \varphi_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,3 \lg \frac{PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \times a_{\text{H}^+}^2}{K_B^2} = \\ &= \varphi_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,3 (\lg \frac{PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{K_B^2} - 2 \text{pH}),\end{aligned}\quad (1.4)$$

где $PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} \times a_{\text{OH}^-}^2$ – произведение растворимости гидроксида железа (II) ($1,65 \times 10^{-15}$ при 25°C , приложение 5);

$K_B = a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-}$ – ионное произведение воды ($1,008 \times 10^{-14}$ при 25°C , приложение 4);

$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ – водородный показатель в приэлектродном слое электролита;

a_{H^+} и a_{OH^-} – активности водородных и гидроксильных ионов в приэлектродном слое электролита.

Подставляя в (1.4) численные значения входящих в него величин, получим

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{защ.}} &= (\varphi_{\text{Fe}})_{\text{обр.}} = -0,44 + 0,0296 (\lg \frac{1,65 \times 10^{-15}}{(1,008 \times 10^{-14})^2} - 2 \text{pH}) = \\ &= - (0,050 + 0,0592 \text{pH}).\end{aligned}$$

Так как грунт является стабильным неперемешиваемым электролитом, а pH в приэлектродном слое при коррозии железа находится в пределах 8,3 – 9,6, то теоретическое значение защитного потенциала стали в грунте колеблется в пределах от –0,54 до 0,61 в, составляя в среднем –0,58 в по отношению к стандартному водородному электроду.

Общепринято значение минимального защитного потенциала –0,85 в по МЭС.

1.9. Лабораторные работы

Цель лабораторных работ. Проведение качественных опытов, раскрывающих окислительные и восстановительные свойства отдельных веществ.

1.9.1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления

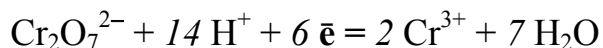
Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия в разных средах

В три пробирки внести 3...4 капли разбавленного раствора перманганата калия. В первую добавить 3...4 капли 2н раствора серной кислоты, во вторую добавить 3...4 капли 2н раствора гидроксида калия, в третью пробирку добавить 3...4 капли воды. Затем во все пробирки прибавить по несколько капель свежеприготовленного раствора сульфита натрия Na_2SO_3 . Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что фиолетовая окраска характерна для иона MnO_4^- ; слабо-розовая, почти бесцветная – для иона Mn^{2+} (кислая среда); зелёная – для иона MnO_4^{2-} ; осадок бурого цвета характеризует диоксид марганца MnO_2 . Руководствуясь строением атома, объясните, почему Mn^{+7} проявляет только окислительные свойства.

Рассчитать ЭДС реакций, используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (приложение 3). Сделать заключение об окислительной способности перманганата MnO_4^- в разных средах.

Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия

Определить возможность протекания реакции



при использовании в качестве восстановителей – иодида калия KJ , сероводородной воды H_2S и нитрита натрия NaNO_2 , рассчитав ЭДС каждой реакции. Подтвердить правильность ответа опытным путём. Для этого в три пробирки внести по 3...4 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и по 3...4 капли разбавленного раствора H_2SO_4 . В первую пробирку добавить раствор иодида калия KJ , во вторую – раствор сероводорода H_2S , в третью – раствор нитрита натрия NaNO_2 до появления устойчивой окраски. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений элементов, находящихся в промежуточной степени окисления

Убедиться в окислительно-восстановительной двойственности нитрита натрия NaNO_2 .

Для этого в одну пробирку поместить 3...4 капли раствора перманганата калия KMnO_4 , подкислить разбавленным раствором H_2SO_4 (2...3 капли) и добавить раствор NaNO_2 до обесцвечивания раствора.

В другую пробирку внести 3...4 капли раствора иодида калия KJ , подкислить разбавленным раствором H_2SO_4 (2...3 капли) и добавить раствор NaNO_2 до изменения окраски.

Как объяснить наблюдаемые явления? Написать уравнения реакций. В каком случае нитрит-ионы проявляют восстановительные и в каком — окислительные свойства? При восстановлении нитрит-ионов выделяется азот, а при их окислении образуются нитрат-ионы.

Опыт 4. Взаимодействие алюминия с раствором соли

В пробирку поместить кусочек алюминия, добавить 5 капель раствора хлорида меди (II) CuCl_2 и поставить в штатив на 15...20 минут. Как изменится поверхность алюминия? Отметить наблюдения. Составить уравнение реакции.

Опыт 5. Восстановительные свойства галогенидов

(опыт проводить под тягой!)

Сравнить восстановительную способность ионов Br^- и I^- по значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. приложение 3).

Убедиться в различной восстановительной способности галогенид-ионов по взаимодействию их с концентрированным раствором серной кислоты. Для этого в две пробирки поместить по одному микрошпателью кристаллов бромида калия KBr и йодида калия KI и добавить несколько капель концентрированного раствора H_2SO_4 .

О ходе реакции судить по изменению окраски растворов и выделяющимся газам (сернистого газа и сероводорода). Написать уравнения реакций.

Опыт 6. Взаимодействие растворов солей железа (III) и йодида натрия

К подкисленному раствору соли железа (III) прилить раствор йодида натрия NaI . Объясните результат опыта. Проверьте, будет ли протекать реакция при смешивании раствора соли железа (III) и раствора бромида натрия NaBr ? Написать уравнение реакции.

1.9.2. Реакции диспропорционирования

Опыт 1. Взаимодействие йода с щелочами

Поместить в пробирку 1...2 кристалла йода, 3...5 капель раствора гидроксида натрия или калия и нагреть. Как меняется цвет раствора? Написать уравнение реакции, учитывая, что продуктом окисления йода в щелочной среде является йодат натрия или, соответственно, калия, а продуктом восстановления — йодида калия или натрия.

Затем к холодному раствору прибавить по каплям столько разбавленного раствора серной или соляной кислоты, сколько это необходимо для образования кислого раствора (проверить по покраснению универсальной индикаторной бумаги). Что происходит при этом?

Написать уравнение реакции, учитывая, что в кислом растворе реагируют между собой йодат и йодид. Указать окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Термическое разложение сульфита натрия

В пробирку поместить один микрошпатель кристаллов сульфита натрия Na_2SO_3 . Закрепить пробирку в штативе и нагревать в течение 5...6 мин. В остывшую пробирку добавить 8...10 капель дистиллированной воды и растворить продукты реакции.

С помощью раствора сульфата меди CuSO_4 обнаружить образовавшиеся сульфид-ионы S^{2-} . Сравнить действие раствора CuSO_4 на раствор исходной соли. Какое еще вещество, кроме сульфида натрия, образовалось при термическом разложении сульфита натрия? Как его обнаружить? Написать уравнение реакции диспропорционирования Na_2SO_3 при прокаливании.

1.9.3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

Опыт 1. Термическое разложение дихромата аммония

(опыт проводить под тягой!)

Поместить в сухую пробирку 2...3 микрошпателя тонкоизмельчённых кристаллов дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Пробирку закрепить на штативе наклонно, отверстием в сторону от себя и других работающих в лаборатории. Осторожно нагреть верхний слой соли до начала реакции и затем нагревание прекратить. Объясните «вулканообразное» протекание реакции. Обратите внимание на продукты реакции – газообразные азот, пары воды и твёрдый оксид хрома (III). Написать уравнение реакции и указать в ней окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Термическое разложение перманганата калия

Поместить в сухую пробирку 1...2 микрошпателя перманганата калия KMnO_4 и осторожно нагреть на небольшом пламени спиртовки. Поднести к отверстию пробирки заранее подготовленную тлеющую лучинку. После прекращения выделения газа дать пробирке остыть, а затем добавить к ней 6...8 капель воды, перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. Каков цвет полученного раствора манганата калия? Написать уравнение реакции, учитывая, что третьим продуктом реакции является диоксид марганца. Указать в ней окислитель и восстановитель и написать схему перехода электронов.

Отделить раствор от осадка. Как меняется цвет раствора при его разбавлении и особенно при добавлении одной капли разбавленной серной кислоты (почему не соляной)? Отметьте образование осадка. Написать уравнение реакций.

Опыт 3. Термическое разложение нитрата меди (II)

В пробирку внести несколько кристаллов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагреть пламенем горелки, наблюдая изменение цвета кристаллов и цвета выделяющегося газа. Написать уравнение реакции разложения нитрата меди (II), учитывая окраску возможных продуктов реакции: безводный $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – белый; $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ – не существует; CuO – черный; Cu – красный; N_2 , NO и O_2 – бесцветные газы; NO_2 – бурый. Указать окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди (II).

1.9.4. Двойственное поведение пероксида водорода в ОВР

Опыт 1. Восстановительные свойства пероксида водорода

К 2...3 каплям раствора перманганата калия добавить столько же разбавленной серной кислоты и 3...4 капли раствора пероксида водорода H_2O_2 . Что наблюдаете? Обратите внимание на выделение газа и испытайте его заранее приготовленной тлеющей лучинкой. Привести уравнение реакции.

Опыт 2. Окислительные свойства пероксида водорода

а) К 2...3 каплям раствора йодида калия или натрия прибавить столько же разбавленной серной кислоты и 3...4 капли раствора пероксида водорода. Написать уравнения реакций. Какое вещество образовалось и как его можно обнаружить?

б) По обменной реакции между нитратом свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и сероводородной водой H_2S получить осадок сульфида свинца PbS . Осадок отфильтровать и обработать 3 %-ным раствором пероксида водорода. Как изменяется цвет осадка? Привести уравнения реакций получения сульфида свинца и его окисление в сульфат свинца PbSO_4 .

1.9.5. Зависимость направления ОВР от концентраций окислителя и восстановителя и pH среды

Опыт 1. Влияние концентраций окислителя и восстановителя на направление ОВР

К 2...3 каплям раствора перманганата калия прибавить 3...4 капли разбавленной серной кислоты и 2...3 капли раствора брома. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции. Как изменится цвет раствора при добавлении в него 10 капель раствора бромата калия? Ответ обоснуйте с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$.

Опыт 2. Влияние pH раствора на направление ОВР

К 2...3 каплям раствора ортоарсената калия прибавить 3 капли разбавленной серной кислоты и 2...3 капли раствора йодида калия. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции. Как изменится цвет раствора при

добавлении в него 3...4 капель концентрированного раствора щелочи? Ответ обоснуйте с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ и $\text{J}_2/2\text{J}^-$.

1.10. Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется ОВР? Что является характерным признаком протекания ОВР?

2. Что называется степенью окисления (окислительным числом)?

3. Что такое окислитель, восстановитель, процессы окисления, восстановления?

4. Укажите наиболее распространенные окислители и восстановители и место их расположения в периодической таблице Д.И. Менделеева?

5. а) определите степень окисления кислорода в соединениях: ClO_2 , F_2O , H_2O , H_2O_2 , CaO , CaO_2 , PbO , PbO_2 ;

б) определите степень окисления хрома: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_2Cl_2 , KCrO_2 , K_2CrO_4 , CrO_5 ;

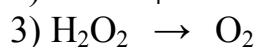
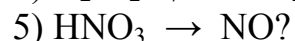
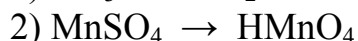
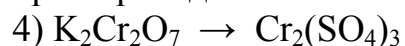
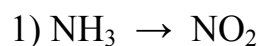
в) какие из приведённых соединений содержат элементы в наивысшей степени окисления: PbO_2 , MnO_2 , KClO_4 , CrCl_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, KMnO_4 , CO_2 , C_2H_2 ?

г) в каких соединениях кислород проявляет степень окисления более высокую, чем (-2): Na_2O_2 , MgCO_3 , CaO_2 , OF_2 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, CaOCl_2 .

д) определите степень окисления хлора: Cl_2 , NaOCl , CaOCl_2 , AlCl_3 , HClO_4 , NaClO_2 , Cl_2O_7 .

6. Какие из указанных веществ могут проявлять: только окислительные свойства; только восстановительные свойства; как окислительные, так и восстановительные свойства за счёт атомов подчеркнутого элемента: KMnO_4 , MnO_2 , Na_2SO_3 , HNO_3 , PbO_2 , NH_3 , V_2O_5 , KJ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PH_3 , HNO_2 , Na_2S ?

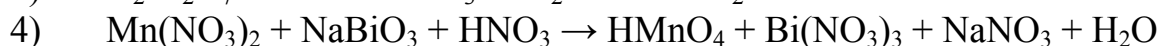
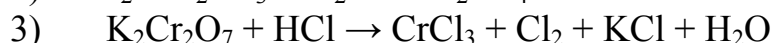
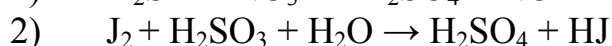
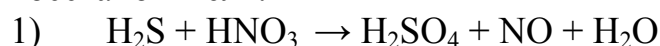
7. Окисление или восстановление происходит при переходах:



8. Какие из приведённых соединений способны к реакциям диспропорционирования: KClO_2 , HCl , NO_2 , HNO_2 , KNO_3 , H_2S , ClO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 ?

9. Можно ли окислить ионы Fe^{2+} ионами Sn^{2+} ? В обосновании ответа приведите стандартные потенциалы соответствующих полуреакций.

10. Подберите коэффициенты в следующих ОВР, укажите окислитель и восстановитель:



- 5) $\text{As}_2\text{Se}_5 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{NO}$
- 6) $\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 8) $\text{KJ} + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{CoCl}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KOH} \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 13) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
- 15) $\text{HNO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
- 16) $\text{BaFeO}_4 + \text{KJ} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{BaCl}_2 + \text{J}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 17) $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 18) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 19) $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 20) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{WO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 21) $\text{HJO}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 22) $\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 23) $\text{NaNO}_2 + \text{NaJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{J}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 24) $\text{J}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HJO}_3 + \text{HCl}$
- 25) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{AgNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Ag} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 26) $\text{HNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 27) $\text{KNO}_3 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{KAlO}_2$
- 28) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 29) $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{PtCl}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 30) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 31) $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 32) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 33) $\text{SeO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se}$
- 34) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 35) $\text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 36) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{As}_3\text{H}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 37) $\text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_3 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 38) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
- 39) $\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{J}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2$
- 40) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
- 41) $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$
- 42) $\text{ClO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 43) $\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$
- 44) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 45) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 46) $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 47) $\text{J}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KJO}_3 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$
- 48) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$
- 49) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 50) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 51) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 52) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 53) $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_2$
- 54) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 55) $\text{HCl} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 56) $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{O}_2$
- 57) $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{KNO}_3 + \text{O}_2$
- 58) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 59) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- 60) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 61) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 62) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 63) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 64) $\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 65) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 66) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 67) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 68) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 69) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 70) $\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 71) $\text{KMnO}_4 + \text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{MnO}(\text{OH})_2$
- 72) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 73) $\text{As}_2\text{S} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
- 74) $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
- 75) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 76) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$
- 77) $\text{KClO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 78) $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 79) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KJ} + \text{HCl} \rightarrow \text{J}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 80) $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 81) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Ag} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 82) $\text{KJ} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 83) $\text{KJ} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{J}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH}$
- 84) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 85) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 86) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$
- 87) $\text{MnSO}_4 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 88) $\text{MnCl}_2 + \text{KOC}l + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 89) $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 90) $\text{MnSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{CO}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 91) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{CaCl}_2$
- 92) $\text{UCl}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
- 93) $\text{KJ} + \text{CeO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{J}_2 + \text{CeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 94) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SnCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- 95) $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 96) $\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 97) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 98) $\text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HNO}_3$
- 99) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{AgCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{NaCl} + \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
- 100) $\text{KJO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_5\text{JO}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
- 101) $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 102) $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 103) $\text{Hg} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 104) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 105) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 106) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 107) $\text{KClO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 108) $\text{KH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- 109) $\text{KJ} + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{J}_2 + \text{KOH} + \text{NaOH}$
- 110) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$
- 111) $\text{MoS}_2 + \text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$
- 112) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 117) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 114) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- 115) $\text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{KJ} \rightarrow \text{K}_2[\text{HgJ}_4]$
- 116) $\text{Au} + \text{KCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{KOH}$
- 117) $\text{P} + \text{KJO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$
- 118) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{J}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$
- 119) $\text{FeBr}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeBr}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- 120) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Ag} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 121) $\text{HCHO} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 122) $\text{H}_2\text{S} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 123) $\text{AsH}_3 + \text{AuCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_3 + \text{Au} + \text{H}_2\text{O}$
- 124) $\text{NaJ} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 125) $\text{NaHSO}_3 + \text{NaJO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 126) $\text{J}_2 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$
- 127) $\text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaBr} + \text{NaBrO}_3$
- 128) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 129) $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 130) $\text{SbCl}_3 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaSbO}_3 + \text{NaCl} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$
- 131) $\text{CoBr}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{KBr}$
- 132) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{Ag} + \text{NaNO}_3$
- 133) $\text{Co} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 134) $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaMnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
- 135) $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 136) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{SnCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 137) $\text{KMnO}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{HCl}$

- 138) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 139) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$
 140) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
 141) $\text{Al} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 142) $\text{KJ} + \text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 143) $\text{CrCl}_3 + \text{AgCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
 144) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 145) $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
 146) $\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 147) $\text{KOH} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 148) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 149) $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 150) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 151) $\text{HgS} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Список литературы

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл – пресс. 2000.–728 с.
2. Егоров А.С., Шацкая К.П., Иванченко Н.М. и др. Химия: Пособие – репетитор для поступающих в вузы. – 8-е изд. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 768 с.
3. Фролов В.И., Курохтина Т.М., Дымова З.Н. и др. Практикум по общей и неорганической химии. – 2-е изд. - М.: Дрофа. 2002. – 304 с.
4. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. – 4-е изд. – М.: Высшая школа. 2002. – 368 с.
5. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. – 5-е изд. – М.: Высшая школа. 1979.– 293 с.
6. Рахманкулов Д.Л., Моляко М.А., Злотский С.Н. Окислительно-восстановительные реакции. – Уфа: УНИ, 1974.– 104 с.
7. Химия в диаграммах / Майкл Льюис; Пер. с англ. С.П. Торшина.–М.: ООО «Издательство АСТ»: ООО «Издательство Астрель», 2004.–159 с. (Оксфордские учебные пособия).

ГЛАВА 2. Коррозия металлов и методы защиты

2.1. Коррозия металлов

Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс разрушения металла при взаимодействии с окружающей средой (от латинского слова «corrodere» – разъедать).

Среда, в которой происходит разрушение металла, называется коррозионной, а образующиеся в результате коррозии химические соединения – продуктами коррозии. Продукты – оксиды, сульфиды, карбонаты, сульфаты и т.д. – представляют собой прочные соединения, содержащие металлы в ионном виде, которые обладают существенно иными физическими свойствами. А ведь именно физические свойства (твердость, упругость, пластичность и т.д.) делают металлы пригодными для использования в качестве конструкционного материала при изготовлении предметов обихода, орудий труда, машин. Вред, наносимый коррозией, не сводится только к потере металла вследствие его окисления. Коррозия не распространяется равномерно по поверхности металла, а концентрируется в отдельных участках и, поражая сравнительно небольшое количество металла, делает крупные предметы (трубы, паровые котлы, установки) непригодными к употреблению. Поэтому необходимо знать причины коррозии, возможности её предотвращения и наиболее эффективные методы борьбы с ней.

Нельзя отождествлять коррозионное и эрозионное разрушение металлов. Эрозия металлов - это процесс постепенного разрушения их путем механического износа. Например, истирание подшипников скольжения или поршневых колец, истирание реборд и скатов колесных пар трамваев или железнодорожных вагонов, разрушение металла при его шлифовке и т.д. В этом случае воздействие на металл имеет иной механизм, чем при коррозии.

Виды коррозионных разрушений

Процесс коррозии начинается с поверхности металла и распространяется вглубь него. При этом изменяется внешний вид металла: на его поверхности образуются углубления (язвы, пятна), заполненные продуктами коррозии. По характеру коррозионного разрушения металлов различают следующие виды коррозии:

- *сплошную* – разрушение металла по всей поверхности конструкции, находящейся под воздействием коррозионной среды (рис.2.1, а, б);
- *местную* - разрушение металла на отдельных участках поверхности сооружения (рис.2.1, в–и).

Сплошная коррозия может быть равномерной (рис.2.1, а), протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности металлической конструкции (коррозия углеродистой стали в растворах серной кислоты), и неравномерной (рис.2.1, б), протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (коррозия углеродистой стали в морской воде).

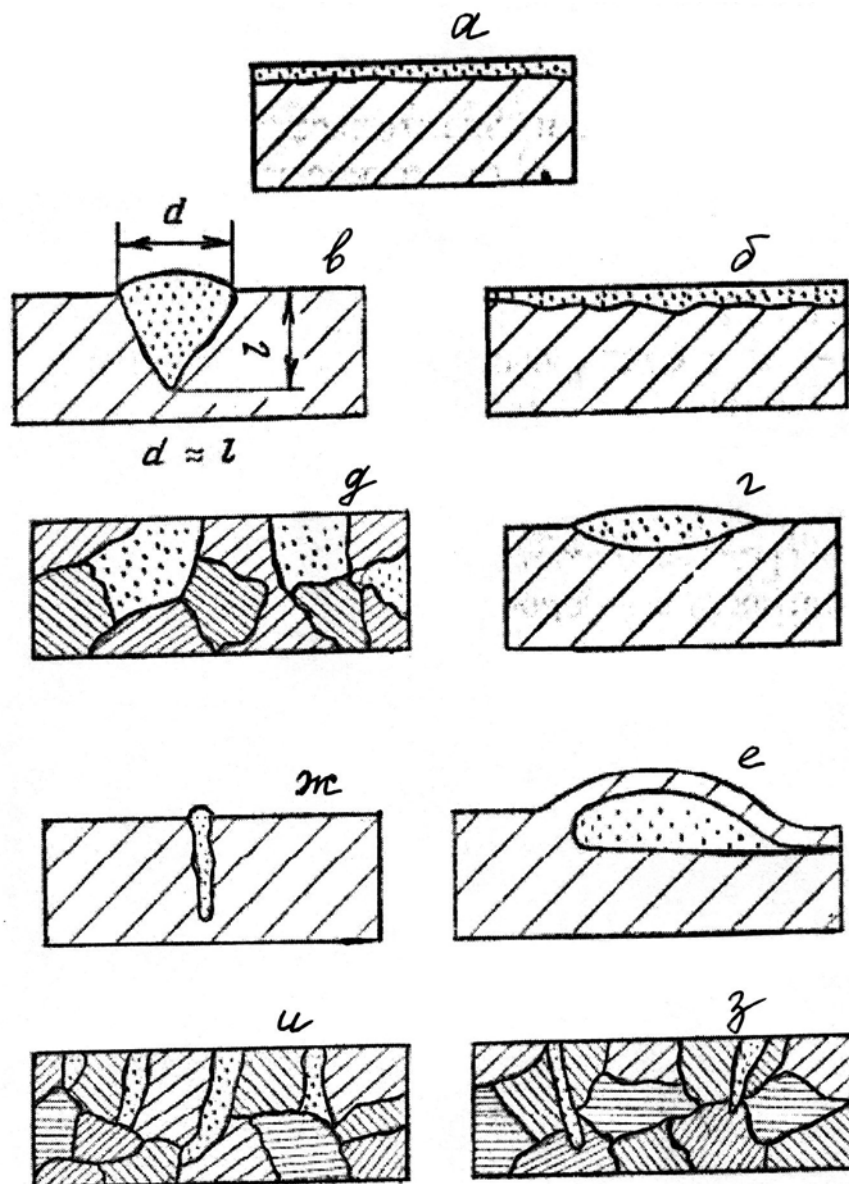


Рис. 2.1. Основные виды коррозионных разрушений (основной металл и его кристаллы заштрихованы, продукты коррозии обозначены точками): а–сплошная равномерная; б–сплошная неравномерная; в – язвенная; г – пятнами; д – структурно-избирательная; е – подповерхностная; ж – точечная (питтинговая); з – коррозионное растрескивание; и – межкристаллитная

Местная коррозия подразделяется на следующие виды:

– язвенная (рис.2.1, в) – в виде отдельных каверн, диаметр которых примерно равен их глубине (коррозия углеродистой стали в почве);

- *пятнами* (рис.2.1, *з*) – в виде отдельных пятен, диаметр которых больше глубины прокорродировавшего слоя металла (например, коррозия латуни в морской воде);
- *структурно-избирательная* (рис.2.1, *д*), при которой разрушается главным образом только структурная составляющая сплава (например, графитизация чугуна или обесцинкование латуни);
- *поверхностная* (рис.2.1, *е*), начинающаяся с поверхности, но распространяющаяся преимущественно под поверхностью металла и часто вызывающая вспучивание металла и его расслоение (например, образование пузырей на поверхности листового металла на автомашинах и других сооружениях);
- *точеч*