

4.2. Окислительно-восстановительные процессы

Реакции, идущие с изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР).

Степень окисления – это заряд, который имел бы атом, если бы все образованные им полярные связи в молекуле были ионными. Если связи действительно ионные, то степень окисления совпадает с зарядом элементарного иона, например K^+F^- . Если не все связи ионные, то степень окисления – это условное понятие.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные.

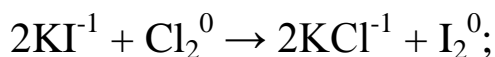
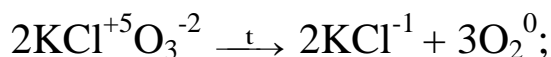
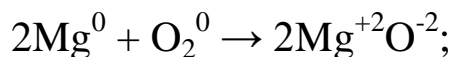
Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

- Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
- Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
- Постоянную степень окисления имеют атомы щелочных металлов (+1), щелочно-земельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaN , CaH_2 и других, где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме фторида кислорода – F_2O , пероксидов, надоксидов и озонидов).

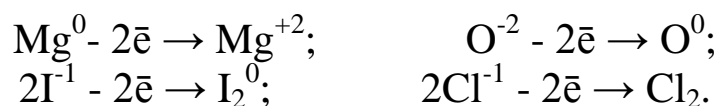
Оксид ванадия (V)	V_2O_5	$V_2^{+5}O_5^{-2}$
Аммиак	NH_3	$N^{-3}H_3^{+1}$
Тетраборат натрия	$Na_2B_4O_7$	$Na_2^{+1}B_4^{+3}O_7^{-2}$
Гидрофосфат калия	K_2HPO_4	$K_2^{+1}H^{+1}P^{+5}O_4^{-2}$
Дихромат натрия	$Na_2Cr_2O_7$	$Na_2^{+1}Cr_2^{+6}O_7^{-2}$
Пероксид натрия	Na_2O_2	$Na_2^{+1}O_2^{-1}$
Озонид калия	KO_3	$K^{+1}O_3^{-1/3}$

Рассмотрим примеры окислительно-восстановительных реакций:



В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим¹⁴.

Процесс отдачи электронов называется **окисление**. При окислении степень окисления повышается. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, являются **восстановителем**. Восстановитель в процессе реакции окисляется. Для приведенных примеров восстановители:



Процесс присоединения электронов называется **восстановление**. При восстановлении степень окисления понижается. Атом, молекула или ион, принимающие электроны, являются **окислителем**. Окислитель в процессе реакции восстанавливается. В наших примерах окислители:



Соединения, содержащие атомы элементов с **максимальной степенью окисления**, могут быть только окислителями за счет этих атомов, так как они способны только принимать электроны.

Соединения, содержащие атомы элементов с **минимальной степенью окисления**, могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому что

¹⁴Рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому. Однако для составления уравнений ОВР не имеет существенного значения, какая связь при этом образуется – ионная или ковалентная. Поэтому для простоты будем говорить о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

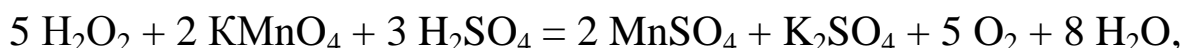
внешний энергетический уровень у таких атомов завершен восемью электронами.

Важнейшие восстановители и окислители представлены в таблице 16.

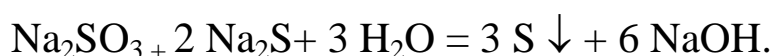
Таблица 16 – Примеры окислителей и восстановителей

<i>Восстановитель</i>		<i>Окислитель</i>	
Металлы	Na, Ca, Zn	Галогены	F ₂ ; Cl ₂ ; I ₂ ; Br ₂
Водород, углерод	H ₂ ; C	Перманганаты	KMnO ₄
Оксид углерода (II)	CO	Манганаты	K ₂ MnO ₄
Сероводород	H ₂ S	Оксид марганца (IV)	MnO ₂
Оксид серы (IV)	SO ₂	Дихроматы	K ₂ Cr ₂ O ₇
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	Хроматы	K ₂ CrO ₄
и ее соли	Na ₂ SO ₃	Азотная кислота	HNO ₃
Галогеноводороды	HCl; HBr; HI	Серная кислота	H ₂ SO ₄ конц.
Катионы металлов	SnCl ₂ , FeCl ₂ ,	Оксид свинца (IV)	PbO ₂
в низших степенях	MnSO ₄ ,	Пероксид водорода	H ₂ O ₂
окисления:	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Моноадсерная кислота	H ₂ SO ₅
Азотистая кислота	HNO ₂	Двунадсерная кислот	H ₂ S ₂ O ₈
Аммиак	NH ₃	Катионы металлов в	FeCl ₃
Гидразин	NH ₂ NH ₂	высших степенях	TiCl ₃ ,
Катод при		окисления:	Au(CNS) ₃
электролизе		Хлорат калия	KClO ₃
		Анод при электролизе	

Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями, и восстановителями в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют, и от условий реакции. Так, типичный окислитель пероксид водорода при взаимодействии в кислой среде с перманганатом калия оказывается восстановителем:



а типичный восстановитель сульфит натрия окисляет сульфиды щелочных металлов:



Кроме того, восстановители, включающие атомы в низшей степени окисления, могут быть окислителями за счет другого элемента.

Например, типичный восстановитель аммиак может окислять щелочные металлы за счет атомов водорода:



Составление уравнений ОВР

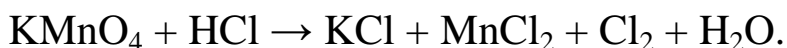
Окислительно-восстановительные реакции описываются уравнениями реакций, которые отображают количества веществ, вступивших во взаимодействие, и получившихся продуктов. Для составления уравнений ОВР используют или **метод электронного баланса** (метод схем), или **электронно-ионного баланса** (метод полуреакций).

Метод электронного баланса более универсален, так как позволяет устанавливать стехиометрические отношения в ОВР в любых гомо- и гетерогенных системах.

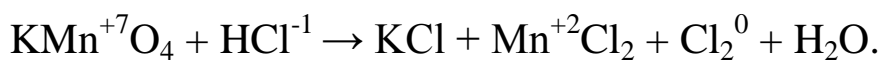
Метод электронного баланса – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, получаемых окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий.

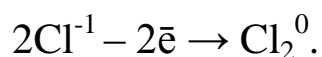
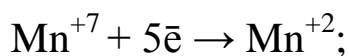
1. Записывают схему реакции:



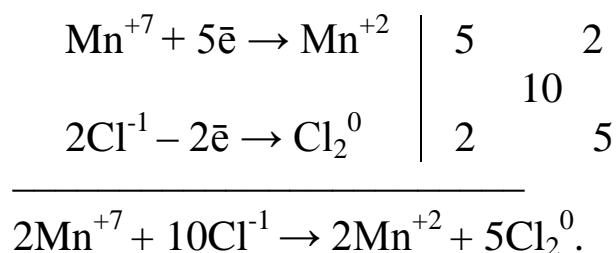
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, изменяющих степень окисления:



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления, и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



5. Подбирают коэффициенты для остальных участников реакции:



Для подбора коэффициентов уравнений реакций, протекающих в водных растворах, предпочтительнее метод полуреакций.

- Во-первых, он позволяет опустить операции определения степени окисления элементов.
- Во-вторых, в процессе его использования сразу получается сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.
- В-третьих, по уравнению полуреакций удастся установить влияние среды на характер процесса.
- Кроме того, при составлении электронно-ионного баланса оперируют ионами, реально существующими в водном растворе, в отличие от метода электронного баланса, который имеет дело с гипотетическими частицами типа Mn^{+7} , Cr^{+6} .

Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций). В этом методе рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекает реакция. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (*если среда кислая*), или молекулы воды и гидроксид-ионы (*если среда щелочная*). Соответственно и в получаемых продуктах в правой части электронно-ионного уравнения будут находиться ионы водорода и молекулы воды (кислая среда) или гидроксид-ионы и молекулы воды (щелочная среда).

То есть при написании электронно-ионных уравнений нужно исходить из состава ионов, действительно имеющих в растворе. Кроме того, как и при составлении сокращенных ионных уравнений, вещества малодиссоциирующие, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа следует писать в молекулярной форме.

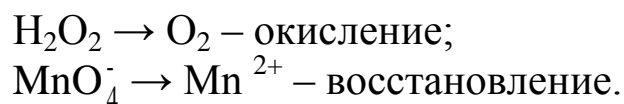
Рассмотрим для примера следующую реакцию:



При нахождении стехиометрических коэффициентов уравнения окислительно-восстановительного процесса нужно выполнить следующие операции.

1. Определить окислитель и восстановитель среди реагирующих веществ. В нашем примере окислитель – KMnO_4 , восстановитель – H_2O_2 и продукты их взаимодействия Mn^{2+} и O_2 .

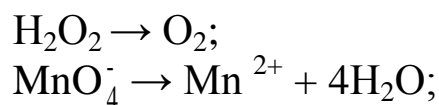
2. Выписать схемы полуреакций:



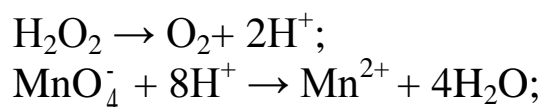
3. Уравнять схемы:

а) по элементу, меняющему степень окисления (в нашем примере этого не требуется);

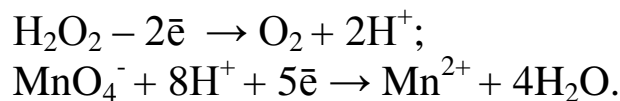
б) по кислороду, добавляя его там, где нужно в виде молекул воды, если реакция протекает в кислой среде, и в виде гидроксид-иона, если реакция протекает в щелочной среде:



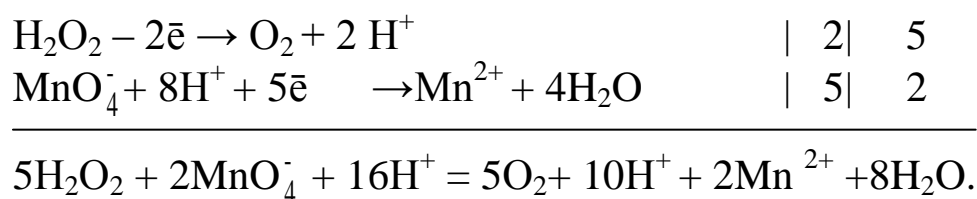
в) по водороду, добавляя его в виде ионов водорода, если реакция протекает в кислой среде, и в виде молекул воды, если реакция протекает в щелочной среде если:



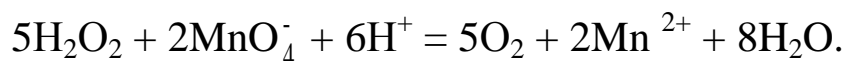
г) по суммарному заряду ионов, добавляя или отнимая нужное число электронов:



4. Учитывая закон электронейтральности, уравнивать число отданных и принятых электронов и суммировать отдельно левые и правые части полуреакций:



Сокращая, получим уравнение данного редокс-процесса в ионном виде:



5. Перейти к молекулярному виду уравнения, добавляя катионы и анионы, остающиеся в результате реакции без изменения, то есть ионы-солеобразователи (в нашем примере ионы K^+ и SO_4^{2-}):

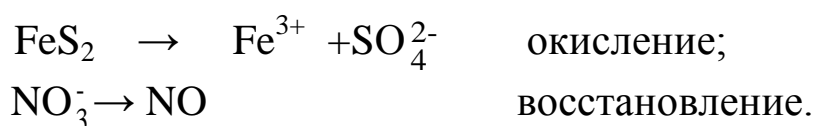


Рассмотрим еще один пример – процесс окисления пирита концентрированной азотной кислотой.

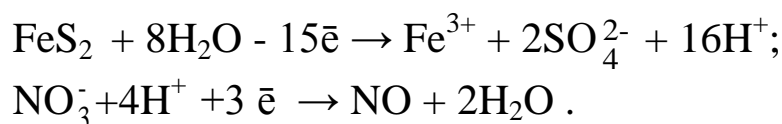
1. Определим окислитель и восстановитель среди реагирующих веществ. В нашем примере окислитель – HNO_3 , восстановитель – FeS_2 . Определим продукты реакции. Азотная кислота HNO_3 является сильным окислителем, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{6+} , а железо – до Fe^{3+} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO :



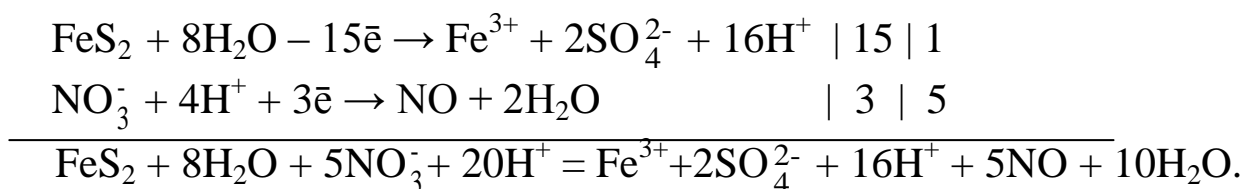
2. Выпишем схемы полуреакций:



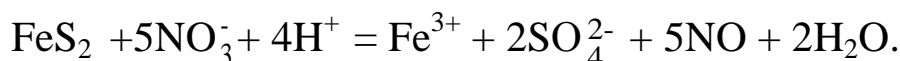
3. Уравниваем схемы:



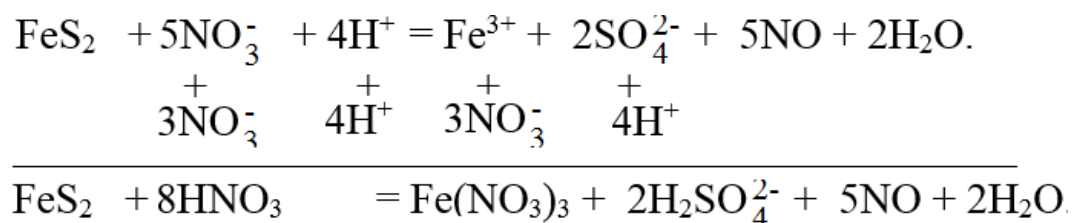
4. Учитывая закон электронейтральности, уравнием число отданных и принятых электронов и суммируем отдельно левые и правые части полуреакций:



5. Сокращая, получим уравнение в ионном виде:



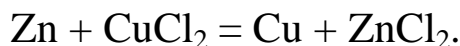
6. Напишем уравнение в молекулярном виде, учитывая, что часть нитрат-ионов не восстановилась, а участвовала в обменной реакции, и часть ионов H^+ присутствует в продуктах реакции (H_2SO_4):



Обратите внимание, что для определения количества отданных и принятых электронов вам ни разу не пришлось определять степень окисления элементов. Кроме того, мы учли влияние среды и автоматически определили, что H_2O находится в правой части уравнения. Несомненно, что этот метод гораздо больше соответствует химическому смыслу, чем стандартный метод электронного баланса.

Классификация окислительно-восстановительных реакций

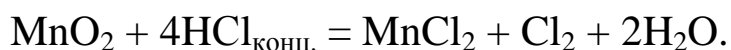
1. *Межмолекулярные* ОВР – окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах:



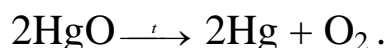
Разновидностью межмолекулярных реакций, являются реакции, в которых окислитель или восстановитель выполняет дополнительные функции, например, создает среду:



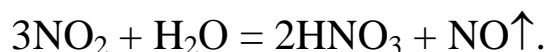
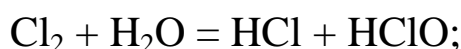
или



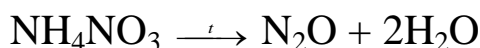
2. *Внутримолекулярные* ОВР – это реакции, при которых происходит изменение степени окисления разных атомов в одном и том же веществе. Чаще это реакции термического разложения вещества:



3. *Диспропорционирование (дисмутация)* – это реакции, при которых идет одновременно повышение и понижение степени окисления одного и того же элемента. Эти реакции возможны в тех случаях, когда переход атома в состояние с большей степенью окисления требует меньше энергетических затрат, чем выделяется энергии при переходе его в состояние с меньшей степенью окисления:



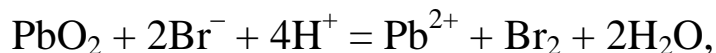
4. Процессы *контрпропорционирования* (коммутации) – в роли и окислителя, и восстановителя выступает один и тот же элемент, но в разных степенях окисления, а продуктом является соединение, содержащее этот элемент в промежуточной степени окисления.



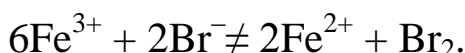
(N^{+5} – окислитель, N^{-3} – восстановитель).

Критерий протекания окислительно-восстановительных реакций. Электродный потенциал

Известно, что не всякий окислитель в состоянии окислить данную восстановленную форму. Так, диоксид свинца PbO_2 легко окисляет бромид-ион в кислой среде по реакции



тогда как реакция окисления бромид-иона катионом железа (III) не протекает:

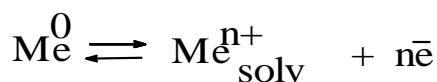


Различные окислители могут сильно отличаться друг от друга по своей окислительной способности. Аналогичный вывод справедлив и по отношению к восстановителям.

Условие протекания окислительно-восстановительной реакции, как и любой другой реакции при постоянном давлении, отрицательное значение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$).

Мерой окислительно-восстановительной способности вещества служит *окислительно-восстановительный потенциал*.

Рассмотрим системы металл–растворитель и металл–электролит. В этих гетерогенных системах в зависимости от природы металла и электролита возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. Эти процессы определяются отношением энтальпии отрыва иона от кристаллической решетки металла ($\Delta H_{\text{реш.}}$) и энтальпии сольватации этого иона $\text{M}^{n+}_{\text{solv.}}$ ($\Delta H_{\text{solv.}}$). В результате на фазовой границе «металл–электролит» устанавливается равновесие:



Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо, что приводит к отрицательному заряду на металле по отношению к раствору. Если малоактивный металл погружен в раствор соли с концентрацией больше равновесной, то происходит переход ионов из раствора на металл, заряженный положительно (рис. 39). В любом случае возникает двойной электрический слой и появляется разность электрических потенциалов, или гальвани-потенциал (E).

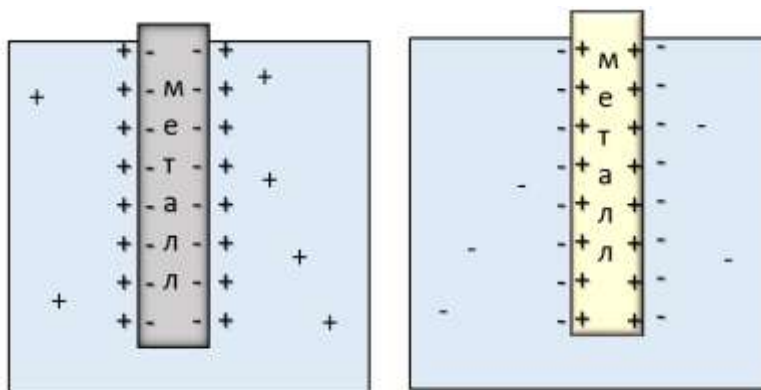


Рисунок 39 – Схема двойного электрического слоя на границе металл-раствор

Система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита, называется электродом, то есть **электроды – это системы из двух токопроводящих тел – проводников 1 и 2 рода.**

Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы металл-электролит измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов.

Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный в стандартных условиях (рис. 40). Его устройство таково: платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\text{pH}=0$), обдувается струей газообразного водорода под давлением **101,325 кПа** и при температуре **298 К**.

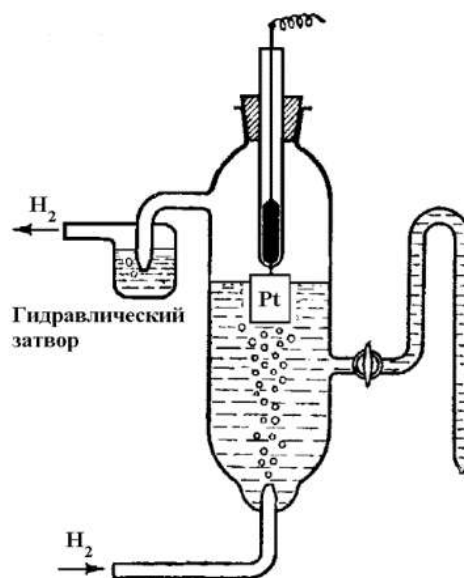
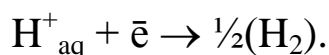


Рисунок 40 – Газовый водородный электрод

Потенциал электрода при таких условиях называется стандартным и обозначается $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$. Стандартный водородный потенциал условно принят равным нулю:

$$E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.$$

Процесс, происходящий на платиновой пластинке:



Платиновая чернь адсорбирует водород, который электрохимически взаимодействует с H^+ по уравнению:



Система из двух электродов с разными потенциалами, соединенных электролитом, называется **гальваническим элементом**. Собрав гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и любого другого электрода (рис.41), и, измерив разность потенциалов (ΔE), можно вычислить стандартный потенциал любого электрода.

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}}.$$

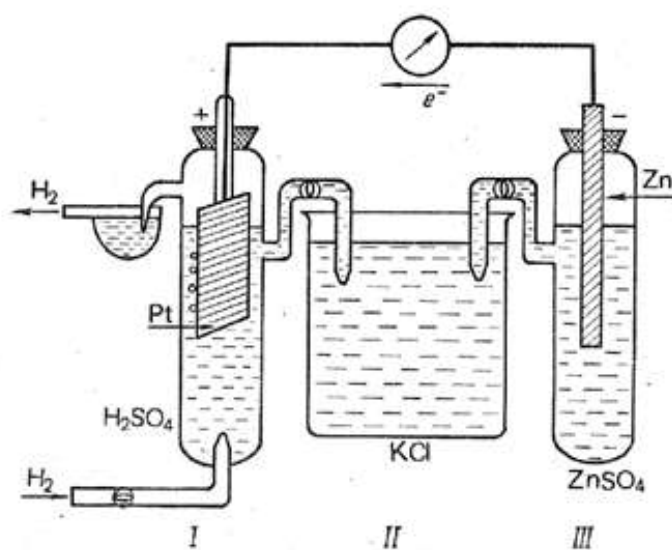


Рисунок 41 – Схема измерения стандартного электродного потенциала относительно-водородного электрода

Например, опыт показывает, что ΔE гальванического элемента, составленного из водородного электрода и цинкового электрода (цинковая пластинка в растворе сульфата цинка) в стандартных условиях равна 0,76 В. Рассчитаем значение стандартного электродного потенциала для полуреакции: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$.

ЭДС гальванического элемента равен разности потенциалов окисленной и восстановленной формы.

В нашем примере Zn является восстановителем. В результате электрохимической реакции он отдает электроны, переходит в раствор в виде иона Zn^{2+} , а избыток электронов по проводнику переходит на платиновую пластинку водородного электрода, где окисленная форма – H^+ , принимая электроны, восстанавливается до H^0 . Тогда:

$$\Delta E^0 = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0;$$

$$0,76 = 0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0;$$

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

Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «–», а знак «+» имеют стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями по отношению к водороду.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов:

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду после него.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, то есть находящиеся в ряду левее водорода, способны вытеснять водород из растворов кислот.

Как и в случае определения значения E° металлов, значения E° неметаллов измеряются при температуре 298 К и при активности всех частиц, участвующих в равновесии, равной 1 моль/л.

Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления. ОВР идет самопроизвольно, если у предполагаемого окислителя E^0 больше, чем у предполагаемого восстановителя, то есть

$$\Delta E > 0.$$

Значение разности гальванических потенциалов связано со значением изменения изобарно-изотермического потенциала окислительно-восстановительной реакции связаны уравнением

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

где F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, n – количество электронов в ОВР, моль:

$$\Delta G = -nF(E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}).$$

Для ОВР, как для любой реакции:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

где K – константа равновесия обратимой реакции.

Тогда

$$-RT \ln K = -nFE^\circ, \ln K = nFE^\circ/RT, K = \exp(nFE^\circ/RT).$$

Факторы, влияющие на значение электродного потенциала

Электродные потенциалы не являются неизменными, они зависят от активности окисленной и восстановленной форм вещества, температуры, природы растворителя, рН среды.

1. *Природа электрода и электролита* (включая природу растворителя). Далее мы будем подробно разбирать окислительно-восстановительные свойства разных веществ, а пока – лишь некоторые соображения на простейшем примере равновесия металла с раствором его соли:



На первый взгляд может показаться, что этот процесс аналогичен процессу ионизации атома: $M_{(г)} = M^{n+}_{(г)} + n\bar{e}$. Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется потенциалом ионизации I . Чем ниже I и чем ниже E , тем легче металл отдает электроны, тем более сильным восстановителем он является. Но все же потенциал ионизации и электродный потенциал – это разные величины, они соответствуют разным процессам. В первом случае ион образуется из обособленного (газообразного) атома, а во втором – атомы связаны в твердое тело. Для получения свободных атомов из твердого металла нужно затратить энергию атомизации. Чем она больше, тем менее активен металл. Ион тоже в первом случае – газообразный, во втором – сольватированный. При сольватации выделяется большая энергия, поэтому с увеличением $\Delta H_{\text{сольв.}}$ восстановительные свойства усиливаются. Наконец, и электроны в первом случае газообразные, а во втором – связаны в металле, и их энергии отличаются на работу выхода электрона. Таким образом, электродные потенциалы металлов зависят не только от атомных свойств, но и от прочности связи атомов и электронов в простом веществе, от энергии сольватации. Если электрод инертный (не расходуется и не образуется, как Pt в водородном электроде), то его природа не влияет на *равновесный* потенциал, но влияет на *скорость* установления равновесия, поэтому часто вместо термина «электродный потенциал» употребляют «окислительно-восстановительный потенциал» или «редокс-потенциал».

2. *Концентрации или парциальные давления окисленной и восстановленной форм.* По принципу Ле Шателье качественно ясно: чем выше концентрация окисленной формы и чем ниже концентрация восстановленной, тем сильнее эта система притягивает электроны, то есть, тем выше E .

Зависимость электродного потенциала от концентрации ионов и температуры, выражает уравнение Нернста для отдельного электрода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где R и T – газовая постоянная и температура; n – число электронов, передаваемых в электродной реакции; $[Ox]$ – концентрация (точнее, активность) или давление окисленной формы в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту (причем здесь учитывается не только сам окислитель, но вообще все реагенты, стоящие в одной стороне уравнения с окислителем); $[Red]$ – то же для восстановленной формы; E^0 – стандартный электродный потенциал.

Для металлического электрода:

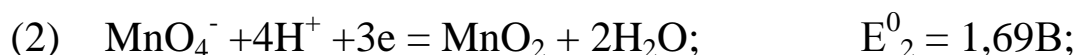
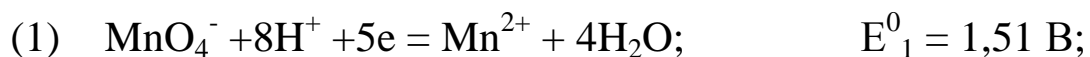
$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}].$$

Перейдя от натурального логарифма к десятичному и подставив численные значения F , R и $T=298K$, получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста при этой температуре:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Условились записывать уравнение Нернста таким образом: под знаком логарифма в числителе стоит окисленная форма реагента, в знаменателе – восстановленная.

3. *Значение pH влияет на величину ΔE .* В водных растворах концентрация ионов водорода меняется в очень широких пределах – от нескольких моль/л (в кислых растворах) до 10^{-14} моль/л (в щелочных), то есть на 14 порядков. Поэтому, если в ОВР образуются или расходуются ионы водорода или гидроксид-ионы, то pH очень сильно влияет на направление таких реакций. Рассмотрим на примере трех вариантов восстановления перманганата.



$$E_1 = E_1^0 + (0,059/5) \lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]);$$

$$E_1 = 1,51 + (0,059/5) \lg([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) - (8 \cdot 0,059/5) \text{pH}.$$

Если принять стандартными все концентрации, кроме pH, то:

$$E_1 = 1,51 - 0,095 \cdot \text{pH}.$$

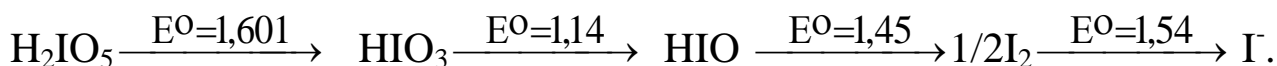
При pH = 7 это дает 0,85 В. Аналогично $E_2 = 1,69 - 0,079 \text{pH}$, при pH = 7 получается 1,14 В, а при pH = 14 это дает 0,59 В.

Только у третьей системы потенциал не зависит от pH (в полуреакции не участвуют ни ионы водорода, ни гидроксид-ионы), а у двух других он резко падает с ростом pH. Следовательно, окислительные свойства перманганата сильнее всего выражены в кислой среде, а в щелочной его труднее восстановить, и наоборот, соединения низших степеней окисления легче окислить. Система 3 является самым слабым окислителем и по потенциалу, и по числу принимаемых электронов. Поэтому третий вариант восстановления реализуется только в сильно щелочной среде, где получается $E_3 > E_2$, и только при недостатке восстановителя. Если же восстановителя достаточно, то будет идти процесс 2. Процесс 2 по потенциалу предпочтительнее, чем 1, но уступает по числу электронов.

4. *Влияние температуры* также видно из уравнения Нернста.

Формы представления стандартных электродных потенциалов в виде диаграмм Латимера

Если элемент в соединениях проявляет разные степени окисления, все возможные переходы можно охарактеризовать *диаграммами Латимера*. Диаграммы Латимера обобщают данные об окислительно-восстановительных свойствах соединений элементов. Так, для соединений галогенов возможны превращения:



Зная значения E^0 для соединений с элементом с разными степенями окисления, используя закон Гесса, нетрудно рассчитать недостающее значение. Действительно: $\Delta G_{\text{реакции}} = -nFE$.

Для перехода $\text{HClO}_4 \xrightarrow{E^0=X} \text{HClO}_2$ (III),

$$\Delta G_{III} = \Delta G_I + \Delta G_{II} = n_I \text{FE}^0_I + n_{II} \text{FE}^0_{II} = n_{III} \text{FE}^0_{III}.$$

Тогда

$$E^0_{III} = (n_I E^0_I + n_{II} E^0_{II})/n_{III},$$

ИЛИ

$$E^0_{\text{ClO}_4/\text{ClO}_2} = (2 \cdot 1,19 + 2 \cdot 1,21)/4 = 1,20.$$

Нетрудно рассчитать, что

$$E^0_{\text{ClO}_3/\text{Cl}^-} = (2 \cdot 1,21 + 2 \cdot 1,645 + 1,63 + 1,36)/6 = 1,45.$$

Преобразования энергии в электрохимических системах

При осуществлении Ох-Red процесса таким образом, чтобы окисление и восстановление протекали раздельно (как в гальваническом элементе) в системе возникает электрический ток.

Гальванические элементы применяются как химические источники тока (ХИТ), а также для измерения потенциалов – в аналитических целях и в научных исследованиях (потенциометрия).

Гальванический элемент (рис. 42) представляет собой единую замкнутую систему двух или более полуэлементов. Она состоит из проводников первого (металлы) и второго (раствор электролита) ро-

да, находящихся в контакте друг с другом. На границе раздела проводников разного рода создаются скачки потенциалов, в результате возникает электрический ток.

В данном примере первый полуэлемент состоит из цинкового электрода, помещенного в раствор сульфата цинка, а второй полуэлемент – из медного электрода в растворе сульфата меди. Два электрода соединены проводником первого рода, а растворы – солевым мостиком (раствором сильного электролита). Цинковый электрод отрицательный, то есть служит источником электронов, которые идут по внешней цепи к медному электроду, где восстанавливаются ионы меди. Цинк окисляется, и его ионы переходят в раствор, ионы меди восстанавливаются, и медь осаждается на пластинке. В результате раствор вблизи цинка приобретает положительный заряд, а вблизи меди – отрицательный, поэтому в электролите катионы идут к меди, анионы – к цинку:

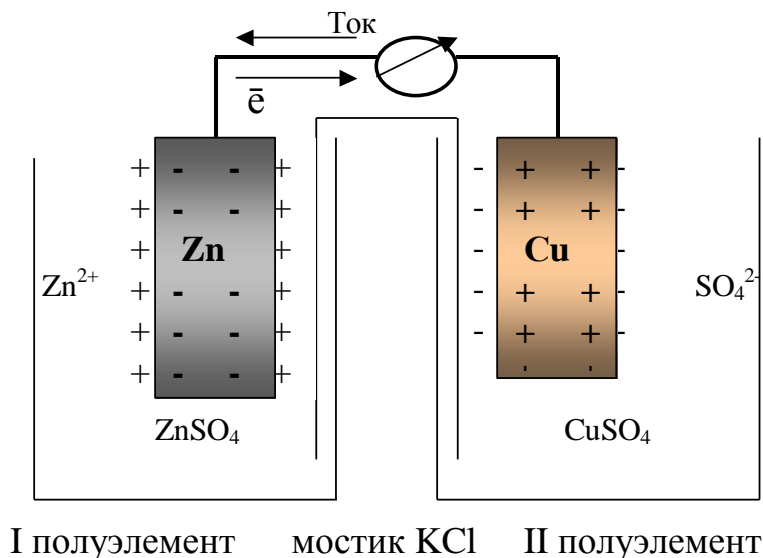
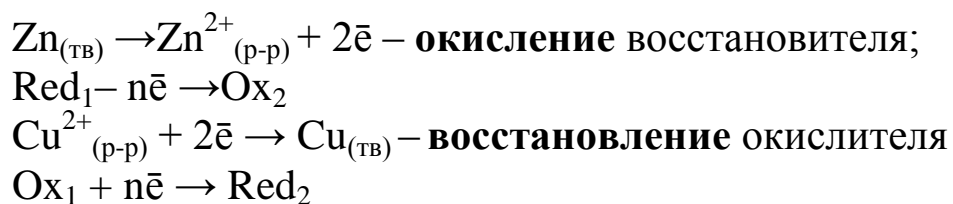


Рисунок 42 – Схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля-Якоби

Электрод, на котором идет окисление, называется анодом, а где идет восстановление – катодом. В гальваническом элементе анод –

источник электронов, то есть имеет отрицательный знак, катод – положительный.

Условились записывать схему гальванического элемента следующим образом:



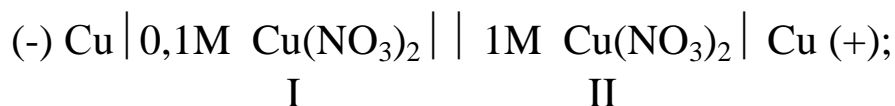
Первым, со знаком минус, записывается электрод с менее положительным потенциалом, т. е. анод. Вертикальная черта означает границу раздела «электрод-электролит», двойная черта – границу разных электролитов.

В гальваническом элементе за счет убыли энергии Гиббса совершается электрическая работа, то есть химическая энергия превращается в электрическую.

Электродвижущая сила гальванического элемента измеряется в равновесных условиях и равна разности равновесных потенциалов:

$$\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Концентрационный гальванический элемент работает за счет разности концентраций (активностей) двух растворов электролитов. Например,



$$E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}.$$

$$E_{\text{I}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + RT/nF \ln[\text{Cu}^{2+}_{\text{I}}] = 0,34 + 0,029 \lg 0,1 = 0,34 - 0,029 = 0,311 \text{ Red};$$

$$E_{\text{II}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + RT/nF \ln[\text{Cu}^{2+}_{\text{II}}] = 0,34 + 0,029 \lg 1 = 0,34 \quad \text{Ox};$$

$$E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = 0,34 - 0,311 = 0,029 \text{ В}$$

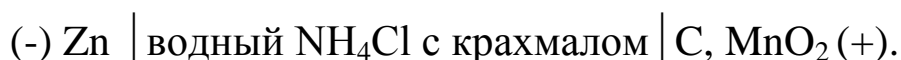
или

$$E = RT/nF \ln[\text{Cu}^{2+}_{\text{II}}] / [\text{Cu}^{2+}_{\text{I}}] = 0,029 \lg 10 = 0,029.$$

Виды химических источников тока

1. Первичные элементы – после израсходования активных веществ выбрасываются, так как зарядка неэффективна.

Например, марганцево-цинковый элемент Лекланше:



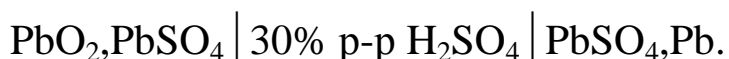
Анодный процесс: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Катодный процесс: $\text{NH}_4^+ + \text{e}^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{HMnO}_2 + \text{NH}_3$.

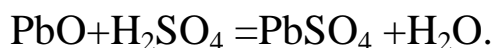
Суммарно: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{HMnO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{ZnCl}_2$.

2. Вторичные (перезаряжаемые) элементы – **аккумуляторы**.

После израсходования активных веществ могут быть опять заряжены от внешнего источника постоянного тока, то есть можно провести обратный процесс (разновидность электролиза). Например, свинцовый аккумулятор:



Разрядка:



Зарядка – через аккумулятор пропускают постоянный ток:

Катод (–) восстановление: $\text{PbSO}_4 + 2\bar{\text{e}} + 2\text{H}^+ = \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Анод (+) окисление: $\text{PbSO}_4 - 2\bar{\text{e}} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2$;

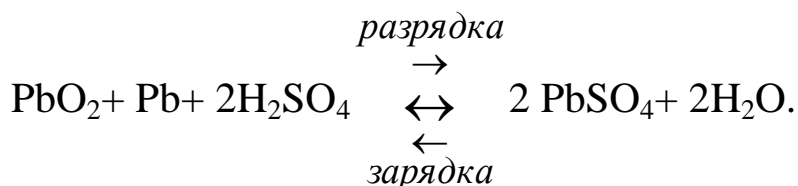
далее $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Работа аккумулятора:

Анод (–) окисление: $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2\bar{\text{e}} + 2\text{H}^+$.

Катод (+) восстановление: $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\bar{\text{e}} + 2\text{H}^+ = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Общее уравнение:

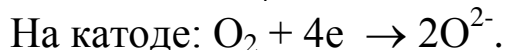
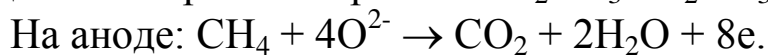


3. Топливные элементы – это химические источники тока (ХИТ), в которые можно непрерывно подавать восстановитель и

окислитель, обычно в виде газов при повышенных температурах. Например,



(или вместо Pt – $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ – полупроводниковый электрод, а вместо твёрдого электролита – расплав $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$).



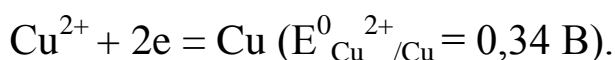
Суммарно: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, что равносильно сжиганию топлива, но с прямой выработкой электроэнергии, без горелок, котлов, турбин и генераторов.

Электролиз

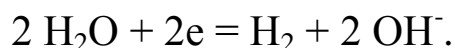
Электролиз (буквально – разложение электричеством) – электрохимический процесс, наблюдаемый при прохождении постоянного электрического тока через электролиты. При электролизе на электродах непрерывно протекают окислительно-восстановительные процессы; на катоде – процесс восстановления, на аноде – окисления. Продукты этих реакций или выделяются на электродах, или вступают во вторичные реакции (взаимодействуют между собой, с молекулами растворителя или с веществом электрода), или накапливаются в растворе у электродов. Это необязательно разложение, может быть и получение более сложных веществ (электросинтез), и перенос вещества с одного электрода на другой (для нанесения покрытий, очистки).

На характер электродных процессов при электролизе большое влияние оказывает состав электролита. В частности, электролиз расплава и раствора одного и того же вещества часто протекает различно из-за конкурирующего влияния частиц растворителя.

Так, при электролизе расплава соли на катоде выделяется соответствующий металл, а при электролизе ее раствора процесс на катоде может протекать по-разному. В нейтральном растворе, если потенциал металла более положителен, чем потенциал воды ($E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$), выделяется металл, например, медь:

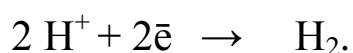


Если потенциал металла более отрицателен, как в случае натрия ($E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ В}$), то выделяется водород:



Если потенциал металла близок к величине -0,41 В (это металлы, расположенные в ряду напряжений между Mn и H₂), то в зависимости от концентрации раствора, его температуры и силы тока возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное их выделение.

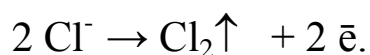
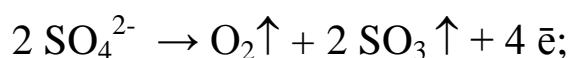
В кислой среде, за счет возрастания потенциала водородной пары, не только становится термодинамически более обусловленным процесс выделения водорода, но и механизм его выделения становится другим:



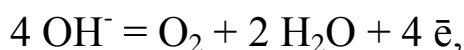
Итак, на катоде в водных растворах термодинамически выгодно восстановление только тех металлов, которые в ряду напряжений стоят после водорода: имеющих $E^\circ > 0$ (если раствор кислый) или $E^\circ > -0,41$ В (в нейтральном растворе). На практике, благодаря перенапряжению водорода, удастся восстановить даже цинк ($E^\circ = -0,76$ В), хотя параллельно выделяется и водород. Но щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий, у которых самые низкие E° , из водного раствора не получают. Вместо них на катоде выделяется H₂.

При рассмотрении анодных процессов необходимо учитывать природу анода. Аноды бывают нерастворимые (уголь, графит, платина) и растворимые (металл, например, Co, Ni, Cu, Zn и т. д.).

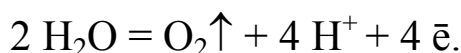
На инертном аноде при электролизе расплавов разряжается анион соли:



При электролизе водных растворов кислородсодержащих и фтороводородной кислот и их солей происходит окисление частиц воды. В щелочной среде гидроксид-ионов:



а в кислой и нейтральной – молекул воды:



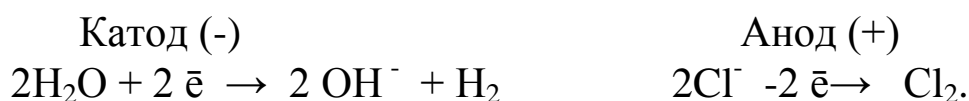
Это объясняется тем, что потенциал окисления H_2O ($E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В}$) значительно ниже, чем анионов указанных веществ. Например, потенциал окисления SO_4^{2-} ($2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e}$) равен 2,01 В.

Напротив, бескислородные анионы (S^{2-} , Br^- и др.) имеют потенциал окисления менее положительный, чем у воды, и поэтому разряжаются на аноде не только при электролизе в расплаве, но и в водном растворе, если раствор достаточно концентрированный. (В разбавленном растворе, например, хлорида натрия, на аноде вместо хлорид-ионов окисляются молекулы воды.)

При применении растворимого анода на нем обычно происходит растворение металла, то есть, переход ионов металла (анода) в раствор. Используя в качестве растворимого анода металл с примесями, можно провести его электролитическую очистку. При этом чистый металл выделяется на катоде, а примеси, освобождающиеся при растворении анода, или остаются в растворе, или оседают на дно ячейки.

Пример 1. Электролиз раствора хлорида натрия

Натрий в электрохимическом ряду стоит до водорода, поэтому у катода будет происходить восстановление воды и накопление гидроксид-ионов. У анода происходит окисление ионов хлора:



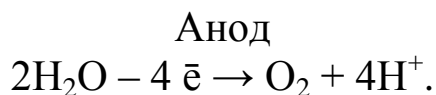
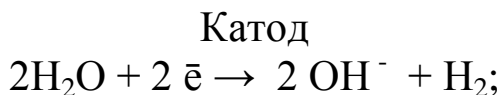
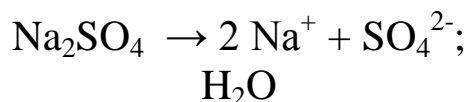
В целом процесс можно выразить уравнением:



Пример 2. Электролиз раствора Na_2SO_4 с нерастворимым анодом

Натрий в ряду напряжений находится левее водорода, поэтому у катода происходит восстановление ионов водорода воды и накопление ионов гидроксида. У анода выделяется кислород за счет электро-

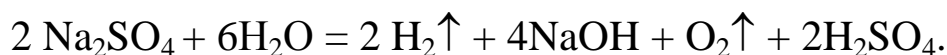
химического окисления воды. Фактически происходит электролиз воды:



У анода образуется раствор кислоты, у катода – раствор щелочи. Если растворы анодного и катодного пространства перемешивать, то вновь образуется сульфат натрия.

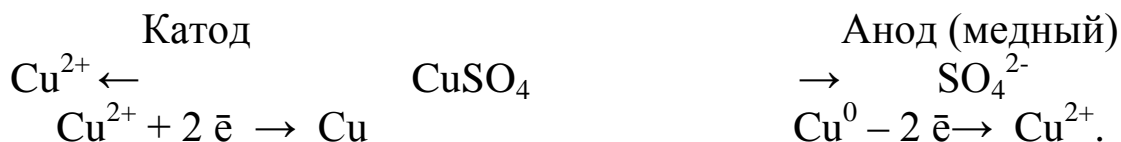
Если же анодное и катодное пространство разделить, можно выделить продукты электролиза.

В целом процесс выражается уравнением:



Пример 3. Электролиз раствора CuSO_4 с медным анодом

Процесс сводится к выделению меди на катоде и постепенному растворению анода. Количество сульфата меди в растворе остается неизменным:

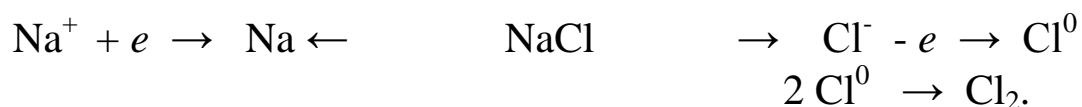


Пример 4. Электролиз расплава хлорида натрия

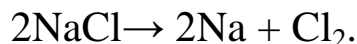
При электролизе расплавов солей сохраняются закономерности электролиза водных растворов. Однако отсутствие воды сказывается на характере реакций. В расплаве хлорида натрия содержатся ионы Na^+ и Cl^- . При пропускании через него электрического тока ионы Na^+ у катода присоединяют электроны – восстанавливаются до атомов, ионы Cl^- у анода отдают электроны и окисляются до атомов хлора, которые затем образуют молекулы хлора:

Катод

Анод

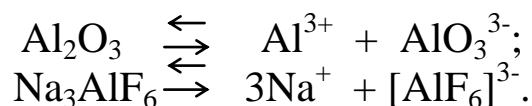


В результате электролиза образуются натрий и хлор:

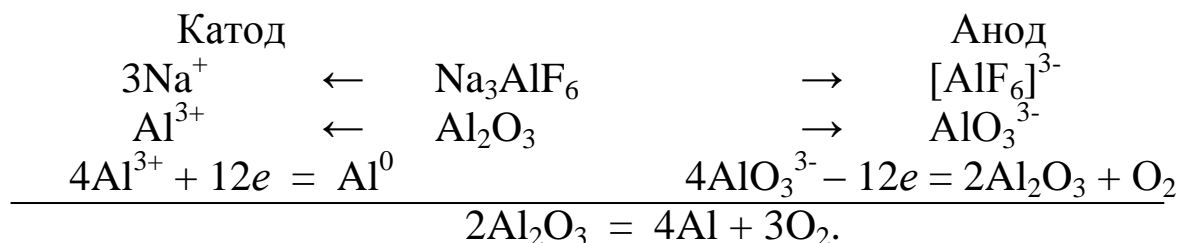


Пример 5. Электролиз расплава смеси оксида алюминия и криолита Na_3AlF_6

В расплаве оксид алюминия Al_2O_3 и криолит Na_3AlF_6 находятся в виде системы:



В ряду напряжений алюминий находится правее натрия (электродный потенциал Al^{3+} больше электродного потенциала Na^+), на катоде восстанавливаются ионы Al^{3+} . Из ионов AlO_3^{3-} и $[\text{AlF}_6]^{3-}$ меньшим электродным потенциалом обладают ионы AlO_3^{3-} , они и окисляются у анода:



Выделяющийся кислород окисляет угольный анод, при этом он выгорает и образуются оксиды углерода (II) и (IV).

Законы электролиза

Протекание первичных катодных и анодных процессов при электролизе подчиняется законам, установленным английским ученым М. Фарадеем (1834).

I. Масса вещества m , выделяемая на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:

$$m = k \cdot Q, \text{ но } Q = J \cdot \tau,$$

где J – сила тока, А; τ – время пропускания тока, с; k – электрохимический эквивалент, равный количеству вещества (кг), выделяемого при прохождении 1 кулона (Кл) или 1 ампер-секунды (А с) электричества:

$$m = k \cdot J \cdot \tau.$$

II. Массы различных веществ, выделяемые одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам (\mathcal{E}):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}.$$

Для выделения 1 кмоль вещества требуется пропустить через электролит одно и то же количество электричества. Его обозначают буквой F и называют числом Фарадея. $F = 9,65 \cdot 10^7$ Кл. Для 1 моль $= 9,65 \cdot 10^4$ Кл. Из пропорции

$$\frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{k}{1}$$

можно определить величину электрохимического эквивалента:

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}.$$

Химический эквивалент \mathcal{E} определяют по формуле:

$$\mathcal{E} = M/n,$$

где M – молярная масса, n – изменение заряда иона во время электролиза. Тогда

$$k = \left(\frac{M}{n} \right) \cdot \left(\frac{1}{F} \right).$$

Эта формула является математическим выражением второго закона Фарадея:

Электрохимические эквиваленты различных веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Объединенный закон Фарадея

Масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна силе тока на электродах:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot J \tau,$$

где M – молярная масса вещества, г; n – изменение заряда иона во время электролиза; F – число Фарадея; J – сила тока, А; τ – время пропускания тока.

При проведении электролиза всегда некоторая часть электрической энергии затрачивается на побочные процессы. Важной характеристикой работы установки для проведения электролиза является выход по току ($\eta\%$):

$$\eta\% = \frac{m_{np}}{m_{теор}} \cdot 100\%,$$

где m_{np} – масса фактически выделенного вещества на электроде при электролизе; $m_{теор}$ – масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея.

Для вычисления выхода по току можно пользоваться и другой формулой:

$$\eta\% = \frac{Q_{теор}}{Q_{np}} \cdot 100\%,$$

где $Q_{теор}$ – количество электричества, необходимое, по закону Фарадея, для выделения данного количества вещества; Q_{np} – количество электричества, практически затраченное на выделение того же количества вещества.

На процесс электролиза существенно влияет плотность тока, то есть величина тока, приходящаяся на единицу рабочей поверхности электрода. Обычно плотность тока i выражают в А/см² или А/дм²:

$$i = \frac{J}{S},$$

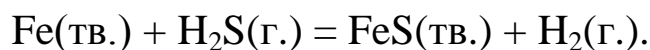
где S – площадь поверхности электрода.

Исходя из этих законов, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Коррозия металлов

Коррозия – разрушение материалов (металлов, пластмасс, керамики) под влиянием окружающей среды. Мы будем рассматривать только коррозию металлов. По механизму различают электрохимическую и химическую коррозию. Химическая коррозия протекает без участия электролитов при непосредственном контакте металла с окислителем. Примером ее является высокотемпературная газовая коррозия:



Электрохимическая коррозия протекает там, где, кроме металла и окислителя, есть электролит и где есть в контакте друг с другом участки с разными электродными потенциалами (а они есть почти везде). Тогда восстановление и окисление разделены в пространстве и не мешают друг другу, коррозия ускоряется. По сути дела получается гальванический элемент.

Применительно к коррозии сплавов в обычных условиях, электролитами могут быть природные воды, содержащие растворенные соли, технологические среды, пищу.

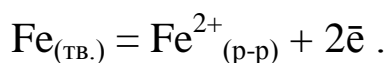
Общие закономерности коррозии металлов

1. Если потенциал металла положительнее кислородного электрода, то коррозия металла невозможна.

2. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и не возможна с выделением водорода (Cu).

3. Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то коррозия возможна, как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода.

Рассмотрим типичный пример электрохимической коррозии железа в контакте с другим металлом. На границе железа с электролитом устанавливается равновесие:



Электроны, заряжающие поверхность, не дают далеко уйти ионам, а слой ионов не дает подхода окислителю (растворенным молекулам кислорода). Коррозия медленная. Если же есть контакт с металлом, имеющим более высокий потенциал, например, с оловом (поцарапанное луженое железо с консервной банки), то электроны переходят с железа на олово и тем смещают равновесие вправо, катионы уходят в раствор, а на поверхности олова восстанавливается окислитель (например, кислород). В результате железо в контакте с оловом корродирует быстрее, чем без контакта с оловом:

Анод (-) Fe | Fe(OH)₂, H₂O | O₂, H₂O (Sn) (+) Катод

Анодный процесс: Fe = Fe²⁺ + 2 ē.

Катод процесс: O₂ + 4 ē + 2H₂O = 4OH⁻.

Вторичный процесс: Fe²⁺ + 2OH⁻ = Fe(OH)₂.

Если железо находится в контакте с металлом, имеющим более низкий потенциал (например, с цинком), то все наоборот: второй металл корродирует, а на железо перетекают электроны, что затрудняет отрыв его ионов, т. е. окисление железа тормозится. Поэтому цинковое покрытие защищает сталь, даже если оно поцарапано, а оловянное – только если оно не повреждено:

Анод (-) $\text{Zn} \mid \text{Zn(OH)}_2, \text{H}_2\text{O} \mid \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} (\text{Fe})$ (+) Катод;

Анодный процесс: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e}$;

Катод процесс: $\text{O}_2 + 4 \bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$;

Вторичный процесс: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn(OH)}_2$.

Методы борьбы с коррозией

1. Покрытия (окраска, лакировка, хромирование, лужение), исключающие контакт изделия со средой. Защищают, пока не повреждены.

2. Использование коррозионно-стойких материалов (нержавеющей стали, алюминия).

3. Добавка ингибиторов, замедляющих скорость процессов, в коррозионную среду.

4. Исключение электролита или окислителя из среды: если воздух, то сухой; если вода, то без растворенного кислорода; например, система отопления прослужит дольше, если на лето не сливать воду, то есть не запускать в мокрые трубы воздух; когда растворенный в воде кислород израсходуется, коррозия прекратится.

5. Три варианта электрохимической защиты:

1) **протекторная** («протектор» – «защитник»): к защищаемому предмету (например, стальная труба) присоединяют более активный металл (например, цинк) – образуется гальваническая пара, в которой корродирует протектор, подавая на защищаемый металл отрицательный потенциал, тормозящий его коррозию;

2) **катодная** – на защищаемый металл подается отрицательный потенциал от внешнего источника питания, а жертвенным анодом служит ненужный кусок того же металла, он и корродирует;

3) **анодная** защита – некоторые металлы при анодной поляризации покрываются прочным защитным слоем оксида, после чего более устойчивы к коррозии.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Какой процесс называется окислением?
3. Какой процесс называется восстановлением?
4. Какие вещества могут быть только восстановителями?
5. Какие вещества могут быть только окислителями?
6. Какие вещества могут быть и окислителями, и восстановителями?
7. Как классифицируют окислительно-восстановительные реакции?
8. Дайте определение понятию «электродный потенциал».
9. Что является критерием протекания окислительно-восстановительных реакций?
10. Какую систему называют гальваническим элементом?
11. Какие химические свойства металлов характеризуют ряд стандартных электродных потенциалов?
12. Какие факторы влияют на значение электродного потенциала?
13. Какое уравнение отражает влияние температуры и концентрации?
14. Какие виды химических источников тока вам известны?
15. Какой процесс называется электролизом?
16. Сформулируйте законы Фарадея для электролиза.
17. Коррозия металлов. В чем различие химической и электрохимической коррозии?
18. Каковы основные методы борьбы с коррозией?