

Раздел 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). *Химические реакции*, осуществляющиеся за счет полного или частичного перехода *валентных электронов* от одних *атомных* или *молекулярных частиц* к другим, в результате которых изменяются *степени окисления* элементов. Например:



В первой реакции изменяются степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, во второй — нет, поэтому только первая из приведенных реакций относится к ОВР.

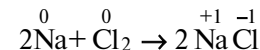
Во многих учебных и учебно-методических изданиях численное значение степени окисления ставят не только над знаком символа химического элемента, но и наверху справа,

Например: $\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$ и H_2S^{-2} .

Процесс отдачи электронов, в результате которого степень окисления повышается, называется *реакцией* или *процессом окисления* $\left(\overset{0}{\text{Ca}} - 2\bar{\text{e}} = \overset{+2}{\text{Ca}} \right)$, а процесс *присоединения электронов*, в результате которого степень окисления элемента уменьшается, называется *реакцией* или *процессом восстановления* $\left(\overset{0}{\text{O}_2} + 4\bar{\text{e}} = 2\overset{-2}{\text{O}} \right)$.

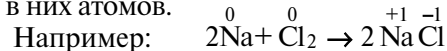
В ОВР участвуют окислители и восстановители.

Окислители. *Вещества, атомные или молекулярные частицы, присоединяющие электроны в ходе окислительно-восстановительных реакций и понижающие при этом степень окисления входящих в них атомов.* Например:



В этой реакции **окислителем** является **хлор**, степень окисления которого понизилась (уменьшилась) от нуля до -1. Типичными **окислителями** являются атомы и молекулы неметаллов, катионы металлов, катион водорода, элементы в высшей степени окисления. Например: $\overset{+6}{\text{S}}$ в серной кислоте, $\overset{+7}{\text{Mn}}$ в перманганате калия.

Восстановители. *Вещества, атомные или молекулярные частицы, отдающие электроны в ходе окислительно-восстановительных реакций и повышающие при этом степень окисления входящих в них атомов.*



В этой реакции восстановителем является натрий, степень окисления которого повысилась (увеличилась) от нуля до +1. Типичными восстановителями являются металлы, а также элементы в низшей степени окисления. Например: $\overset{-2}{\text{S}}$ в сульфиде натрия, $\overset{-3}{\text{N}}$ в аммиаке, $\overset{-1}{\text{Cl}}$ в хлоридах.

В результате ОВР восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается. ОВР— единый взаимосвязанный процесс. Не может быть окисления без восстановления и наоборот. *Число электронов, участвующих в процессах восстановления и окисления, должно быть одним и тем же.* Это условие составляет основу нахождения стехиометрических коэффициентов в уравнении ОВР.

Следует также помнить, что в *окислительно-восстановительных реакциях степень окисления* окислителя и восстановителя обязательно изменяется, тогда как валентность составляющих их атомов может и не изменяться, например:



В этой реакции валентность водорода и хлора до и после реакции равна 1, тогда как степень окисления водорода изменилась от 0 до +1, а хлора— от 0 до -1.

Типы окислительно-восстановительных реакций. Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции самоокисления—самовосстановления (диспропорционирования).

Классификация окислительно-восстановительных реакций основана на функциях, выполняемых окислителем и восстановителем, а также на принадлежности окислителя и восстановителя к разным или одинаковым соединениям.

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления. Реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов *в молекулах разных веществ*, т.е. окислитель и восстановитель принадлежат разным молекулам (веществам).

Окислительно-восстановительные реакции		
1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления	2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления	3. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)
$\overset{0}{\text{H}_2} + \overset{0}{\text{Cl}_2} \rightarrow 2\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$ $\overset{0}{\text{Ca}} + \overset{0}{\text{S}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-2}{\text{S}}$	$2\overset{+5}{\text{K}}\overset{-2}{\text{ClO}_3} \rightarrow 2\overset{-1}{\text{K}}\overset{0}{\text{Cl}} + 3\overset{0}{\text{O}_2} \uparrow$ $\overset{+2}{2\text{Hg}}\overset{-2}{\text{O}} \rightarrow 2\overset{0}{\text{Hg}} + \overset{0}{\text{O}_2}$	$\overset{0}{\text{Cl}_2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \overset{-1}{\text{H}}\overset{+1}{\text{Cl}} + \overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{ClO}}$ $\overset{+5}{4\text{K}}\overset{-2}{\text{ClO}_3} \rightarrow \overset{-1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Cl}} + 3\overset{+6}{\text{K}}\overset{-2}{\text{ClO}_4}$

Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

Реакции, которые идут с изменением степени окисления *разных атомов в одной молекуле*, т.е. окислитель и восстановитель входят в состав одной молекулы. При этом атом с более высокой степенью окисления является окислителем и окисляет атом другого элемента с меньшей степенью окисления.

Реакции самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования). Реакции, которые идут с изменением степени окисления *одинаковых атомов в молекуле одного и того же вещества*, т.е. функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же элемент. Эти реакции возможны для веществ, которые содержат атомы с промежуточной степенью окисления.

Сильные окислители. Вещества-окислители, выступающие в ОВР только (или, как правило) в качестве окислителей. Наиболее сильными окислителями из простых веществ являются галогены, озон, кислород. Например, самым сильным окислителем является фтор. К сильным окислителям — сложным веществам— относятся вещества, содержащие атомы элементов в высших степенях окисления: $\overset{+5}{\text{N}}$, $\overset{+6}{\text{S}}$, $\overset{+7}{\text{Mn}}$, $\overset{+6}{\text{Cr}}$ и др.

Сильные восстановители. Вещества-восстановители, выступающие в ОВР только в качестве восстановителей. Наиболее сильными восстановителями из простых веществ являются щелочные и щелочноземельные металлы, стоящие в начале ряда активности металлов, некоторые неметаллы. К сильным восстановителям— сложным веществам— относят вещества, содержащие многие элементы (металлы и неметаллы) в *низшей*

степени окисления: $\overset{-2}{S}$, $\overset{-}{Br}$, $\overset{-}{I}$, $\overset{+2}{Fe}$, $\overset{+2}{Cr}$ и др.

Количественной характеристикой активности (силы) восстановителя и окислителя является **стандартный окислительно-восстановительный потенциал**. Стандартные значения таких потенциалов можно найти в специальных таблицах.

Окислительные свойства тем сильнее, а восстановительные тем слабее, чем больше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала, и наоборот.

Восстановительные свойства тем сильнее, а окислительные тем слабее, чем меньше алгебраическая величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

7.2. Электрохимические процессы

Двойной электрический слой. Тонкий слой между пространственно разделенными электрическими зарядами противоположного знака, образующийся на границе двух фаз за счет процесса обмена между металлом и раствором электролита:



Количественной характеристикой такого процесса обмена служит электродный потенциал. В учебной и учебно-методической литературе электродный потенциал обозначают E или ϕ . Пример образования двойного электрического слоя на границе металл-электролит показан на рис. 48 для случая, когда металл заряжается отрицательно (а) и положительно (б). Двойной электрический слой состоит из адсорбционной (l_1) и диффузной (l_2) частей. Изменение потенциала в двойном электрическом слое также складывается из двух составляющих: ϕ_1 и ϕ_2 .

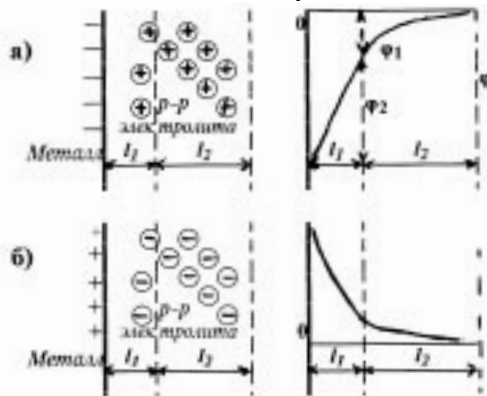
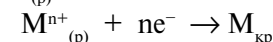


Рис. 48. Схема образования двойного электрического слоя на границе металл-электролит

Электродный потенциал E . Разность потенциалов на границе раздела металл $[M_{(кр)}]$ — раствор, содержащий ионы одноименного металла $[M^{n+}_{(р)}]$.



Связь между свободной энергией Гиббса и электродным потенциалом выражается уравнением:

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

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса, F — число Фарадея, n — число передаваемых в элементарном процессе электронов (число электронов, приходящихся на одну частицу), ΔE — ЭДС (электродвижущая сила) окислительно-восстановительного процесса.

Стандартный электродный потенциал, нормальный электродный потенциал, стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Потенциал электрода в *стандартных условиях*, когда активности всех ионов, определяющих процесс, равны единице. Значения **стандартного электродного потенциала** определяются относительно *нормального водородного электрода*, потенциал которого принят равным нулю.

Нормальный водородный электрод. Водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю. Он представляет собой сосуд с одномолярным раствором H_2SO_4 (вернее, с активностью равной единице), через который непрерывно пропускается водород при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 ат) и температуре 298K. В раствор кислоты опущена платиновая пластинка (рис. 49).

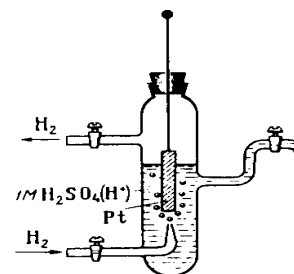


Рис.49. Нормальный водородный электрод

Платиновая пластинка способна адсорбировать на своей поверхности водород. В растворе, содержащем катионы H^+ и на поверхности насыщенной водородом пластинки устанавливается равновесие:



Схематично водородный электрод записывается в виде $(1/2 \text{H}_2(\text{P t}) | \text{H}^+)$, где вертикальная линия обозначает поверхность раздела фаз.

Окислительно-восстановительный потенциал. Потенциал электрода в условиях, отличных от стандартных, определяется уравнением Нернста. Понятие окислительно-восстановительный потенциал чаще всего используется для характеристики веществ, которые требуют использования *инертного электрода*.

Электрохимический ряд напряжений металлов, ряд активности металлов.

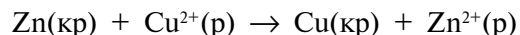
Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Ag Hg Pt Au

Активность металлов уменьшается

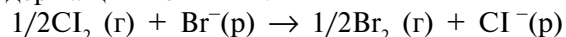
Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем, расположенные по убывающей величине положительного потенциала и возрастающей величине отрицательного потенциала см. в прил. 5.

Такому расположению стандартных потенциалов отвечает падение окислительной и рост восстановительной активности. По величинам окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о направлении окислительно-восстановительных процессов.

Чем ниже значение E^0 , тем более сильным восстановителем является металл, и тем более слабым окислителем является соответствующий гидратированный ион. И наоборот, чем выше значение E^0 , тем более слабым восстановителем является металл, и тем более сильным окислителем будет соответствующий гидратированный ион. Например, в соответствии со значениями E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 в цинк более сильный восстановитель, чем медь E^0 (Cu^{2+}/Cu) = +0,34 в и следовательно, Zn будет вытеснять Cu из раствора ее соли Cu^{2+} :



Хлор ($E^0 = +1,36$ в) более сильный окислитель, чем бром ($E^0 = +1,07$ в) и, следовательно, будет вытеснять бром из растворов, содержащих ионы Br^- :



Уравнение Нернста. Уравнение, определяющее зависимость электродного потенциала любой окислительно-восстановительной

системы, находящейся в нестандартных условиях, от концентраций окисленной и восстановленной форм вещества и температуры:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y} \quad \text{или} \quad E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y}$$

где E — электродный потенциал, E^0 — стандартный электродный потенциал процесса при концентрации 1 М, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, К; n — число передаваемых в элементарном процессе электронов, F — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль, $c_{\text{окисл}}^x$, $c_{\text{восст}}^y$ — концентрации окисленной и восстановленной форм (при больших концентрациях— активности), x, y — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Для стандартных условий (298К) после подстановки значений постоянных величин ($R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y}$$

Для водородного электрода уравнение Нернста имеет вид:

$$E = 0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c[\text{H}^+]}{c[\text{H}_2]} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}$$

7.3. Химические источники тока

Химические источники тока. Устройства, в которых химическая энергия *окислительно-восстановительных реакций* непосредственно преобразуется в электрическую энергию. Действие химических источников тока основано на пространственном разделении окислительных и восстановительных реакций, происходящих на электродах. Примером химических источников тока являются *гальванические элементы*.

Гальванический элемент. Химический источник электрического тока, работающий за счет прямого превращения химической энергии в электрическую. На электродах гальванического элемента протекают *окислительно-восстановительные реакции*, причем процесс окисления пространственно разделен от процесса восстановления. Схема гальванического элемента представлена на рис. 50, где цинковый и медный электроды находятся в растворе своих сульфатов.

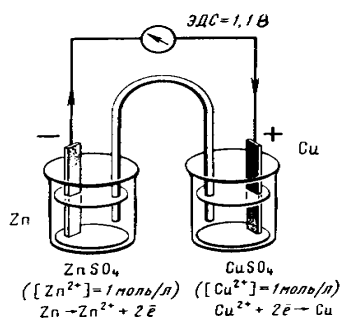


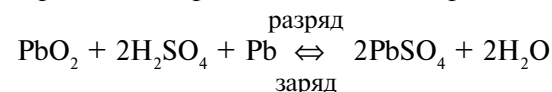
Рис. 50. Схема гальванического элемента

На электроде из более активного металла (Zn) протекает процесс окисления, на медном электроде — процесс восстановления. Условно этот гальванический элемент можно записать в виде — $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ + или $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. Двойная черта обозначает электролитический контакт между электродами, который препятствуя смешению электролитов, одновременно обеспечивает возможность протекания электрического тока во внутренней цепи гальванического элемента. При замыкании внешней электрической цепи, получаемым соединением электродов, электроны от цинкового электрода переходят к медному электроду. Это приводит к нарушению первоначальных равновесий, в результате чего будут протекать процессы окисления на цинковом и процессы восстановления на медном электродах, обеспечивая поддержание их потенциалов. Такое самопроизвольное протекание окислительно-восстановительного процесса и обуславливает работу гальванического элемента.

Аккумуляторы. Химические источники тока многократного применения, работа которых основана на обратимых окислительно-восстановительных реакциях.

Одна из реакций, осуществляемая за счет внешнего источника постоянного тока, обеспечивает превращение электрической энергии в химическую (энергию химической реакции) и накопление последней. Этот процесс называется “зарядка” аккумулятора. Обратная реакция обеспечивает протекание электрического тока во внешней цепи за счет превращения накопленной химической энергии в электрическую. Данный процесс называется “разрядка” аккумулятора. После разрядки работоспособность аккумулятора

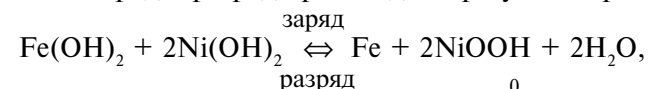
восстанавливается вновь за счет процесса зарядки. На практике широкое применение получили кислотные и щелочные аккумуляторы. Например, для кислотных свинцовых аккумуляторов общее уравнение, отражающее протекающие в них процессы, имеет вид:



Кислотные аккумуляторы. Аккумуляторы, в которых в качестве электролита используются растворы кислоты. В широко применяемых свинцовых аккумуляторах электролитом служит серная кислота ($\omega = 30-40\%$) с плотностью $1,20 \div 1,30 \text{ г/см}^3$. Электродвижущая сила кислотных аккумуляторов зависит от концентрации кислоты. На практике концентрацию кислоты определяют по ее плотности: чем ниже плотность, тем меньше концентрация и работоспособность кислотных аккумуляторов. Состав используемой кислоты указывается в электрохимической схеме кислотных аккумуляторов. Например, схема для свинцового аккумулятора имеет вид:



Щелочные аккумуляторы. Аккумуляторы, в которых электролитом является раствор щелочи. Например, щелочной железно-никелевый аккумулятор. Схема аккумулятора имеет вид: $\text{Fe} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$. Электролитом является концентрированный раствор KOH. Заряд и разряд происходят в результате реакций:



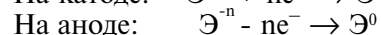
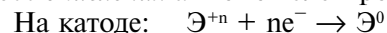
что соответствует восстановлению Fe(II) до Fe⁰ и окислению Ni(II) до Ni(III) при заряде и обратным процессам при разряде.

Преимущество щелочных аккумуляторов по сравнению со свинцовым кислотным аккумулятором в том, что они имеют больший срок службы.

7.4. Электролиз

Электролиз. Совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплавы и растворы электролитов, а также твердые электролиты. Отрицательно заряженный электрод называется катодом (К⁻), положительный — анодом (А⁺). На катоде происходит процесс восстановления катионов электролита, на

аноде — процесс *окисления* анионов электролита.



На рис. 51 показана схема электролиза расплава NaCl.

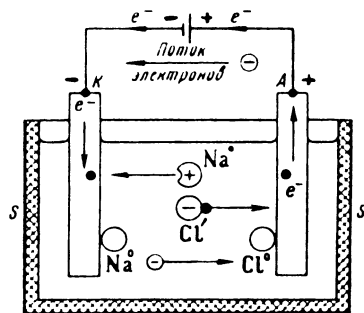
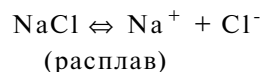
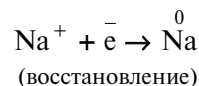


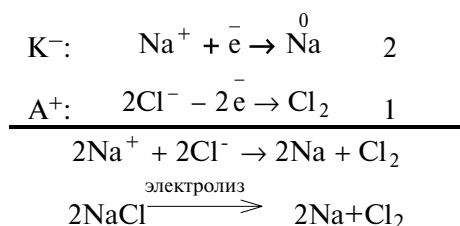
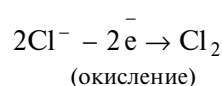
Рис. 51. Схема электролиза



Na⁺: катод



анод: Cl⁻

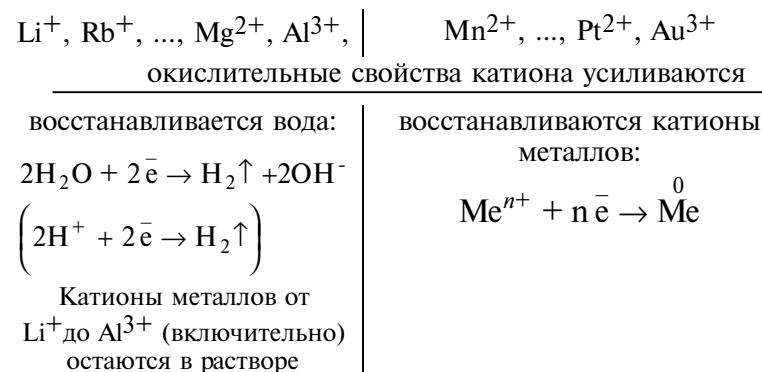


Характер процессов на электродах зависит от многих факторов. *Характер процесса на катоде* зависит от катиона. Чтобы составить схему электролиза *раствора электролита*, надо вспомнить *главные правила для катода*:

1) если металл находится в ряду напряжений от Li до Al (включительно), то он *не выделяется на катоде*, происходит восстановление молекул H₂O;

2) чем *правее* в ряду напряжений металлов находится металл, тем *легче* идет его восстановление на катоде:

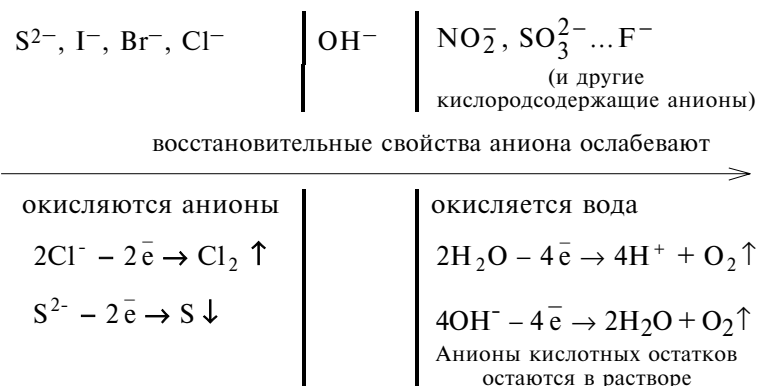
Ряд катионов



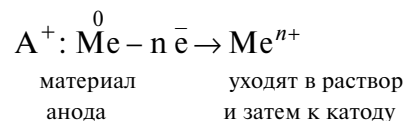
Характер процесса на аноде зависит от материала *анода* и от *аниона*.

Нерастворимый анод — С (уголь, графит, Pt, Au). На нерастворимом аноде легко окисляются анионы бескислородных кислот. В случае анионов кислородсодержащих кислот и фторид-иона F⁻, на аноде окисляются молекулы воды.

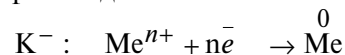
Ряд анионов (окисляются на нерастворимом аноде)



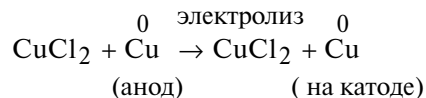
Растворимый анод при электролизе окисляется, и в результате этого он растворяется:



На катоде происходит восстановление этого же металла:



Например, при электролизе раствора CuCl_2 на медных электродах:



Медь анода растворяется, а затем в виде катиона Cu^{2+} подходит к катоду и снова выделяется на катоде в виде простого вещества. При этом количество ионов металла Cu^{2+} в растворе не изменяется. Масса меди на аноде уменьшается, а на катоде увеличивается. Такой процесс используется в технике для электролитической очистки металла и называется **электролитическим рафинированием металла**.

Законы Фарадея (законы электролиза). Законы, количественно описывающие процессы протекающие на электродах при электролизе.

Первый закон. *Масса веществ, выделившихся на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, прямо пропорциональна силе тока (I) (в амперах) и времени электролиза (t) (в секундах) и зависит от природы вещества:*

$$m = kIt = kq,$$

где k — константа, q — количество электричества.

Второй закон. При прохождении одинакового количества электричества через различные электролиты массы выделившихся на электродах веществ прямо пропорциональны их эквивалентным массам (Θ). Данный закон позволил связать константу k с эквивалентной массой вещества. Оба закона Фарадея можно выразить формулой:

$$m = \frac{\Theta}{F} It$$

где F — число Фарадея. Для обычных расчетов $F = 96500$ Кл/моль.