

Школа имени А.Н. Колмогорова

Ю.М. Корнев, Н.И. Морозова

**Общая и
неорганическая химия**

Часть V

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



МОСКВА – 2011

УДК 373:54
ББК 24.1я729
К66

Рецензент: к.х.н. *Батаева Е.В.*

Коренев Ю.М., Морозова Н.И.

К66 **Общая и неорганическая химия:** Часть V: Окислительно-восстановительные реакции: Курс лекций. – М.: МАКС Пресс, 2011. – 76 с.
ISBN 978-5-317-03725-3

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, и читаемого учащимся химико-биологического отделения Школы имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Пособие знакомит школьников специализированных химических классов с окислительно-восстановительными процессами. Каждая глава содержит разбор задач по изложенному минимуму и комплект для самостоятельного решения.

Мелким шрифтом в пособии выделен дополнительный материал.

УДК 373:54
ББК 24.1я729

Учебное пособие

КОРЕНЕВ Юрий Михайлович
МОРОЗОВА Наталья Игоревна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть V

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Художественный и технический редактор
Н.И. Морозова

Напечатано с готового оригинал-макета
Подписано в печать 14.06.2011 г.
Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л. 4,75. Тираж 200 экз. Заказ 254.

Издательство ООО "МАКС Пресс"
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 627 к.
Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

ISBN 978-5-317-03725-3

© Ю.М. Коренев, Н.И. Морозова, 2011
© Н.И. Морозова, оформление, 2011

Окислительно-восстановительные реакции

1.1. Место окислительно-восстановительных реакций в классификации химических реакций

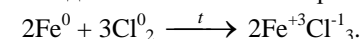
Химические реакции можно классифицировать по числу и составу участвующих веществ: например, выделяют реакции соединения, разложения, замещения и обмена. Кроме того, реакции могут протекать как без изменения степени окисления, так и с изменением степени окисления реагирующих веществ. Последние относятся к окислительно-восстановительным реакциям.

Окислительно-восстановительными являются такие процессы, в которых атомы, входящие в состав реагирующих веществ, изменяют свои степени окисления.

1. Реакции соединения.

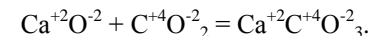
Реакции соединения – это химические реакции, в которых из нескольких веществ образуется одно вещество.

А) Рассмотрим взаимодействие железа с хлором при нагревании:



Эта реакция относится к окислительно-восстановительным, так как атом железа в нулевой степени окисления изменяет степень окисления до +3, а хлор в нулевой степени окисления – до -1.

Б) Рассмотрим взаимодействие оксида кальция с оксидом углерода (IV):

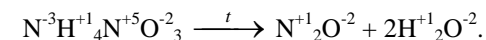


Данная реакция протекает без изменения степеней окисления атомов, поэтому не является окислительно-восстановительной.

2. Реакции разложения.

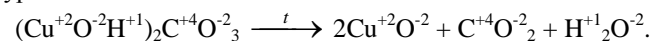
Реакции разложения – это химические реакции, в которых из одного вещества образуются несколько веществ.

А) Термическое разложение нитрата аммония можно описать уравнением:



Атом азота в ионе аммония имеет степень окисления -3 , а в нитрат-ионе $+5$. Они изменяют свои степени окисления до $+1$, следовательно, мы имеем пример окислительно-восстановительной реакции.

Б) Термическое разложение основного карбоната меди (малахита) выражается уравнением:

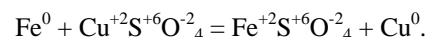


В результате разложения малахита образуются продукты, атомы в которых имеют те же степени окисления, что и в исходном веществе.

3. Реакции замещения.

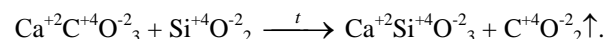
Реакции замещения – это химические реакции, в которых атом или группа атомов становится на место другого атома или группы атомов в сложном веществе.

А) Рассмотрим процесс взаимодействия железной пластины с раствором сульфата меди:



Эта реакция относится к окислительно-восстановительным, т.к. нейтральный атом железа превращается в ион Fe^{2+} , а ион Cu^{2+} – в нейтральный атом.

Б) В процессе производства стекла сплавляют карбонат кальция с диоксидом кремния:



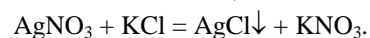
Эта реакция протекает без изменения степеней окисления.

4. Реакции обмена.

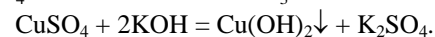
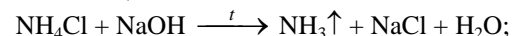
Реакции обмена – реакции, в которых сложные вещества меняются составными частями – атомами или группами атомов.

Рассмотрим реакции обмена, протекающие в растворах между сложными веществами, такими как:

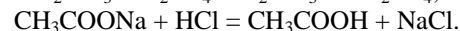
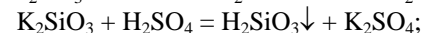
А) Соль + соль (с выпадением осадка):



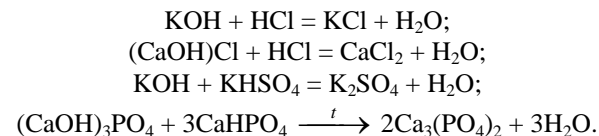
Б) Соль + основание (с выделением газа или выпадением осадка):



В) Соль + кислота (с выделением газа, выпадением осадка или образованием более слабой кислоты):

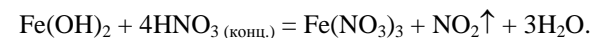


Г) Основание + кислота (а также основная соль + кислота, основание + кислая соль, основная соль + кислая соль) – реакция нейтрализации:

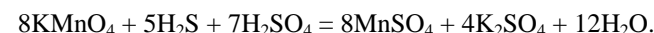


Все эти реакции не относятся к окислительно-восстановительным реакциям, так как не происходит изменение степеней окисления атомов.

Существуют ли окислительно-восстановительные реакции обмена? Рассмотрим процесс:



Это реакция между сложными веществами с образованием новых сложных веществ, в которой меняются степени окисления: атом железа повышает степень окисления от +2 до +3, а атом азота – понижает от +5 до +4. Несомненно, что это окислительно-восстановительная реакция. Но является ли она реакцией обмена? Нет, т.к. она не сводится к обмену двух сложных веществ атомами или группами атомов. Существует множество окислительно-восстановительных реакций между сложными веществами, которые нельзя строго отнести ни к одному выделяемому в школьной программе классу реакций. Например:



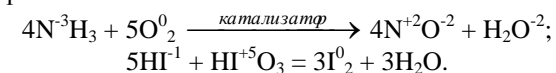
Приведенные выше примеры свидетельствуют о том, что окислительно-восстановительные реакции составляют большую часть химических процессов.

1.1.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций

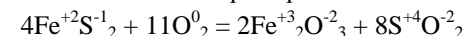
1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.
Большинство привычных нам реакций именно такие.

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления – это реакции, в которых окислитель входит в состав одного вещества, а восстановитель – в состав другого вещества.

Например:



В некоторых реакциях степень окисления увеличивается (или уменьшается) у нескольких элементов. Например:

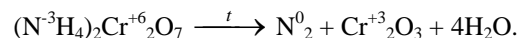


В этом процессе увеличиваются степени окисления как атомов железа, так и атомов серы. Уменьшается степень окисления атомов кислорода.

2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

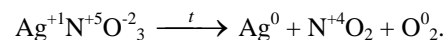
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными атомами, но входят в состав одного вещества.

Например:



В этой реакции азот в степени окисления -3 является восстановителем, а хром в степени окисления +6 – окислителем.

Во внутримолекулярных реакциях окисления-восстановления также может быть несколько окислителей или несколько восстановителей, например:

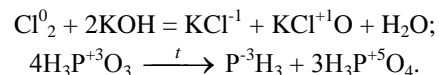


В этой реакции 2 элемента – серебро и азот – понижают свою степень окисления, т.е. являются окислителями. Восстановитель – кислород в степени окисления -2.

3. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления).

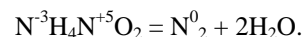
Реакции диспропорционирования – это реакции, в которых окислителем и восстановителем является элемент в промежуточной степени окисления, атомы которого входят в состав одного вещества.

Например:



Здесь часть атомов хлора, принимая электроны, переходит в Cl^{-1} , а другая часть атомов хлора, отдавая электроны, переходит в Cl^{+1} . Т.е. хлор и окисляется, и восстанавливается. То же самое можно сказать о фосфоре во второй реакции: атомы фосфора в степени окисления +3 принимают по 6 электронов, переходя в P^{-3} , а другие атомы P^{+3} отдают по 2 электрона, переходя в P^{+5} .

По аналогии с диспропорционированием выделяют реакции сопропорционирования – «диспропорционирование наоборот». Примером такой реакции может являться взаимодействие NH и HNO_3 , приведенное в пункте 1, или разложение нитрита аммония:



Отсюда видно, что реакции сопропорционирования могут быть как межмолекулярными, так и внутримолекулярными.

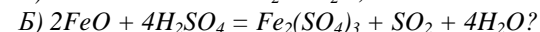
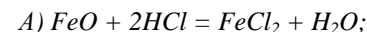
Реакции сопропорционирования – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, а в продукте реакции атомы этого элемента приобретают промежуточную степень окисления.

После изучения раздела 1.1 Вы должны...

- уметь относить химические реакции к тому или иному классу;
- приводить примеры реакций разных классов;
- уметь отличать окислительно-восстановительные реакции от остальных.

Задачи с разбором

1. Являются ли окислительно-восстановительными реакции:



Чтобы решить этот вопрос, необходимо установить, изменяются ли данных реакциях степени окисления у каких-либо элементов.

А) $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+2}$; $O^{-2} \rightarrow O^{-2}$; $H^{+1} \rightarrow H^{+1}$; $Cl^{-1} \rightarrow Cl^{-1}$. Степени окисления не изменяются, реакция не является окислительно-восстановительной.

Б) $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$; $O^{-2} \rightarrow O^{-2}$; $H^{+1} \rightarrow H^{+1}$; $S^{+6} \rightarrow S^{+4}$. Изменяются степени окисления железа и серы, значит, реакция окислительно-восстановительная.

Собственно, этот вывод можно было сделать сразу после первого шага, показавшего изменение степени окисления железа: $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$.

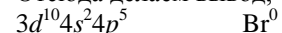
Ответ: А) не является; Б) является окислительно-восстановительной.

2. (Химфак МГУ, 2000). В некоторой окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: $3d^6 \rightarrow 3d^5$ и $3d^{10}4s^24p^5 \rightarrow 3d^{10}4s^24p^6$. Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

Найдем атомы или ионы с перечисленными электронными конфигурациями:



Отсюда делаем вывод, что первый переход $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$.



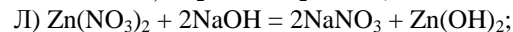
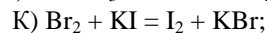
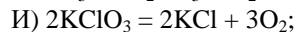
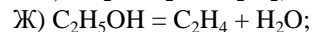
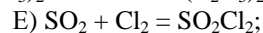
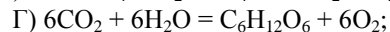
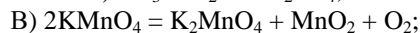
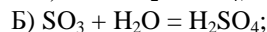
Отсюда однозначно следует второй переход $Br_2 \rightarrow Br^-$.

Чтобы записать реакцию целиком, придется добавить к ионам железа анионы, а к бромид-ионам – катионы. Например:

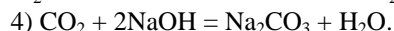
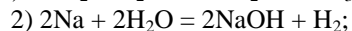
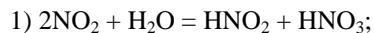


Задачи для самостоятельного решения

1. Какие уравнения описывают окислительно-восстановительные реакции? Найдите среди них реакции внутримолекулярного окисления-восстановления и реакции диспропорционирования.



2. Какое из уравнений описывает не окислительно-восстановительную реакцию?



3. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два или более элементов а) повышают, б) понижают свою степень окисления.

4*. Являются ли окислительно-восстановительными реакциями переходы между аллотропными модификациями?

5*. Являются ли окислительно-восстановительными реакциями реакции изомеризации?

6*. (Химфак МГУ, 2000). В некоторой окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: А) $3d^5 \rightarrow 3d^6$ и $3d^{10}4s^1 \rightarrow 3d^9$; Б) $3d^5 \rightarrow 3d^6$ и $3s^23p^6 \rightarrow 3s^23p^4$; В) $3d^4 \rightarrow 3d^3$ и $3s^23p^5 \rightarrow 3s^23p^6$. Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

1.2. Степень окисления

В молекулах соединений и тем более в ионных кристаллах электронная плотность распределена неравномерно, поскольку атомы обладают разной электроотрицательностью. Понятие «степень окисления» используют, чтобы качественно охарактеризовать наличие избытка или недостатка электронной плотности на атоме. Кроме того, это понятие находит широкое использование при уравнивании окислительно-восстановительных реакций.

Степень окисления – это формальный заряд атома, вычисленный исходя из предположения, что все связи между различными атомами являются ионными.

Степень окисления, являясь формальной величиной, имеет мало общего с реальным зарядом на атоме. Так, в хлороводороде HCl действительные заряды на атомах H и Cl равны +0,2 и -0,2, а степени окисления +1 и -1. Связь P–H в фосфине PH₃ практически неполярная (значения электроотрицательностей элементов почти одинаковы), но степень окисления атома фосфора равна -3, а водорода +1.

Часто понятия «валентность» и «степень окисления» путают, поскольку во многих случаях их численные значения совпадают. Но это совершенно разные вещи. Валентность отражает реальное число связей, образуемое атомом, а степень окисления:

- 1) величина формальная, поэтому не надо пугаться дробных степеней окисления, таких как +8/3 или -0,5, и высоких по абсолютной величине степеней окисления, таких как +7 или -4 (это не реальные заряды!);
- 2) являясь зарядом, имеет знак (+ или –);
- 3) в простых веществах равна 0, так как в них нет связей между *различными* атомами.

Для определения степеней окисления атомов в соединении нужно сравнивать значения их электроотрицательностей (см. табл.1).

Определяя степени окисления атомов, мы условно считаем, что по всем полярным ковалентным связям общая электронная пара полностью смещена к более электроотрицательному атому. При этом по неполярным ковалентным связям, естественно, никакого смещения электронов не происходит.

Пример 1. OF₂

Составим графическую формулу: F – O – F. Электроотрицательность фтора выше электроотрицательности кислорода, поэтому заряд на атоме фтора отрицательный. Каждый атом фтора образует одну связь, значит, получает по одному электрону. Итак, степень окисления фтора -1. Кислород образует две связи, отдавая свои электроны фтору, поэтому степень окисления кислорода +2.

Таблица 1

Значения электроотрицательностей некоторых атомов (по Олреду)

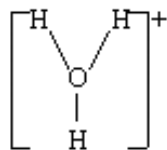
I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2,1						
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 0,93	Mg 1,23	Al 1,47	Si 2,25	P 2,32	S 2,60	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,11	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96

Пример 2. H_2O_2

$\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$. Электроотрицательность кислорода выше электроотрицательности водорода, поэтому заряд на атомах водорода положительный. Каждый атом водорода образует одну связь, значит, степень окисления водорода +1. Каждый атом кислорода образует две связи, но лишь одна из них полярна (с водородом). Значит, передача электрона к кислороду происходит лишь по одной связи, и степень окисления кислорода -1.

Пример 3. H_3O^+

Эта частица образуется из H_2O и H^+ по донорно-акцепторному механизму. При этом атом кислорода предоставляет в общее пользование свою неподеленную электронную пару, а H^+ не предоставляет электронов.



Поэтому мы не можем считать, что по связи, образованной по донорно-акцепторному механизму, происходит переход электронов от водорода к кислороду: у иона водорода электронов не было. Значит, смещение электронов к кислороду происходит по двум связям, и степень окисления кислорода -2. Степень окисления водорода +1.

Пример 4. C_3H_8

Крайние атомы углерода имеют 3 полярные связи с атомами водорода. Электроотрицательность углерода больше, чем электроотрицательность водорода, поэтому передача одного электрона по каждой такой связи дает на углероде заряд -3, на водороде +1. Средний атом углерода имеет только 2 полярные связи. Его заряд (степень окисления) будет -2.

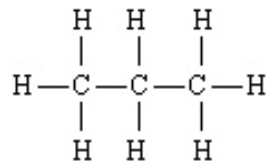
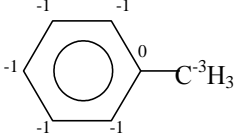


Таблица 2
Степени окисления углерода, характерные для некоторых классов органических соединений

	Классы соединений	Примеры
1	Алканы	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}^{-3}\text{H}_3 - \text{C}^0 - \text{C}^{-1}\text{H} - \text{C}^{-2}\text{H}_2 - \text{C}^{-3}\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2	Алкены	$\begin{array}{c} \text{C}^{-2}\text{H}_2 = \text{C}^0 - \text{C}^{-3}\text{H}_3 \\ \\ \text{C}^{-3}\text{H}_3 \end{array} \quad \text{C}^{-2}\text{H}_2 = \text{C}^{-1}\text{H} - \text{C}^{-3}\text{H}_3$
3	Алкины	$\text{C}^{-1}\text{H} \equiv \text{C}^0 - \text{C}^{-3}\text{H}_3$
4	Арены	
5	Спирты	$\begin{array}{c} \text{C}^{-3}\text{H}_3 \\ \\ \text{C}^{-3}\text{H}_3 - \text{C}^0\text{H} - \text{C}^{+1} - \text{C}^{-1}\text{H}_2 - \text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
6	Альдегиды и кетоны	$\begin{array}{c} \text{C}^{-3}\text{H}_3 - \text{C}^{+2} - \text{C}^{-3}\text{H}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{C}^{-3}\text{H}_3 - \text{C}^{+1}\text{H} = \text{O}$
7	Кислоты	$\begin{array}{c} \text{C}^{-3}\text{H}_3 - \text{C}^{+3} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
8	Галогеналканы	$\text{C}^{-2}\text{H}_3\text{Cl} \quad \text{C}^0\text{H}_2\text{Cl}_2 \quad \text{C}^{+2}\text{HCl}_3 \quad \text{C}^{+4}\text{Cl}_4$

Существует также формальный подход к определению степени окисления, основывающийся на простых и четких **правилах**:

0. Правилу с меньшим номером отдается предпочтение перед правилом с большим номером.

1. Сумма степеней окисления всех атомов в любой частице равна заряду этой частицы. Если речь идет о молекуле, то суммарный заряд равен нулю.

Пример 1. Cl_2 . Так как заряд молекулы равен нулю, то если принять степень окисления Cl за X, получим $2X = 0$, $X = 0$.

2. Степень окисления атома F равна -1 (так как фтор – самый электроотрицательный элемент и «стягивает» к себе электрон любого другого атома).

Пример 2. F_2 . Степень окисления F равна 0 (правило 1, как правило с меньшим номером, имеет преимущество перед правилом 2).

3. Степень окисления атомов элементов главных подгрупп I, II группы и алюминия равна +№ группы (типичные металлы склонны отдавать внешние электроны, приобретая положительную степень окисления, равную номеру группы).

4. Степень окисления атома H равна +1.

Пример 3. CaH_2 . Степень окисления Ca равна +2 (правило 3 имеет преимущество перед правилом 4), тогда степень окисления H равна -1.

Пример 4. C_3H_8 . Степень окисления H равна +1, значит, если степень окисления C принять за X, то $3X + 8 \cdot 1 = 0$. Отсюда $X = -8/3$.

5. Степень окисления атома O равна -2.

Пример 5. H_2O_2 . Степень окисления H равна +1 (правило 4 имеет преимущество перед правилом 5). Значит, если степень окисления O принять за X, то $2X + 2 \cdot 1 = 0$. Отсюда $X = -1$.

6. Максимальная положительная степень окисления атома элемента равна +№ группы, в которой находится элемент в периодической таблице. Минимальная отрицательная степень окисления равна № группы – 8.

Это связано с тем, что атом способен отдать столько электронов, сколько находится на его внешнем слое, и принять столько электронов, сколько ему не хватает до завершения октета.

Это правило строго верно лишь для элементов главных подгрупп. Переходные металлы не всегда подчиняются данной закономерности. Так, медь находится в I группе, но ее максимальная степень окисления равна +2.

7. Атом более электроотрицательного элемента в соединении имеет минимальную отрицательную степень окисления.

Пример 6. ICl_3 . Степень окисления Cl равна 1, тогда степень окисления I равна +3.

8. Если в состав сложного соединения входят более простые частицы (молекулы или ионы), то степени окисления атомов в этих частицах такие же, как если бы они существовали в свободном виде.

Пример 7. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В составе комплексного иона находятся молекулы воды. Значит, степень окисления H и степень окисления O таковы же, как в H_2O : +1 и -2, соответственно. Молекула H_2O имеет нулевой заряд, значит, заряд комплексного иона совпадает со степенью окисления Cr, равной, таким образом, +3.

Пример 8. MnSO_4 . Степень окисления S и степень окисления O такие же, как в сульфат-ионе: +6 и -2; заряд сульфат-иона -2, значит, степень окисления Mn равна +2.

Обратите внимание, что при использовании формального подхода для C_3H_8 получились другие значения степеней окисления, чем найденные с помощью логических рассуждений. Логический подход более корректно отражает (насколько это вообще возможно в предположении ионности связей) заряженность разных атомов. Формальный же подход дает для всех одноименных атомов (в данном случае C) усредненную величину (-8/3), которую потом удобно использовать при уравнивании окислительно-восстановительных реакций.

Иногда даже логический подход не отражает распределения зарядов в веществе. Хороший пример – молекула озона, имеющая строение



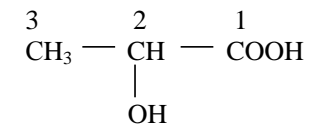
Это полярная молекула, в которой на среднем атоме кислорода недостаток электронной плотности, а на концевых – избыток. Тем не менее оба подхода дают степень окисления для всех атомов кислорода 0.

После изучения раздела 1.2 Вы должны...

- различать понятия «валентность» и «степень окисления»;
- уметь определять степень окисления путем рассуждения и с помощью формального подхода;
- делать осознанный выбор между способами определения степени окисления в зависимости от своих целей.

Задачи с разбором

1. Поставьте каждому атому углерода в соответствие степень окисления:



Рассмотрим атом 1. Одной связью он связан с атомом углерода (неполярная связь). Кроме того, он образует три полярные связи с атомами кислорода (одну двойную и одну одинарную). Кислород – более электроотрицательный элемент, чем углерод. Значит, в терминах степени окисления атом углерода отдаст 3 электрона атомам кислорода, и степень окисления атома углерода +3.

Рассмотрим атом 2. Он образует две неполярные связи с соседними атомами углерода. Кроме того, он образует две полярные связи: с атомом

кислорода (более электроотрицательным) и с атомом водорода (менее электроотрицательным). Значит, по связи С-Н происходит смещение электрона к атому углерода, а по связи О-Н – от атома углерода. В итоге у атома углерода остается такой же заряд, как был. Степень окисления 0.

Рассмотрим атом 3. Он образует одну неполярную связь с соседним углеродом и три полярные связи с атомами водорода. Водород – менее электроотрицательный атом. Значит, происходит смещение электронов по трем связям к углероду, т.е. степень окисления углерода -3.

Ответ: 1 – +3, 2 – 0, 3 – -3.

2. Выберите формулы частиц, содержащих атом углерода, у которого не совпадают численные значения (по модулю) валентности и степени окисления: А) CO_2 ; Б) C_2H_6 ; В) H_2CO_3 ; Г) CH_4 ; Д) $HCOOH$; Е) C_3H_4 .

Валентность углерода во всех этих соединениях равна IV. Найдем степени окисления:

А) У атома кислорода степень окисления -2, в целом молекула нейтральна. Примем степень окисления углерода за X и решим уравнение $X + 2 \cdot (-2) = 0$. Отсюда $X = +4$, что численно совпадает с валентностью.

Б) У атома водорода степень окисления +1, в целом молекула нейтральна. Решив уравнение $2X + 6 \cdot (+1) = 0$, получим степень окисления углерода $X = -3$, что не совпадает с валентностью.

В) Степень окисления водорода +1, кислорода -2. Решив уравнение $2 \cdot (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$, получим степень окисления углерода $X = +4$, что численно совпадает с валентностью.

Г) Аналогичным способом составляем и решаем уравнение $X + 4 \cdot (+1) = 0$, отсюда $X = -4$, что по модулю совпадает с валентностью.

Д) $X + 2 \cdot (+1) + 2 \cdot (-2) = 0$, отсюда $X = +2$, что не совпадает с валентностью.

Е) $3X + 4 \cdot (+1) = 0$, отсюда $X = -4/3$, что не совпадает с валентностью.

Ответ: C_2H_6 , $HCOOH$, C_3H_4 .

3. Для соединения $H_2S_2O_4$ поставьте в соответствие атому каждого элемента степень окисления.

Степень окисления водорода +1, кислорода -2. Найдем степень окисления серы, приняв ее за X и решив уравнение: $2 \cdot (+1) + 2X + 2 \cdot (-4) = 0$. Отсюда $X = +3$.

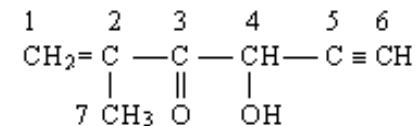
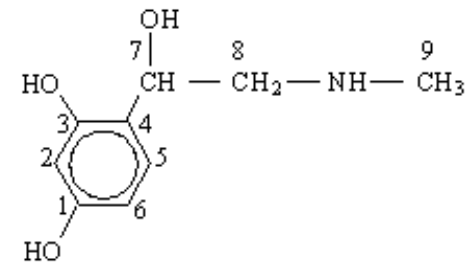
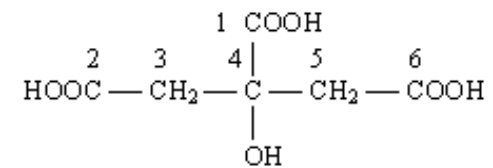
Ответ: Степени окисления: H – +1, S – +3, O – -2.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какое значение не может иметь степень окисления:

1) +7; 2) 0; 3) -1,5; 4) -18?

2. В каком соединении у атома серы отрицательная степень окисления:
1) NaHS; 2) NaHSO₃; 3) NaHSO₄; 4) SO₂?
3. В каком соединении наивысшая степень окисления иода:
1) KI; 2) KIO; 3) KIO₃; 4) KIO₄?
4. Выберите формулы частиц, содержащих атом, у которого не совпадают численные значения (по модулю) валентности и степени окисления:
1) А) N₂; Б) NH₃; В) NO₂; Г) HNO₃; Д) NH₄⁺; Е) NO;
2) А) SCl₂; Б) H₂SO₄; В) S₈; Г) H₂S₂; Д) H₂S; Е) SOBr₂;
3) А) CO; Б) O₃; В) OF₂; Г) O₂F₂; Д) SOCl₂; Е) H₂O.
5. Поставьте каждому атому в молекуле с формулой А) H₄P₂O₆; Б) H₂Cr₃O₁₀; В) H₂S₂O₆ в соответствие степень окисления.
6. Найдите степени окисления всех атомов в соединениях: Fe₂(SO₄)₃, BrF₅, RbH, S₂Cl₂.
- 7*. Поставьте каждому атому углерода в соответствие степень окисления:



- 8*. Найдите степени окисления всех атомов в соединениях: K₆[Co₂(CN)₁₀], K₃[Cr(OH)₆], K₄[Fe(CN)₆], бутин-1, 2-аминопропановая кислота.
- 9*. Какова степень окисления серы в тиосерной кислоте H₂S₂O₃? Используя рассуждения и формальный подход, приведите аргументы в пользу Вашей точки зрения.

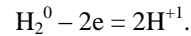
1.3. Окислители и восстановители

В окислительно-восстановительной реакции обязательно происходит и увеличение, и уменьшение степеней окисления. Не бывает так, чтобы степени окисления атомов только уменьшались или только увеличивались. Окислительно-восстановительная реакция состоит из 2 процессов:

1. Окисление.

Окисление – процесс отдачи электронов.

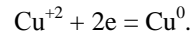
Степень окисления атома, участвующего в процессе окисления, возрастает. Например:



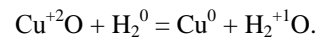
2. Восстановление.

Восстановление – процесс приема электронов.

Степень окисления атома, участвующего в процессе восстановления, уменьшается. Например:



Эти два процесса происходят обязательно одновременно:



В противном случае электроны должны были бы появляться из ниоткуда или уходить в никуда, что противоречит закону сохранения электрического заряда.

Окислители – вещества или атомы, принимающие электроны в процессе реакции. При этом они восстанавливаются, их степень окисления уменьшается.

Восстановители – вещества или атомы, отдающие электроны в процессе реакции. При этом они окисляются, их степень окисления увеличивается.

1.3.1. Типичные окислители

К типичным окислителям можно отнести простые вещества – неметаллы (например, галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; кислород O_2 , озон O_3); соединения металлов (например, марганца и хрома) в высоких степенях окисления (KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); соединения неметаллов в высоких степенях окисления: азотную кислоту HNO_3 , концентрированную серную кислоту H_2SO_4 , кислородсодержащие соединения галогенов (например, HClO , HClO_2 , KClO_3 , KBrO_3 , KClO_4); катионы металлов в высших или промежуточных степенях окисления (например, Fe^{3+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}).

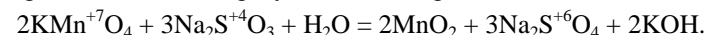
I. Перманганат калия KMnO_4 .

Степень окисления марганца в этом соединении +7. В зависимости от условий проведения реакции, в которой участвует KMnO_4 , возможно образование различных продуктов восстановления, содержащих марганец в различных степенях окисления.

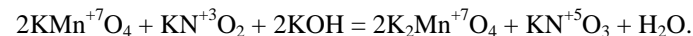
1) В кислой среде Mn^{+7} переходит в Mn^{+2} , при этом он принимает 5 электронов:



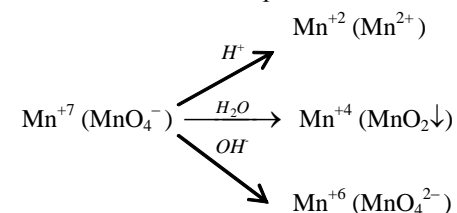
2) В нейтральной (или слабощелочной) среде Mn^{+7} , принимая 3 электрона, переходит в Mn^{+4} , образуя диоксид марганца MnO_2 :



3) В сильнощелочной среде Mn^{+7} изменяет свою степень окисления до Mn^{+6} , давая манганат-ион MnO_4^{2-} :



Все вышеизложенное можно изобразить схемой:

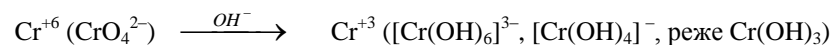
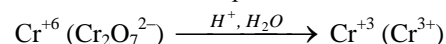


II. Хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

В указанных соединениях окислителем выступает Cr^{+6} , причем в кислой или нейтральной среде он переходит в ион Cr^{3+} , а в щелочной – в гексагидроксохромат (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или в тетрагидроксохромат (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$:



Схема этих переходов:

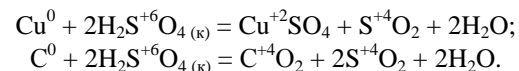


III. Концентрированная серная кислота H_2SO_4 .

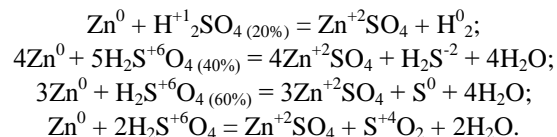
Окислителем в молекуле H_2SO_4 является S^{+6} , причем в зависимости от условий проведения реакции: активности восстановителя, концентрации ки-

слоты, времени проведения реакции и температуры, – продуктами восстановления могут быть соединения серы в различных степенях окисления. Например:

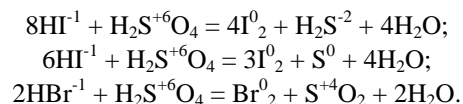
1) Неметаллы и малоактивные металлы взаимодействуют только с концентрированной кислотой, при этом выделяется сернистый газ:



2) Продукты взаимодействия серной кислоты с активными металлами сильно зависят от ее концентрации. Вплоть до концентраций 20-25% в качестве окислителя выступает H^+ (как в обычных кислотах), и выделяется водород. При повышении концентрации в смеси продуктов восстановления начинает появляться сероводород, затем сера, и наконец (при концентрациях кислоты >70%) сернистый газ:

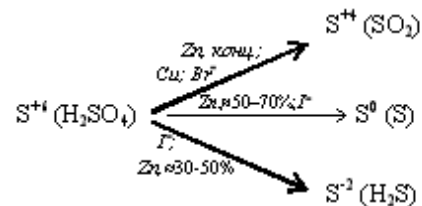


3) Продукты взаимодействия серной кислоты с галогенидами зависят от восстановительной способности последних. Наиболее сильный восстановитель в этом ряду – иодид – восстанавливает S^{+6} до серы или даже сероводорода (выделяется смесь продуктов), тогда как бромид может восстановить S^{+6} лишь до сернистого газа:



Хлорид и тем более фторид – слишком слабые окислители и не могут восстановить серную кислоту.

Все это можно отобразить схемой:

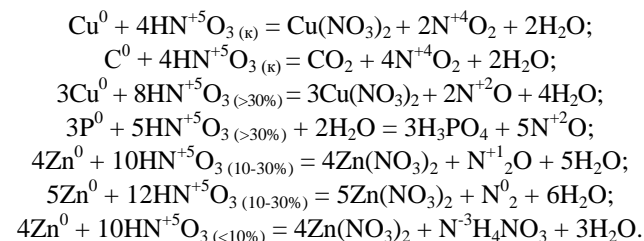


IV. Азотная кислота HNO_3 .

В азотной кислоте любой концентрации окислителем выступает N^{+5} . В зависимости от концентрации кислоты и активности восстановителя могут образовываться соединения различных степеней окисления:



Например:



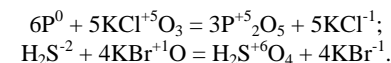
При средних концентрациях кислоты выделяется смесь продуктов, один из которых может преобладать.

В отличие от иона SO_4^{2-} , нитрат-ион NO_3^- может проявлять окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде, например:

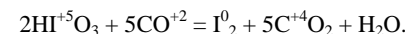


V. Кислородсодержащие соединения галогенов.

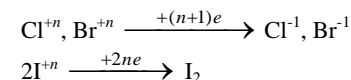
Кислородсодержащие соединения хлора и брома, в которых атомы галогенов имеют положительные степени окисления, проявляя свойства окислителей, восстанавливаются в галогенид-ион:



Однако кислородсодержащие соединения иода восстанавливаются до свободного иода:

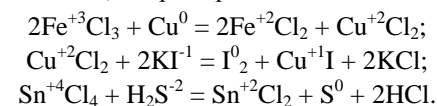


Схематично это можно изобразить так:



VI. Катионы металлов в высшей степени окисления.

Проявляя свойства окислителей, они превращаются в катионы с более низкой степенью окисления, например:

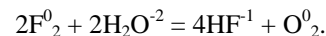


Катионы неактивных металлов восстанавливаются обычно до простых веществ:

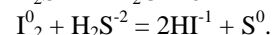
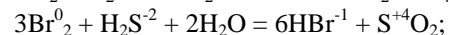
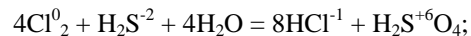


VII. Галогены.

Окислительная способность в ряду галогенов падает от фтора к йоду. Фтор способен вытеснить кислород из воды, остальные галогены – нет:

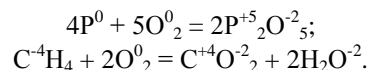


Если сравнить взаимодействие галогенов с сероводородом, то мы увидим, что от хлора к йоду уменьшается степень окисления серы в продукте:



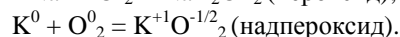
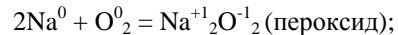
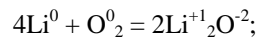
VIII. Кислород.

Кислород – активный окислитель. В избытке кислорода обычно образуются высшие оксиды:

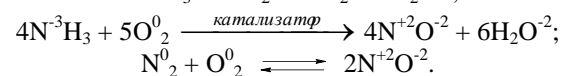
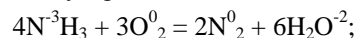


Исключения:

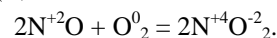
1) Кристаллическая решетка оксидов щелочных металлов неустойчива, поэтому щелочные металлы с большими радиусами образуют при окислении пероксиды и надпероксиды (супероксиды):



2) При окислении азотсодержащих соединений без катализатора образуется азот. При их окислении в присутствии катализатора или при взаимодействии кислорода с молекулярным азотом – оксид азота (II):

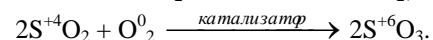
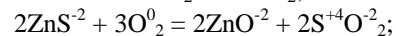
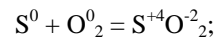


Однако оксид азота (II) легко окисляется до оксида азота (IV):

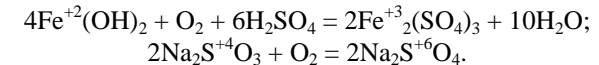


Высший оксид азота в реакциях с кислородом получить невозможно.

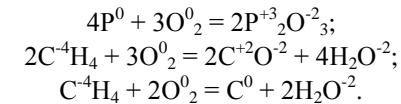
3) При окислении серы или серосодержащих соединений без катализатора образуется оксид серы (IV), в присутствии катализатора – оксид серы (VI):



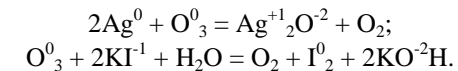
4) Ионы в растворе окисляются не до оксидов, а до ионов, содержащих элемент в большей степени окисления:



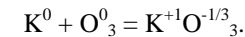
В недостатке кислорода окисление может происходить до продуктов с более низкими степенями окисления элементов, чем в случае избытка кислорода:



Другая аллотропная модификация, образуемая элементом кислородом – озон. Он гораздо активнее кислорода как окислитель. Озон реагирует со многими веществами в таких условиях, когда кислород остается инертным, и проводит более глубокое окисление. В большинстве реакций окисления озон теряет один атом кислорода, переходя в O_2 , например:

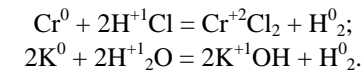


С щелочными металлами озон образует озониды:



IX. Ион водорода.

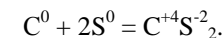
Водород в степени окисления +1 (в воде, кислотах) может выступать в качестве окислителя, восстанавливаясь до молекулярного водорода, например:



1.3.2. Типичные восстановители

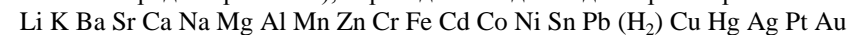
Перечислим теперь типичные восстановители.

I. Типичными восстановителями являются металлы и некоторые неметаллы (не самые активные), такие как H_2 , C, S, P, Si, В и т.п. Например:



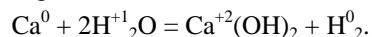
В этой реакции углерод – восстановитель, а сера – окислитель, так как она является более типичным неметаллом.

Для нейтральных атомов металлов известен ряд активности (электрохимический ряд напряжений), справедливый для водных растворов:

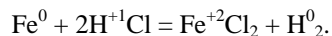


В этом ряду активности металлы расположены по убыванию их восстановительной способности в водных растворах. Металлы до алюминия вклю-

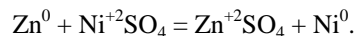
чительно – настолько сильные восстановители, что восстанавливают воду (магний – только при нагревании, алюминий – в амальгаме), например:



Металлы, расположенные левее водорода, восстанавливают ион H^+ , вытесняя водород из кислот (при условии образования растворимой соли), например:

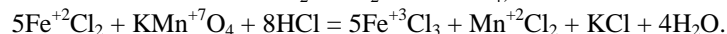
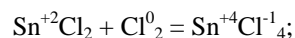


Металлы, расположенные левее, благодаря большей восстановительной способности вытесняют металлы, расположенные правее, из растворов их солей:

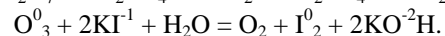
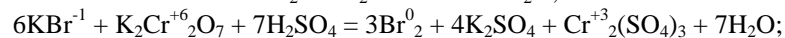
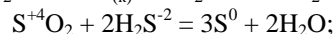
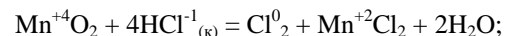


Это справедливо для металлов правее алюминия, так как более активные металлы взаимодействуют прежде всего с водой.

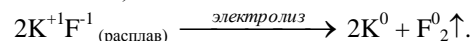
II. Ионы металлов в низких степенях окисления проявляют свойства восстановителей, повышая свою степень окисления:



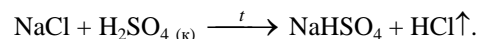
III. Бескислородные кислоты и их соли, в которых восстановителями выступают Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , S^{-2} , образуют при окислении, как правило, соответствующие простые вещества. Например:



В ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ с увеличением радиуса иона увеличивается его восстановительная способность. Так, фторид-ион не может восстановить ни одно химическое вещество. Его восстановительные свойства проявляются только при электролизе расплава фторида щелочного металла (т.е. под действием электрического тока)¹:

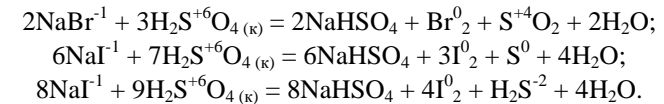


Благодаря низкой восстановительной способности F^- и Cl^- можно получать фтороводород и хлороводород взаимодействием фторидов и хлоридов с концентрированной серной кислотой:

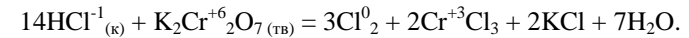


¹ Это упрощенная схема, на самом деле электролизу подвергается гидрофторид KHF_2 . Начиная с 1886 г. и до сих пор это единственный способ промышленного получения фтора.

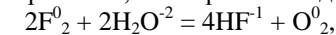
Получить по аналогичной реакции HBr и HI нельзя, т.к. бромид и иодид – более сильные восстановители и взаимодействуют с концентрированной серной кислотой как с окислителем:



Хлорид проявляет восстановительные свойства в реакциях с более сильными окислителями, чем серная кислота, такими как KMnO_4 , K_2MnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , MnO_2 , PbO_2 . Например:



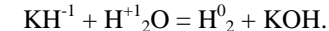
В ряду халькогенидов $\text{O}^{2-} - \text{S}^{2-} - \text{Se}^{2-} - \text{Te}^{2-}$ наблюдается аналогичная тенденция увеличения восстановительной способности. Однако халькогениды – более сильные восстановители, чем галогениды. Так, оксид-ион можно окислить не только электролизом, но и при взаимодействии фтора с водой:



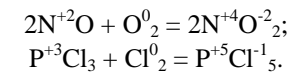
и при термическом разложении многих кислородсодержащих соединений, таких как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KNO_3 , HgO , Ag_2O , H_2O_2 . Например:



IV. Гидрид-ион H^- проявляет свойства восстановителя:



V. Другие соединения неметаллов в низких степенях окисления. В результате реакции неметалл приобретает более высокую степень окисления:



1.3.3. Окислительно-восстановительная двойственность

Существуют соединения, в которых атомы находятся в промежуточной степени окисления. Вступая в химическое взаимодействие с другими веществами, в зависимости от второго реагента они могут выступать как окислителями, так и восстановителями.

Рассмотрим наиболее типичные из них.

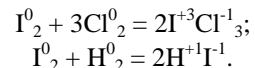
I. Галогены Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Все галогены, кроме фтора, при взаимодействии с водой и растворами щелочей проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Например:



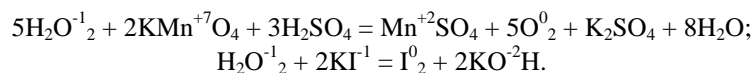
В данном случае молекула хлора является как окислителем, так и восстановителем.

Еще один пример: иод может выступать восстановителем в реакциях с более типичными неметаллами и окислителем – с менее типичными:

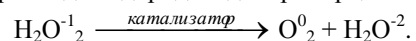


II. Пероксид водорода H_2O_2 .

Атом кислорода в молекуле пероксида водорода имеет промежуточную степень окисления -1. Поэтому в реакциях с типичными окислителями он выступает восстановителем, а с типичными восстановителями – окислителем:

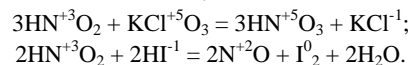


Разложение пероксида водорода – диспропорционирование:



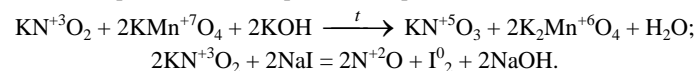
III. Азотистая кислота HNO_2 и ее соли.

Атом азота в нитрит-ионе NO_2^- имеет степень окисления +3, поэтому может проявлять окислительно-восстановительную двойственность:

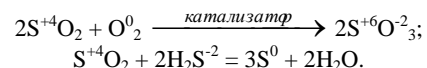


В первой реакции азотистая кислота взаимодействует с окислителем, а сама является восстановителем, во второй реакции – наоборот.

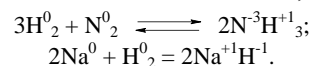
Реакции с нитритами можно проводить в расплавах:



Окислительно-восстановительной двойственностью обладают и многие другие вещества:



В первой реакции сернистый газ – восстановитель, а во второй – окислитель.



Здесь водород в первой реакции выступает восстановителем, во второй – окислителем.

И т.д.

После изучения раздела 1.3 Вы должны...

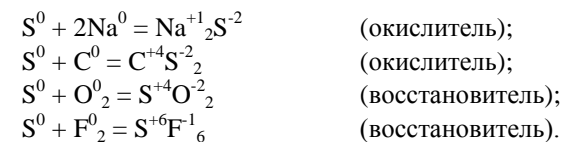
- знать, чем отличаются окисление и восстановление, окислитель и восстановитель;
- уметь характеризовать окислительно-восстановительные свойства простого вещества на основании положения элемента в периодической системе;
- уметь предсказывать окислительно-восстановительные свойства сложного вещества на основании степеней окисления и природы элементов, входящих в его состав;
- знать наиболее распространенные окислители и восстановители;
- уметь предсказывать продукты восстановления наиболее важных окислителей (перманганата калия, дихромата калия, концентрированной серной кислоты, азотной кислоты) в зависимости от условий реакции.

Задачи с разбором

1. С какими простыми веществами сера вступает в реакции как окислитель, а с какими – как восстановитель? Приведите по два примера уравнений реакций.

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

Рассмотрим положение серы в периодической таблице. На рисунке все элементы, являющиеся менее типичными неметаллами, чем сера, находятся в более светлых клетках, а все более типичные неметаллы – в более темных. С первыми сера теоретически может реагировать как окислитель, а с последними – как восстановитель:

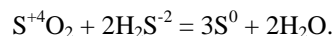


Обратите внимание: теоретическая возможность серы выступать окислителем или восстановителем еще не означает, что сера действительно будет взаимодействовать с тем или иным веществом. Так, сера и азот, сера и иод не реагируют между собой напрямую.

2. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства сернистого газа.

Степень окисления серы в SO_2 равна +4. Это не высшая степень окисления, но и не низшая. Значит, сернистый газ за счет S^{+4} может выступать как окислителем, так и восстановителем.

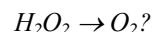
Окислительные свойства:



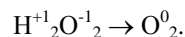
Восстановительные свойства:



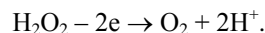
3. Процесс окисления или восстановления описывается схемой



Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо понять, повышаются в этом процессе степени окисления атомов или понижаются. Найдем степени окисления:

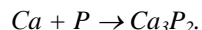


Видно, что степень окисления кислорода увеличилась. Значит, этот процесс – окисление. Полностью его можно записать так:



Ответ: Процесс окисления.

4. Найдите окислитель и восстановитель в реакции, схема которой:



Кальций увеличивает степень окисления от 0 до +2. Значит, он окисляется и является восстановителем. Фосфор понижает степень окисления от 0 до -3. Значит, он восстанавливается и является окислителем.

Ответ: Ca – восстановитель, P – окислитель.

Задачи для самостоятельного решения

1. С какими простыми веществами А) фосфор; Б) углерод; В) азот; Г) кремний; Д) бром может вступать в реакции как окислитель, а с какими – как восстановитель?

2. В водных растворах сульфид натрия:

- 1) проявляет только окислительные свойства;
- 2) проявляет только восстановительные свойства;

- 3) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства;
 4) не проявляет окислительно-восстановительных свойств.

Выберите правильный ответ.

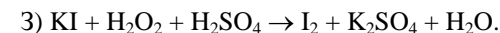
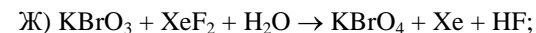
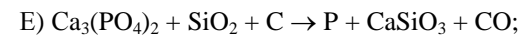
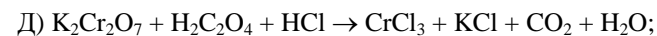
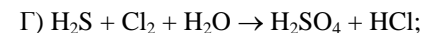
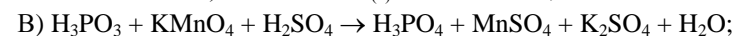
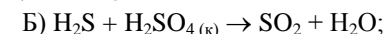
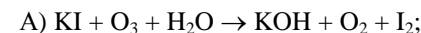
3. Найдите схемы, описывающие процессы окисления и восстановления:

- 1) $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$;
 2) $\text{Al}_3\text{C}_4 \rightarrow \text{CH}_4$;
 3) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$;
 4) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$.

4. Что является восстановителем в реакции цинка с концентрированной азотной кислотой: 1) Zn^{2+} ; 2) NO_3^- ; 3) H^+ ; 4) Zn^0 ?

5. Что является окислителем в реакции оксида вольфрама (VI) с водородом: 1) W^{+6} ; 2) H^0 ; 3) O^{2-} ; 4) W^0 ?

6. Найдите окислитель и восстановитель в реакциях:



7. Может ли H_2 быть окислителем? А восстановителем? Аргументируйте свое мнение, приведите примеры возможных реакций.

8. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства: А) оксида углерода (II); Б) оксида углерода (IV); В) сероводорода.

9*. Может ли NH_3 быть окислителем? А восстановителем? Аргументируйте свое мнение, приведите примеры возможных реакций.

10*. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства: А) бромоводородной кислоты; Б) серной кислоты; В) хлорида железа (II).

11*. С какими простыми веществами А) фосфор; Б) углерод; В) азот; Г) кремний; Д) бром действительно вступает в реакции как окислитель, а с какими – как восстановитель?

1.4. Расстановка коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

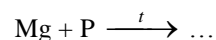
Существуют минимум 2 способа расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса.

1.4.1. Метод электронного баланса

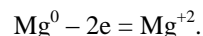
Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из 2 процессов – окисления и восстановления. Смысл электронного баланса – закон сохранения электрического заряда: сколько электронов отдает восстановитель, столько должен принять окислитель.

Рассмотрим применение этого метода на конкретных примерах.

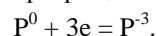
Пример 1. Уравняем реакцию взаимодействия магния с фосфором при нагревании:



Атом магния имеет на внешнем уровне 2 электрона. Отдавая их атому фосфора (процесс окисления), он переходит в Mg^{+2} , что записывается схемой:



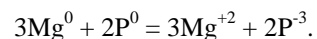
Атому фосфора для завершения энергетического уровня до восьми электронов не хватает трех. Принимая недостающие электроны (процесс восстановления), атом фосфора превращается в P^{-3} , что отражается схемой:



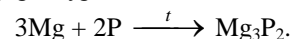
В реакции должно приниматься и отдаваться одинаковое число электронов. У 2 и 3 наименьшее общее кратное – 6. Умножим первое уравнение на 3, а второе на 2. Теперь в реакции и принимается, и отдается по 6 электронов. Схема перехода электронов записывается следующим образом:



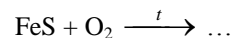
Суммируем окисление и восстановление:



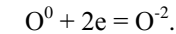
В «молекулярной» форме уравнение имеет вид:



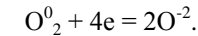
Пример 2. Уравняем реакцию обжига сульфида железа (II) кислородом:



Кислород – окислитель. Каждому атому кислорода не хватает для завершения энергетического уровня двух электронов, которые он и будет принимать, превращаясь в O^{-2} (процесс восстановления):

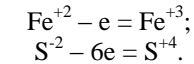


Однако при уравнивании окислительно-восстановительных реакций так обычно не пишут. Предпочтительна другая запись:

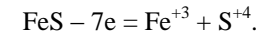


Это связано с тем, что во взаимодействии принимает участие молекула в целом, а не один из атомов. Мы рекомендуем пользоваться именно такой формой записи, чтобы избежать появления дробных коэффициентов.

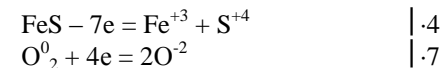
В сульфиде железа оба элемента проявляют восстановительные свойства. Железо окисляется кислородом до степени окисления +3, сера без катализатора – до +4:



Процесс окисления должен быть один, поэтому надо суммировать эти реакции. Заметим, что количества атомов железа и серы жестко связаны, т.к. они входят в состав одного и того же вещества. В сульфиде железа 1 атом железа и 1 атом серы. Поэтому мы суммируем одну реакцию окисления железа и одну реакцию окисления серы. Получаем:



Таким образом, при восстановлении принимаются 4 электрона, а при окислении отдаются 7 электронов. Но число переданных электронов должно быть одинаковым. Наименьшее общее кратное у 4 и 7 – 28. Умножим уравнение процесса восстановления на 7, а процесса окисления – на 4:

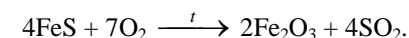


Суммируем уравнения окисления и восстановления:



В результате реакции образуются оксид железа (III) и оксид серы (IV). Расставляем коэффициенты, учитывая, что в состав Fe_2O_3 входят 2 атома железа. Кроме того, поскольку атомы кислорода в правой части уравнения распределены между двумя веществами, то начинаем расставлять коэффициенты не с кислорода, а с других атомов: железа и серы. Затем ставим коэффициент перед молекулой кислорода. И, наконец, можем проверить себя, сосчитав число атомов кислорода справа от равенства и убедившись, что оно равно 14.

Итоговое уравнение в «молекулярной» форме:



Если реакция сложная, то имеет смысл придерживаться определенной последовательности в ходе уравнивания. Разберем сначала этапы уравнивания на почти знакомом примере.

Пример 3. Уравняем реакцию обжига пирита $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$.

этап	выполнение
1. Найдем элементы, у которых меняется степень окисления.	Fe (окисляется, восстановитель), S (окисляется, восстановитель) и O (восстанавливается, окислитель). Отметим, что в этой реакции 2 восстановителя.
2. Запишем процессы окисления и восстановления.	В окислении участвуют разные атомы: $\text{Fe}^{+2} - e = \text{Fe}^{+3}$ и $(\text{S}_2)^{-2} - 10e = 2\text{S}^{+4}$. Можно было бы записать вторую реакцию как (*) $\text{S}^{-1} - 5e = \text{S}^{+4}$, но количества атомов железа и серы жестко связаны: на 1 атом железа приходится 2 атома серы. Процесс окисления должен быть один, поэтому просуммируем обе реакции: $\text{FeS}_2 - 11e = \text{Fe}^{+3} + 2\text{S}^{+4}$. Если бы мы записали вторую реакцию в виде (*), то суммировать следовало бы одну первую реакцию с двумя вторыми реакциями. В итоге процесс окисления получается таким же. Восстановление: $\text{O}_2 + 4e = 2\text{O}^{-2}$.
3. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов. Для этого умножим записанные уравнения на подобранные числа.	$\begin{array}{r} \text{FeS}_2 - 11e = \text{Fe}^{+3} + 2\text{S}^{+4} \\ \text{O}_2 + 4e = 2\text{O}^{-2} \end{array} \quad \begin{array}{l} \cdot 4 \\ \cdot 11 \end{array}$
4. Суммируем окисление и восстановление.	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 4\text{Fe}^{+3} + 8\text{S}^{+4} + 22\text{O}^{-2}$.

<p>5. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.</p>	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2.$ <p>Поскольку атомы кислорода в правой части уравнения распределены между двумя веществами, то начинаем расставлять коэффициенты с других атомов: железа и серы. Затем ставим коэффициент 11 перед молекулой кислорода. И, наконец, можем проверить себя, сосчитав число атомов кислорода справа от равенства и убедившись, что оно равно 22.</p>
---	--

А теперь разберем более сложный пример.

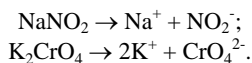
Пример 4. Уравняем реакцию $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$

этап	выполнение
<p>1. Найдем элементы, у которых меняется степень окисления.</p>	<p>Al (окисляется, восстановитель) и N (восстанавливается, окислитель)</p>
<p>2. Запишем процессы окисления и восстановления.</p>	$\text{Al}^0 - 3\text{e} = \text{Al}^{+3};$ $2\text{N}^{+5} + 10\text{e} = \text{N}_2^0.$ <p>Почему мы записали процесс восстановления для 2N^{+5}, а не для N^{+5}? Потому что число атомов азота в образующейся молекуле азота равно 2. Можно записать этот процесс и как (*) $\text{N}^{+5} + 5\text{e} = \text{N}^0$, но это менее правильно (как уже говорилось).</p>
<p>3. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.</p>	$\begin{array}{l} \text{Al}^0 - 3\text{e} = \text{Al}^{+3} \\ 2\text{N}^{+5} + 10\text{e} = \text{N}_2^0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \cdot 10 \\ \cdot 3 \end{array}$
<p>4. Суммируем окисление и восстановление.</p>	$10\text{Al}^0 + 6\text{N}^{+5} = 10\text{Al}^{+3} + 3\text{N}_2^0.$
<p>5. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении (подчеркнем эти вещества).</p>	$\underline{10\text{Al}} + \text{HNO}_3 \rightarrow \underline{3\text{N}_2} + \underline{10\text{Al}(\text{NO}_3)_3} + \text{H}_2\text{O}.$ <p>Почему мы не поставили перед HNO_3 коэффициент 6? Потому что 6N^{+5} идет на восстановление, но из уравнения реакции видно, что должны остаться еще 30N^{+5} для связывания Al^{+3} в нитрат алюминия.</p>

6. Расставим оставшиеся коэффициенты.	Общее число исходных N^{+5} должно составлять $30 + 6 = 36$ (см. предыдущий пункт). Коэффициент перед молекулой воды находим, уравнивая число атомов водорода слева и справа от равенства. $10Al + 36HNO_3 = 3N_2 + 10Al(NO_3)_3 + 18H_2O$.
---------------------------------------	---

1.4.2. Метод электронно-ионного баланса

Если реакции проводят в растворах или расплавах, то, согласно теории электролитической диссоциации, сильные электролиты представлены в этих условиях катионами и анионами:



Сущность метода электронно-ионного баланса несколько отличается от сущности электронного баланса. Процессы окисления и восстановления записываются с участием не отдельных атомов (N^{+3} , Cr^{+6}), а реально существующих частиц (NO_2^- , CrO_4^{2-}). Этими частицами являются для сильных электролитов – ионы, для слабых электролитов – молекулы, для малорастворимых веществ используется «молекулярная» форма записи. В случае необходимости в кислой среде могут использоваться H_2O и ионы H^+ , в щелочной – H_2O и ионы OH^- .

Метод не требует точного расчета степеней окисления. Число электронов, переданных при окислении и восстановлении, подсчитывается исходя из зарядов частиц слева и справа, а не из степеней окисления.

Продemonстрируем расстановку коэффициентов в уравнении реакции методом электронно-ионного баланса в кислой среде:

Пример 1. Уравняем реакцию $Al + HNO_3 \rightarrow N_2 + Al(NO_3)_3 + \dots$

Мы уже уравнивали эту реакцию электронным балансом. Поэтому отличие электронно-ионного баланса от электронного на этом примере будет наиболее наглядно.

этап	выполнение
1. Найдем элементы, у которых меняется степень окисления.	Al и N
2. В виде каких реальных частиц находятся эти элементы слева и справа?	$Al \rightarrow Al^{3+};$ $NO_3^- \rightarrow N_2.$
3. Запишем процесс окисления.	$Al - 3e = Al^{3+}.$ На первый взгляд, этот процесс не отличается от записанного в методе электронного баланса. Однако обратите внимание, что справа стоит не атом алюминия в степени окисления +3 Al^{+3} , а трехзарядный ион алюминия Al^{3+} .

<p>4. Запишем процесс восстановления. Для этого вначале необходимо соблюсти материальный баланс (равенство количеств атомов слева и справа), а затем найти число передающихся электронов.</p>	<p>Уравниваем число атомов N слева и справа: $2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$.</p> <p>Теперь справа мы должны добавить 6 атомов O. В водном растворе они находятся в составе молекул воды. $2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.</p> <p>Теперь слева необходимо добавить 12 атомов H. В кислом водном растворе они находятся в виде ионов H^+. $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.</p> <p>Материальный баланс соблюден. Подсчитаем заряды: слева +10, справа 0. Значит, нужно прибавить 10 электронов. $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.</p>				
<p>5. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.</p>	<p>У 3 и 10 наименьшее общее кратное – 30. Умножим 1-е уравнение на 10, а 2-е на 3, и получим, что отдается 30 электронов и принимается столько же.</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: right;">$\text{Al} - 3\text{e} = \text{Al}^{3+}$</td> <td style="text-align: right; vertical-align: middle;"> ·10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$</td> <td style="text-align: right; vertical-align: middle;"> ·3</td> </tr> </table>	$\text{Al} - 3\text{e} = \text{Al}^{3+}$	·10	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	·3
$\text{Al} - 3\text{e} = \text{Al}^{3+}$	·10				
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	·3				
<p>6. Суммируем окисление и восстановление.</p>	<p>$10\text{Al} + 6\text{NO}_3^- + 36\text{H}^+ = 10\text{Al}^{3+} + 3\text{N}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$.</p>				
<p>7. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.</p>	<p>$10\text{Al} + 36\text{HNO}_3 = 3\text{N}_2 + 10\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.</p> <p>Почему перед HNO_3 поставили не 6 (коэффициент от нитрат-иона), а 36 (коэффициент от иона водорода)? Потому что ионы H^+ расходуются только на окислительно-восстановительную реакцию, а нитрат-ионы – и на ОВР, и на связывание ионов алюминия.</p>				

Обратите внимание, что при таком способе уравнивания мы сразу получили коэффициенты перед водой и кислотой, без дополнительных расчетов.

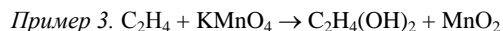
Расстановка коэффициентов для реакции в щелочной среде несколько сложнее.

Пример 2. Уравниваем реакцию $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$

этап	выполнение
<p>1. Найдем элементы, у которых меняется степень окисления.</p>	<p>Cr и Br</p>
<p>2. В виде каких реальных частиц находятся эти элементы слева и справа?</p>	<p>$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Br}_2 \rightarrow ?$</p> <p>Поскольку тетрагидроксохромат(III)-ион окисляется, то бром будет восстанавливаться. Единственный возможный продукт при этом – бромид-ион. $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^-$.</p>

3. Запишем процесс окисления.	<p>Число атомов Cr и O слева и справа одинаково. Уравняем количество атомов H.</p> $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ (?)$ <p>Материальный баланс соблюден, но мы допустили химическую ошибку: в щелочном растворе мы не имеем права пользоваться ионами H^+. Пойдем на небольшую хитрость. Мы знаем, что вода в очень небольшой степени диссоциирует:</p> $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-.$ <p>Отсюда можно условно выразить ионы водорода как «$\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$».</p> <p>Подставим это выражение вместо каждого иона H^+.</p> $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{OH}^-.$ <p>Перенесем вычитаемые частицы в противоположную часть.</p> $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}.$ <p>Теперь все правильно. Подсчитаем заряды: слева -5, справа -2. Значит, нужно отнять 3 электрона.</p> $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^- - 3e = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}.$
4. Запишем процесс восстановления.	$\text{Br}_2 - 2e = 2\text{Br}^-.$
5. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.	<p>У 3 и 2 наименьшее общее кратное – 6. Умножим 1-е уравнение на 3, а 2-е на 2, и получим, что отдается 6 электронов и принимается столько же.</p> $\begin{array}{l} \text{Br}_2 - 2e = 2\text{Br}^- \quad \cdot 3 \\ [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^- - 3e = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \cdot 2 \end{array}$
6. Суммируем окисление и восстановление.	$3\text{Br}_2 + 2[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 8\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{Br}^-.$
7. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.	$2\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + 3\text{Br}_2 + 8\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}.$

Уравняем реакцию с участием органического вещества в слабощелочной среде.



этап	выполнение
1. Найдем элементы, у которых меняется степень окисления.	C и Mn

Примечательно, что мы ничего не знали о том, что вода в данном процессе будет реагентом, а в продуктах обнаружится КОН. Эти вещества возникли сами в процессе уравнивания.

Таким образом, мы можем сформулировать **преимущества метода электронно-ионного баланса**:

- Можно уравнивать реакции с неполными схемами; недостающие вещества определяются в процессе уравнивания.
- Нет необходимости определять степени окисления веществ, что особенно важно для реакций с участием сложных органических веществ.
- Маленький секрет: процессы окисления и восстановления, составляемые при использовании этого метода, содержатся в справочниках окислительно-восстановительных потенциалов. Таким образом, их можно не составлять самостоятельно, а брать из справочника.

Недостатки метода электронно-ионного баланса:

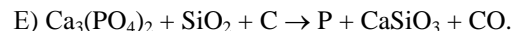
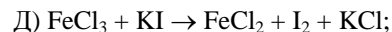
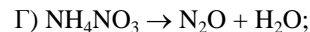
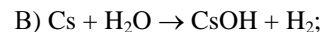
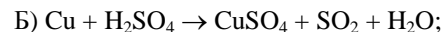
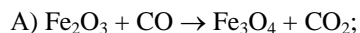
- Метод применим только к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим в водных растворах или расплавах.
- Уравнивание реакций в щелочной среде довольно трудоемко.

После изучения раздела 1.4 Вы должны ...

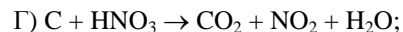
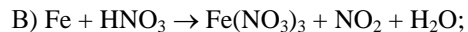
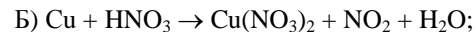
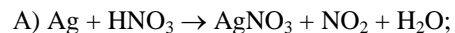
- понимать, в чем суть электронного баланса;
- знать область применения, преимущества и недостатки методов электронного и электронно-ионного баланса;
- уметь уравнивать окислительно-восстановительные реакции методами электронного и электронно-ионного баланса;
- делать сознательный выбор между электронным и электронно-ионным балансом в зависимости от условий реакции.

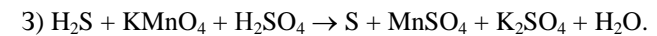
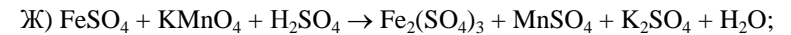
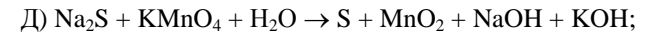
Задачи для самостоятельного решения

1. Уравняйте реакции методом электронного баланса:



2. Уравняйте реакции методом электронного баланса:

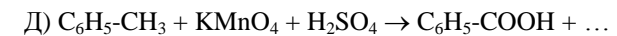
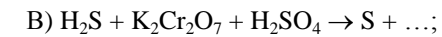
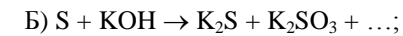
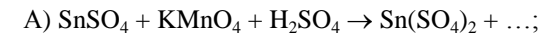




3*. Уравняйте реакции из №2 методом электронно-ионного баланса.

4*. Какие из реакций в №1 можно уравнять методом электронно-ионного баланса? Сделайте это.

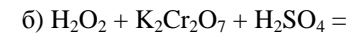
5*. Дополните и уравняйте реакции методом электронно-ионного баланса:



6*. (Мос. стомат., 1989). Закончите уравнение реакции и поставьте коэффициенты:



7*. (ВКНМ, 1997). Определите продукты и напишите уравнения реакций:



Электрохимия

Электрохимия изучает окислительно-восстановительные процессы, которые могут служить источником электрической энергии, и окислительно-восстановительные процессы, протекающие при воздействии электрической энергии.

2.1. Гальванический элемент

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное движение электронов – электрический ток. При этом энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых это происходит, называются химическими источниками тока, или гальваническими элементами.

Гальванический² элемент – устройство, в котором осуществляется превращение энергии химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию.

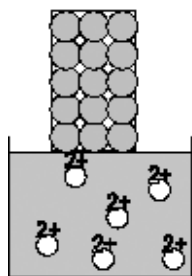
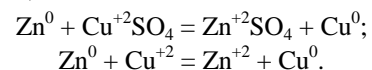
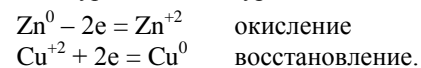


Рис. 1. Цинковая пластинка в растворе сульфата меди.

Рассмотрим реакцию, протекающую при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата меди (рис. 1):



Запишем уравнения полуреакций:



Обе полуреакции протекают в месте контакта цинка с раствором сульфата меди. Но условия опыта можно изменить и провести полуреакции окисления и восстановления отдельно, воспользовавшись для этого гальваническим элементом.

² По имени итальянского ученого Луиджи Гальвани (9.09.1737-4.12.1798), известного своими опытами по животному электричеству.

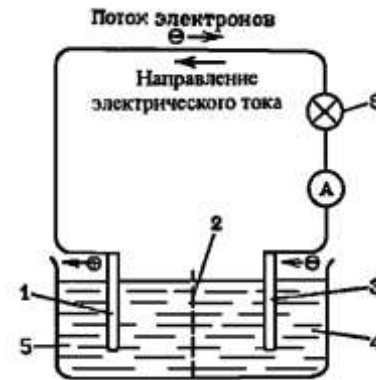


Рис. 2. Принципиальная схема гальванического элемента Якоби – Даниэля: 1 – цинковая пластина, 2 – диафрагма, 3 – медная пластина, 4 – раствор CuSO_4 , 5 – раствор ZnSO_4 , 6 – лампа накаливания.

В каждом гальваническом элементе есть два электрода³, один из которых является поставщиком электронов, а другой их принимает. При этом на одном электроде возникает избыток электронов (в данном примере – на цинке), а на другом – недостаток электронов (на меди).

Электроды – это металлические или графитовые объекты (обычно стержни или пластины), на которых происходит окисление или восстановление.

Катод – электрод, на котором происходит восстановление.

Анод – электрод, на котором происходит окисление.

Электрод с избытком электронов называют *отрицательным полюсом* гальванического элемента, а электрод с недостатком электронов – *положительным полюсом* (в элементе Якоби-Даниэля это соответственно цинковый и медный электроды). Отрицательным полюсом гальванического элемента является более активный металл, на котором имеется избыток электронов. Следовательно, анод в гальваническом элементе заряжен отрицательно. Положительным полюсом является менее активный металл, на котором имеется недостаток электронов. Следовательно, катод заряжен положительно.

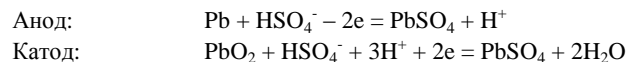
Электроны по внешнему участку цепи (по металлическому проводнику) переходят от отрицательного полюса гальванического элемента к положительному (от анода к катоду).

³ В общем случае две окислительно-восстановительных пары.

Значение гальванических элементов для получения электрического тока трудно переоценить. Батареи и аккумуляторы используются в транспортных средствах, в компьютерах, часах, осветительных приборах и везде, где нет доступа к электрической сети.

Наиболее распространен *свинцовый аккумулятор* напряжением 12 В. Он состоит из 6 элементов, каждый из которых дает напряжение 2 В. Анод каждого элемента выполнен из свинца, катод – PbO_2 , оба электрода погружены в электролит – раствор серной кислоты с массовой долей 35-40% .

Процессы, протекающие при работе аккумулятора:

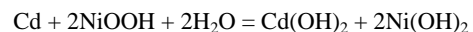
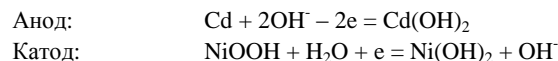


Во время работы аккумулятора расходуется серная кислота, изменяется ее концентрация и, следовательно, плотность раствора. Поэтому удобно контролировать степень зарядки аккумулятора по плотности электролита.

Реакция свинца с диоксидом свинца обратима. При перезарядке от внешнего источника энергии (автомобильного генератора или зарядного устройства) эта реакция идет в обратную сторону.

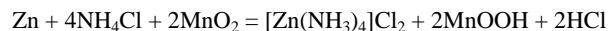
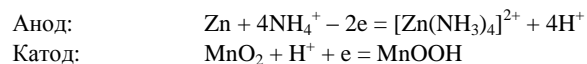
Никель-кадмиевый аккумулятор используется в различных бытовых устройствах и в компьютерах (ноутбуках). Активные массы электродов находятся в плоских коробочках с отверстиями. Активная масса катода – гидратированный оксид никеля NiOOH с добавлением графита для увеличения электропроводности, активная масса анода – смесь губчатого кадмия с порошком железа. Электролитом является раствор KOH . Напряжение одного элемента – около 1,5 В.

При работе протекают процессы:



Сухой элемент, или *элемент Лекланше* – это обычная батарейка напряжением 1,5 В, используемая в фонариках, радиоприемниках, детских игрушках, будильниках и т.п.

Элемент называется сухим, т.к. не содержит раствора в обычном понимании этого слова. Анод – цинковая оболочка батарейки, контактирующая с влажной пастой из MnO_2 , NH_4Cl и угля. В пасту погружен инертный катод – графитовый стержень. В другом варианте катодом является MnO_2 .



Эти батарейки нельзя перезаряжать.

После изучения раздела 2.1 Вы должны ...

- знать устройство и принципы работы гальванического элемента;
- уметь определять катод и анод и записывать электродные процессы;
- приводить примеры гальванических элементов.

2.2. Электродный потенциал

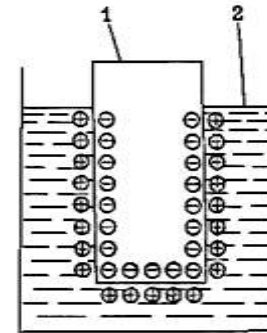


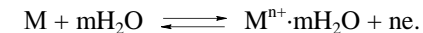
Рис. 3. Двойной электрический слой на границе металл – водный раствор его соли: 1 – металлическая пластина, 2 – раствор.

При погружении пластинок металла в водный раствор на их поверхности происходит взаимодействие атомов металла с диполями воды. В итоге на поверхности пластинки атомы металла, находящиеся в узлах кристаллической решетки, гидратируются и переходят («вытягиваются») в раствор в виде положительно заряженных ионов, оставляя в металле избыточные электроны:

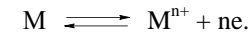


Металл при этом приобретает отрицательный заряд, а раствор в приповерхностной области – положительный (рис. 3).

По мере увеличения концентрации катионов M^{n+} в растворе у поверхности металла, их выход из металла уменьшается, а вероятность обратного процесса увеличивается. Когда скорость прямого процесса сравняется со скоростью обратного, то устанавливается подвижное (динамическое) равновесие:



Этот равновесный процесс можно записать условно и без гидратной воды:



Склонность металлов к окислению зависит от химической природы металла. Так, для цинка она значительно выше, чем для меди. При одинаковых условиях с цинковой пластины в раствор перейдет большее число ионов, чем с медной, следовательно, на цинковой пластине останется больше электронов.

Благодаря электростатическому притяжению между катионами и электронами катионы удерживаются вблизи поверхности металла. На границе металл-раствор создается двойной электрический слой (см. рис. 3) и появляется *разность электрических потенциалов*.

Разность электрических потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли, называется **электродным потенциалом**.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить. Однако можно измерить разность потенциалов между двумя различными электродами, приняв один из них за электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения можно использовать любой электрод. Традиционно принято приводить значения электродных потенциалов по отношению к стандартному водородному электроду (H^+/H_2 (ст)), предложенному Нернстом⁴.

Стандартный водородный электрод (рис. 4) представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем пористой платины (платиновой черни) и погруженную в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 М, через который пропускают чистый водород под давлением 1 атм (101,325 кПа) при 25°C (298 К).

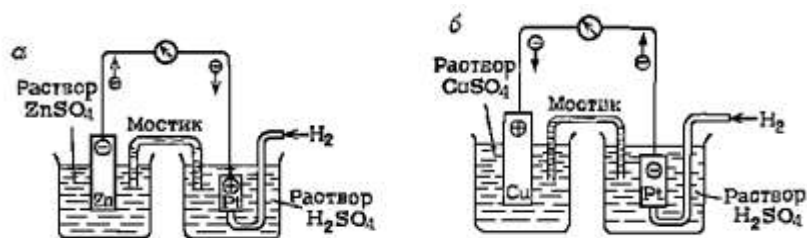


Рис. 4. Схема гальванической цепи со стандартным водородным электродом для определения стандартного электродного потенциала цинкового (а) и медного (б) электродов.

Водород хорошо растворяется в платине. На границе платина – серная кислота устанавливается равновесие:



Платина не принимает участия в окислении или восстановлении. Она лишь подводит ток к водороду.

⁴ Герман Вальтер Нернст (25.06.1864-18.11.1941) – немецкий физико-химик, один из основателей физической химии. В 1888 г. он опубликовал осмотическую теорию гальванического элемента. В 1888 и 1889 гг. он изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл фундаментальный закон, известный как уравнение Нернста. Благодаря этой работе 25-летний Нернст завоевал всемирное признание. Учебник физической химии «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики», вышедший в 1893 г., выдержал 15 переизданий и служил более трех десятилетий. В 1894 г. Нернст создал Институт физической химии и электрохимии кайзера Вильгельма. Кроме проблем электрохимии, он занимался химическим равновесием и термодинамикой, открыл 3-й закон термодинамики и обосновал недостижимость абсолютного нуля.

Потенциал водородного электрода легко воспроизводится, поэтому стандартный водородный электрод служит эталоном⁵. Стандартный водородный электрод вводят в электрический контакт с исследуемым электродом, получая гальванический элемент. Солевой мостик обычно заполнен раствором KCl. В этом гальваническом элементе измеряют разность потенциалов между электродами, иначе говоря, электродвижущую силу (ЭДС).

Стандартный электродный потенциал E^0 – разность потенциалов между системой металл/раствор соли металла и стандартным водородным электродом, измеренная в стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$, концентрации всех ионов 1 М).

Стандартные электродные потенциалы $E^0(\text{M}^{n+}/\text{M})$ имеют определенные значения (табл. 3). Они определены для полуреакций в форме восстановления:

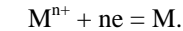
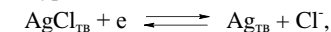


Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы металлов

катион/металл	E^0 , В	катион/металл	E^0 , В	катион/металл	E^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Al^{3+}/Al	-1,66	$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$	-0,058
Rb^+/Rb	-2,924	Ti^{2+}/Ti	-1,63	H^+/H_2	0,000
K^+/K	-2,923	V^{2+}/V	-1,18	$\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}$	0,20
Cs^+/Cs	-2,923	Mn^{2+}/Mn	-1,17	$\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}$	0,317
Ra^{2+}/Ra	-2,916	Cr^{2+}/Cr	-0,91	Cu^{2+}/Cu	0,345
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Zn^{2+}/Zn	-0,764	Ru^{2+}/Ru	0,45
Sr^{2+}/Sr	-2,888	$(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$	-0,74	(Cu^+/Cu)	0,531
Ca^{2+}/Ca	-2,79	Ga^{3+}/Ga	-0,560	$(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl})$	0,734
Na^+/Na	-2,713	Fe^{2+}/Fe	-0,473	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	0,792
Ac^{3+}/Ac	-2,600	Cd^{2+}/Cd	-0,403	Ag^+/Ag	0,799
La^{3+}/La	-2,522	Tl^+/Tl	-0,357	$(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$	0,850
Y^{3+}/Y	-2,372	In^{3+}/In	-0,338	Os^{2+}/Os	0,85
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Co^{2+}/Co	-0,29	Pd^{2+}/Pd	0,915
Sc^{2+}/Sc	-2,077	Ni^{2+}/Ni	-0,228	Ir^{3+}/Ir	1,15
Pu^{3+}/Pu	-2,03	Mo^{3+}/Mo	-0,2	Pt^{2+}/Pt	1,2
Be^{2+}/Be	-1,97	Sn^{2+}/Sn	-0,140	$\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}$	1,498
U^{3+}/U	-1,80	Pb^{2+}/Pb	-0,126	(Au^+/Au)	1,68

⁵ Однако на практике стандартным водородным электродом сейчас не пользуются. Это довольно сложная и весьма дорогая конструкция. В качестве электродов сравнения применяют другие электроды, например, хлоридсеребряный, в основе действия которого лежит полуреакция



и пересчитывают полученные значения на стандартный водородный электрод.

Стандартные электродные потенциалы характеризуют окислительную способность M^{n+} (а противоположные по знаку величины – восстановительную способность M).

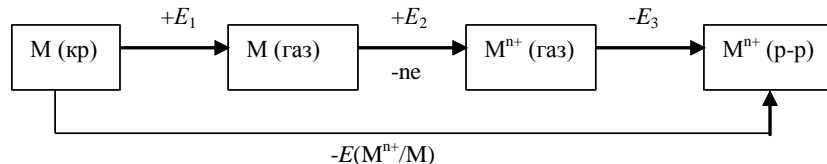
Если расположить металлы в ряд по увеличению их стандартных электродных потенциалов, то мы получим **электрохимический ряд напряжений металлов** (ряд активности металлов)⁶. В этот ряд для сравнения помещают и водород:

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H_2) Cu Hg Ag Pt Au

В этом ряду слева направо уменьшается восстановительная способность металла и увеличивается окислительная способность его катионов. Так, алюминий ($E^0 = -1,66$ В) – лучший восстановитель, чем цинк ($E^0 = -0,764$ В), а ионы Ag^+ ($E^0 = 0,799$ В) – более сильный окислитель, чем ионы Cu^{2+} ($E^0 = 0,345$ В).

Практическое использование электрохимического ряда напряжений металлов показано в разделе 1.3.2.

Обращает на себя внимание несоответствие между положением некоторых металлов в электрохимическом ряду напряжений и местом элементов в периодической таблице. Особенно выделяется литий. Это связано с тем, что взаимодействие металла с водой складывается из процессов, требующих затраты энергии (атомизация, т.е. разрушение кристаллической решетки, и ионизация), а также процесса гидратации, сопровождающегося выделением теплоты:



На разрушение кристаллической решетки затрачивается энергия. Поэтому, чем прочнее кристаллическая решетка металла, тем сильнее уменьшается его восстановительная способность при переходе к растворам.

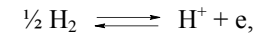
При гидратации (взаимодействии ионов с диполями воды) энергия выделяется. Чем сильнее гидратация ионов металла, тем сильнее возрастает его восстановительная способность при переходе к растворам. Наиболее сильно гидратируются катионы малого радиуса с высоким зарядом. Так, ион лития, имеющий наименьший радиус, создает около себя более значительное электрическое поле, чем, например, ион калия, и гидратируется с выделением большей энергии.

Следует помнить, что электрохимический ряд напряжений металлов, в отличие от периодической таблицы, не является отражением общих закономерностей изменения свойств элементов, а характеризует лишь окислительно-восстановительную

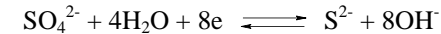
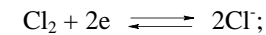
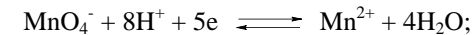
⁶ Для некоторых металлов существует, строго говоря, несколько электродных потенциалов: например, для хрома возможны пары Cr^{3+}/Cr и Cr^{2+}/Cr . Для построения электрохимического ряда напряжений берется только одна из них. В таблице 3 другая пара взята в скобки.

активность металлов при стандартных условиях *в водных растворах*. Для неводных растворов, где энергия сольватации ионов различных металлов меняется, взаимное положение металлов в ряду активности будет иным.

Понятие «стандартный потенциал» применяют не только для металлов в растворах, но распространяют на любые системы, содержащие окисленную и восстановленную форму. Например, это уже известная система:



а также



и т.д.

В таких случаях принято говорить не об электродном, а об **окислительно-восстановительном потенциале**. Стандартный электродный потенциал – частный случай более широкого понятия «стандартный окислительно-восстановительный потенциал».

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы различных систем приведены в справочниках.

После изучения раздела 2.2 Вы должны ...

- знать определения и различать понятия «электродный потенциал», «стандартный электродный потенциал» и «окислительно-восстановительный потенциал»;
- уметь объяснять возникновение электродного потенциала и знать методы его измерения;
- уметь пользоваться электрохимическим рядом напряжений металлов (см. раздел 1.3.2) и объяснять его происхождение.

Задачи с разбором

1. Свинец:

- А) более сильный восстановитель, чем медь;
 - Б) более сильный восстановитель, чем хром;
 - В) может вытеснить медь из соли в растворе;
 - Г) может вытеснить хром из соли в растворе;
 - Д) может вытесняться хромом из соли свинца в растворе;
 - Е) может вытесняться медью из соли свинца в растворе.
- Выберите правильные ответы.

Сравним положение свинца, меди и хрома в электрохимическом ряду напряжений металлов:

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn **Pb** (H₂) **Cu** Hg Ag Pt Au

Слева направо в этом ряду убывает восстановительная способность металла в водном растворе. Поэтому свинец более сильный восстановитель, чем медь, но менее сильный восстановитель, чем хром.

Металл, расположенный левее в электрохимическом ряду напряжений, вытесняет металлы, стоящие правее, из растворов их солей. Поэтому хром может вытеснить свинец, но свинец не может вытеснить хром; свинец может вытеснить медь, но медь не может вытеснить свинец.

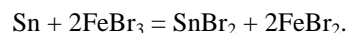
Ответ: а, в, д.

2. Сравните восстановительную способность галлия и алюминия в водном растворе, если $E^0(Ga^{3+}/Ga) = -0,56 В$, а $E^0(Al^{3+}/Al) = -1,66 В$.

Поскольку стандартный электродный потенциал алюминия ниже, чем галлия, то алюминий – более сильный восстановитель в водном растворе, чем галлий.

3*. (Биофак МГУ, 1998) Оловянную пластинку массой 16,9 г опустили в 435,5 г 20%-го раствора бромида железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля бромида железа (III) стала равной массовой доле соли олова (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

При опускании пластинки в раствор протекает реакция (возможная, согласно соотношению стандартных электродных потенциалов, см. табл. 4):



Пусть в реакцию вступило x моль Sn, тогда в растворе образовалось x моль SnBr₂ массой 279 x г. Масса прореагировавшего бромида железа (III) составит 296·2 x , тогда масса FeBr₃, оставшегося в растворе:

$$m(FeBr_3)_{p-p} = 435,5 \cdot 0,2 - 296 \cdot 2x = 87 - 592x \text{ г.}$$

Если массовые доли солей в одном и том же растворе равны, то и их массы равны:

$$87 - 592x = 279x.$$

Отсюда $x = 0,1$ моль.

Масса прореагировавшего олова

$$m(Sn)_{\text{прореаг}} = 119 \cdot 0,1 = 11,9 \text{ г.}$$

Масса пластинки после реакции

$$m = m(Sn) - m(Sn)_{\text{прореаг}} = 16,9 - 11,9 = 5,0 \text{ г.}$$

Ответ: 5,0 г.

Задачи для самостоятельного решения**1. Марганец:**

- А) более сильный восстановитель, чем железо;
 - Б) более сильный восстановитель, чем магний;
 - В) может вытеснить железо из соли в растворе;
 - Г) может вытеснить магний из соли в растворе;
 - Д) может вытесняться железом из соли марганца в растворе;
 - Е) может вытесняться магнием из соли марганца в растворе.
- Выберите правильные ответы.

2. Сравните восстановительную способность а) никеля и кобальта; б) урана и плутония; в) палладия и платины; г) рутения и осмия в водных растворах, воспользовавшись данными табл. 3.

3. Сравните окислительную способность катионов а) Cu^{2+} и Cu^+ ; б) Cr^{3+} и Cr^{2+} ; в) Fe^{3+} и Fe^{2+} ; г) Tl^{3+} и Tl^+ в водных растворах, воспользовавшись данными табл. 3.

4. Приведите пример двух пар металл/раствор, из которых можно составить гальванический элемент. Нарисуйте схему этого гальванического элемента, Напишите процессы, протекающие на электродах, и суммарную реакцию.

5*. (Биофак МГУ, 1998) Никелевую пластинку массой 25,9 г опустили в 555 г 10%-ного раствора сульфата железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля сульфата железа (III) стала равна массовой доле соли никеля (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

6*. Предложите способ, с помощью которого можно установить положение неизвестного металла в электрохимическом ряду напряжений. Опишите эксперимент.

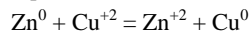
7*. Предположите, как будет выглядеть электрохимический ряд напряжений не в водном растворе, а в гексане. Аргументируйте свою точку зрения.

2.3. Электродвижущая сила

Электродвижущая сила (ЭДС) процесса складывается из потенциалов полуреакций:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2.$$

Так, для рассматриваемого ранее элемента Якоби-Даниэля



$$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2} \quad E_1^0 = -E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -(-0,764) = 0,764 \text{ В};$$

$$\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0 \quad E_2^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В};$$

$$E_{\Sigma} = E_1^0 + E_2^0 = 0,764 + 0,345 = 1,109 \text{ В}.$$

Можно рассчитывать ЭДС, находя разность табличных значений окислителя и восстановителя:

$$E_{\Sigma} = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст.}}$$

$$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2} \quad E_{\text{восст.}}^0 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,764 \text{ В};$$

$$\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0 \quad E_{\text{окисл.}}^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В};$$

$$E_{\Sigma} = E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0 = 0,345 - (-0,764) = 1,109 \text{ В}.$$

Процесс в гальваническом элементе протекает самопроизвольно, при этом вырабатывается электрический ток. Это означает, что ЭДС в гальваническом элементе должна быть > 0 .

Может ли ЭДС быть < 0 ? Может, но это значит, что соответствующая реакция не будет протекать самопроизвольно. Для ее проведения потребуется приложить напряжение, заставляя электрический ток протекать через раствор или расплав электролита. Это реализуется при электролизе.

Величина ЭДС связана с известным критерием протекания процессов – изменением свободной энергии Гиббса ΔG :

$$\Delta_r G = -nF \cdot E_{\Sigma},$$

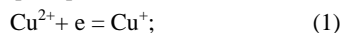
где n – число электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея (≈ 96500 Кл/моль).

Процесс протекает самопроизвольно, когда $\Delta_r G < 0$. Поскольку ЭДС и изменение свободной энергии Гиббса противоположны по знаку, то очевидно, что процесс самопроизволен при $E_{\Sigma} > 0$.

По аналогии, каждому потенциалу полуреакции можно поставить в соответствие ΔG данной полуреакции:

$$\Delta G = -nF \cdot E.$$

Отсюда следует правило сложения потенциалов последовательных полуреакций. Так как энергия Гиббса является функцией состояния, то для двух последовательных полуреакций, например:



суммой которых является полуреакция:



мы можем записать:

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2,$$

что эквивалентно:

$$-n_3 F \cdot E_3 = -n_1 F \cdot E_1 - n_2 F \cdot E_2.$$

Выразим E_3 через E_1 и E_2 :

$$E_3 = \frac{-n_1 F E_1 - n_2 F E_2}{-n_3 F} = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_3}.$$

Проверим:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \frac{1 \cdot 0,159 + 1 \cdot 0,531}{2} = 0,345,$$

что совпадает со справочным значением стандартного электродного потенциала.

Обратите внимание, что, в отличие от изменения энергии Гиббса, потенциалы последовательных полуреакций неаддитивны:

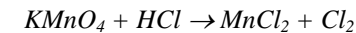
$$E_3 \neq E_1 + E_2.$$

После изучения раздела 2.3 Вы должны ...

- уметь рассчитывать электродвижущую силу для любой окислительно-восстановительной системы на основании окислительно-восстановительных потенциалов;
- уметь рассчитывать ЭДС окислительно-восстановительной реакции на основании ее $\Delta_r G$ (и других термодинамических параметров – $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $K_{\text{равн}}$), а также решать обратную задачу;
- уметь находить потенциалы последовательных полуреакций на основании окислительно-восстановительных потенциалов, представленных в справочнике.

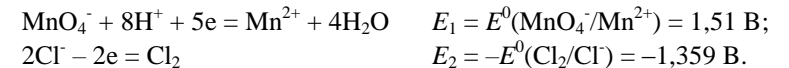
Задачи с разбором

1. Найдите ЭДС реакции



в стандартных условиях.

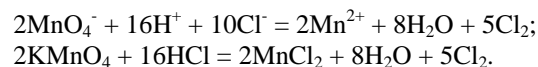
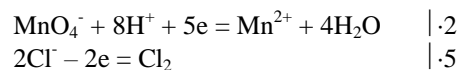
Найдем в справочнике соответствующие полуреакции и выпишем их окислительно-восстановительные потенциалы:



Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 1,51 + (-1,359) = 0,151 \text{ В}.$$

Обратите внимание, что в справочнике, где приводятся потенциалы, даны готовые полуреакции, которые можно использовать для легкого уравнения реакции:

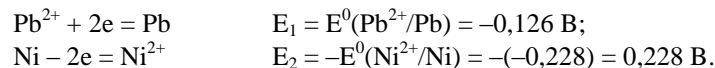


Ответ: 0,151 В.

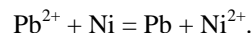
2. Вычислите ЭДС свинцово-никелевого гальванического элемента, если металлы находятся в растворах их солей с концентрацией 1 моль/л.

Концентрации растворов стандартные. По умолчанию считаем и другие условия стандартными. Найдем в табл. 3 значения стандартных электродных потенциалов никеля и свинца. $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,228$ В, $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126$ В.

Как определить, что будет окислителем, а что восстановителем? Нам известно, что система представляет собой гальванический элемент, т.е. ЭДС больше нуля. В таком случае окислитель – ионы Pb^{2+} , восстановитель – металлический никель:



Суммарная реакция:



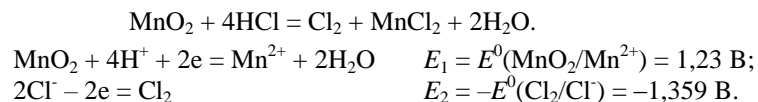
Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = -0,126 + 0,228 = 0,102 \text{ В}.$$

Ответ: 0,102 В.

3. На основании справочных данных о значениях электродных потенциалов установите, возможна ли окислительно-восстановительная реакция между MnO_2 и HCl .

Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно, если ее ЭДС больше 0. Найдем ЭДС реакции



Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

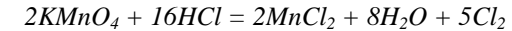
$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 1,23 + (-1,359) = -0,129 \text{ В}.$$

Это приводит нас к парадоксальному ответу: ЭДС меньше нуля, и реакция не идет. Но эта реакция применяется на практике для получения хлора. Как объяснить противоречие? На самом деле мы рассчитали ЭДС для стандартных условий (концентрации всех веществ 1 М) и 25°C, а реакция проводится далеко не в стандартных условиях ($\text{HCl}_{\text{конц}}$, нагревание). В стан-

дартных условиях она действительно не идет, так что в полученном ответе нет ничего противоречащего реальности.

Ответ: Реакция невозможна (в стандартных условиях).

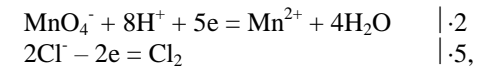
4. Найдите $\Delta_r G$ реакции



в стандартных условиях.

$$\Delta_r G = -nF \cdot E_{\Sigma}$$

Воспользуемся значением ЭДС данной реакции, рассчитанным в задаче 1 (0,151 В). Число электронов, участвующих в реакции, согласно составленному электронно-ионному балансу

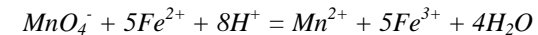


равно 10.

$$\Delta_r G_{298}^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 0,151 = -145715 \text{ Дж} \approx -146 \text{ кДж.}$$

Ответ: -146 кДж.

5. Рассчитайте константу равновесия реакции



при 25°C, если $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$, а $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$.

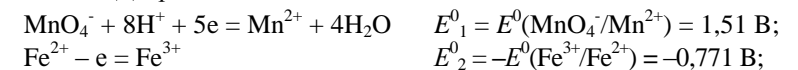
Константа равновесия связана с изменением свободной энергии Гиббса в реакции:

$$K_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}},$$

а изменение свободной энергии Гиббса, в свою очередь, с ЭДС:

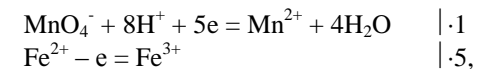
$$\Delta_r G = -nF \cdot E_{\Sigma}$$

Рассчитаем ЭДС реакции:



$$E_{\Sigma} = E_1^0 + E_2^0 = 1,51 + (-0,771) = 0,739 \text{ В.}$$

Число электронов, участвующих в реакции, согласно составленному электронно-ионному балансу



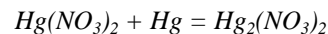
равно 5.

$$\Delta_r G_{298}^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 0,739 = -356567,5 \text{ Дж;}$$

$$K_{\text{равн}} = 2,7^{-\frac{-356567,5}{8,31 \cdot 298}} = 1,3 \cdot 10^{62}.$$

Ответ: $1,3 \cdot 10^{62}$.

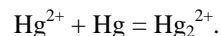
6. Определите ЭДС реакции



в стандартных условиях, используя термодинамические данные:

	Hg^{2+}_{p-p}	$\text{Hg}_2^{2+}_{p-p}$	$\text{Hg}_{ж}$	$\text{NO}_3^-_{p-p}$
$\Delta_f H^0_{298}, \text{кДж/моль}$	174,0	168,2	0	-207,5
$S^0_{298}, \text{Дж/К}\cdot\text{моль}$	-22,6	74,1	75,9	147,3

Запишем реакцию в ионном виде:



Видно, что нитрат-ионы не принимают участия в процессе.

Определим $\Delta_r G^0_{298}$ этой реакции. Для этого вначале найдем стандартное изменение энтальпии и энтропии этой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= \Delta_f H^0_{298}(\text{Hg}_2^{2+}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{Hg}^{2+}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{Hg}) = \\ &= 168,2 - 174,0 - 0 = -5,8 \text{ кДж} = -5800 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0_{298} &= S^0_{298}(\text{Hg}_2^{2+}) - S^0_{298}(\text{Hg}^{2+}) - S^0_{298}(\text{Hg}) = \\ &= 74,1 - (-22,6) - 75,9 = 20,8 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}; \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} = -5800 - 298 \cdot 20,8 = -11998 \text{ Дж}.$$

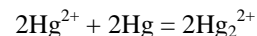
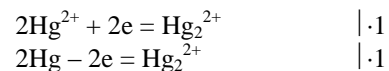
Изменение свободной энергии Гиббса связано с ЭДС реакции:

$$\Delta_r G = -nF \cdot E_{\Sigma}.$$

Выразим отсюда ЭДС:

$$E_{\Sigma} = -\frac{\Delta_r G}{nF}.$$

Чтобы определить число электронов, участвующих в процессе, составим электронно-ионный баланс:



В этом процессе участвуют 2 электрона, но на реакцию



приходится в два раза меньше, т.е. 1 электрон. Подставим значения в выражение для ЭДС:

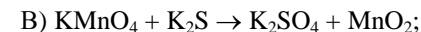
$$E_{\Sigma} = -\frac{-11998}{1 \cdot 96500} = 0,124 \text{ В}.$$

Ответ: 0,124 В.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите ЭДС а) железно-марганцевого; б) медно-оловянного; в) кобальтово-цинкового; г) кадмиево-галлиевого гальванического элемента, если металлы находятся в растворах их солей с концентрацией 1 моль/л.

2. Найдите ЭДС реакций

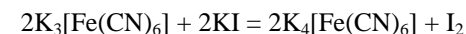


в стандартных условиях, если $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ В, $E^0(MnO_4^-/MnO_2, OH^-) = 0,60$ В, $E^0(Cl_2/Cl^-) = 1,359$ В, $E^0(SO_4^{2-}/S, H^+) = 0,36$ В, $E^0(SO_4^{2-}/S^{2-}, OH^-) = -0,68$ В, $E^0(S/S^{2-}) = -0,476$ В.

3*. Найдите $\Delta_r G^0_{298}$ реакций из задачи 2.

4*. Найдите константы равновесия реакций из задачи 2 при 25°C.

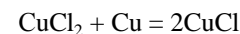
5*. Определите ЭДС реакции



в стандартных условиях, используя термодинамические данные:

	$[Fe(CN)_6]^{3-}_{p-p}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}_{p-p}$	I_{p-p}	$I_{2\text{кр}}$
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	635,1	530,1	-55,9	0
S^0_{298} , Дж/К·моль	267,8	92,1	109,4	116,5

6*. Определить ЭДС реакции



в стандартных условиях, используя термодинамические данные:

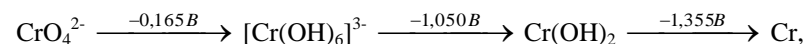
	Cu^{2+}_{p-p}	$Cu_{кр}$	$CuCl_{кр}$	Cl^-_{p-p}
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	67,0	0	-137,3	-167,2
S^0_{298} , Дж/К·моль	-92,8	33,2	87,0	56,6

7*. Найдя $E^0(Cr^{3+}/Cr)$ и $E^0(Cr^{2+}/Cr)$ в табл. 3, вычислите $E^0(Cr^{3+}/Cr^{2+})$.

8*. Найдя $E^0(Tl^{3+}/Tl)$ и $E^0(Tl^+/Tl)$ в табл. 3, вычислите $E^0(Tl^{3+}/Tl^+)$.

9*. Диспропорционирует ли а) MnO_2 ; б) MnO_4^{2-} в стандартных условиях, если $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$ В, $E^0(MnO_4^-/MnO_2) = 1,69$ В, $E^0(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = 0,558$ В? Недостающие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов найдите, исходя из предложенных.

10*. Исходя из схемы:



определите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы переходов а) $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr(OH)_2$; б) $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr$; в) $[Cr(OH)_6]^{3-} \rightarrow Cr$.

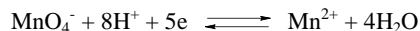
2.4. Уравнение Нернста

В условиях, отличных от стандартных (иная концентрация электролита, иная температура) окислительно-восстановительные потенциалы E будут иметь другие значения. Их можно рассчитать, исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E^0 , по **уравнению Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.}}^x}{C_{\text{восст.}}^y},$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(К·моль), T – абсолютная температура, n – число электронов, участвующих в полуреакции, F – число Фарадея, C – молярные концентрации⁷, соответственно, окисленной и восстановленной форм, x и y – коэффициенты в уравнении полуреакции перед представителями окисленной и восстановленной форм.

Например, уравнение Нернста для потенциала полуреакции



для разбавленных водных растворов (в предположении, что концентрация воды постоянна) запишется так:

$$E = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

После подстановки численных значений универсальной газовой постоянной, числа Фарадея и при переходе к десятичным логарифмам уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл.}}^x}{C_{\text{восст.}}^y},$$

а для расчетов при температуре 25° (298 К) можно использовать следующую форму уравнения:

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

Насколько сильно влияет отличие концентрации от стандартной на значение потенциала? Рассчитаем потенциал медного электрода в растворе с концентрацией ионов Cu^{2+} 0,001 М (при 25°С):

$$E = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,257 \text{ В.}$$

Полученная величина существенно меньше стандартного значения (0,345 В).

Поскольку окислительно-восстановительный потенциал существенно зависит от концентрации электролита, то можно получить гальванический элемент, приводя в контакт химически одинаковые электроды, отличающиеся только концентрацией электролита. Такие гальванические элементы называют *концентрационными*.

⁷ Строго говоря, в этом выражении следует использовать не концентрации, а активности.

Насколько сильно влияет отличие температуры от стандартной на значение потенциала? Рассчитаем потенциал медного электрода в растворе с концентрацией ионов Cu^{2+} 0,001 М при 100°C:

$$E = 0,345 + \frac{1,984 \cdot 10^{-4} \cdot 373}{2} \lg 0,001 = 0,297 \text{ В,}$$

что не очень заметно (на 0,040 В) отличается от значения при 25°C.

В табл. 4 приведены значения фактора $1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T$ для некоторых температур.

Таблица 4

Значения фактора $1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T$ для разных температур

t, °C	0	5	10	15	20	25	30
$1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0,054	0,055	0,056	0,057	0,058	0,059	0,060

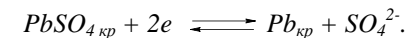
Несмотря на сравнительно слабую температурную зависимость потенциала, можно получить гальванический элемент, приводя в контакт химически одинаковые электроды, отличающиеся только температурой. На подобном принципе основано действие термопар.

После изучения раздела 2.4 Вы должны ...

- уметь записывать уравнение Нернста для любых окислительно-восстановительных систем;
- уметь рассчитывать потенциалы полуреакций и ЭДС в условиях, отличающихся от стандартных.

Задачи с разбором

1. Запишите уравнения Нернста для окислительно-восстановительной системы:



Общий вид уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.}}^x}{C_{\text{восст.}}^y}.$$

Число электронов, участвующих в процессе, для данной реакции равно 2. Окисленная форма – PbSO_4 . Это твердое вещество, и его концентрация не входит в уравнение Нернста. Восстановленная форма – свинец (твердое вещество, концентрация которого не входит в уравнение Нернста) и сульфат-ион.

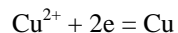
Подставим эти данные в уравнение Нернста:

$$E = E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}.$$

2. Вычислите электродный потенциал меди в растворе CuSO_4 с концентрацией 0,1 моль/л.

Найдем в табл. 4 стандартный электродный потенциал меди $E^0 = 0,345$ В. Поскольку условия не стандартные (концентрации отличаются от 1 моль/л), воспользуемся уравнением Нернста.

Для электродного процесса



$n = 2$. Поскольку о температуре ничего не говорится в условии, считаем ее стандартной: 298 К. Окисленная форма в данном процессе – Cu^{2+} , восстановленная форма – Cu . Так как восстановленная форма представляет собой твердое вещество, то ее молярная концентрация в уравнение Нернста не входит.

Подставим все значения:

$$E = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,316 \text{ В.}$$

Ответ: 0,316 В.

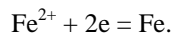
3. При какой концентрации ионов Fe^{2+} электродный потенциал железа равен 0?

Найдем в табл. 4 стандартный электродный потенциал железа $E^0 = -0,473$ В.

Воспользуемся уравнением Нернста

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

для электродного процесса



Обозначим концентрацию ионов Fe^{2+} за x .

По условию $E = 0$:

$$0 = -0,473 + \frac{0,059}{2} \lg x.$$

Отсюда

$$\lg x = \frac{0,473 \cdot 2}{0,059} = 16,$$

и $x = 10^{16}$ моль/л.

Ясно, что концентрация 10^{16} моль/л – очень большая величина, которая не может быть реализована в водном растворе. Таким образом, электродный потенциал железа не сможет стать равным 0 за счет изменения концентрации раствора.

Ответ: 10^{16} моль/л; такая концентрация не может быть достигнута.

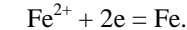
4. При какой температуре электродный потенциал железа в растворе с концентрацией ионов железа 2,7 моль/л равен 0?

Найдем в табл. 4 стандартный электродный потенциал железа $E^0 = -0,473$ В.

Воспользуемся уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.}}^x}{C_{\text{восст.}}^y},$$

для электродного процесса



Примем за x температуру.

По условию $E = 0$:

$$0 = -0,473 + \frac{8,31 \cdot x}{2 \cdot 96500} \ln 2,7.$$

Отсюда

$$x = \frac{0,473 \cdot 2 \cdot 96500}{1 \cdot 8,31} = 10985 \text{ К}.$$

Величина температуры 10985 К тоже недостижима для реальных водных растворов. Электродный потенциал железа не удастся довести до 0.

Обратите внимание, что, несмотря на нелепость результата, он представляет собой вполне конкретный ответ. Задачу мы решили. Хотя она и лишена *практического* смысла, но представляет собой неплохую тренировку навыков по обращению с уравнением Нернста.

Ответ: 10985 К; такая температура не может быть достигнута для водного раствора.

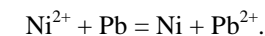
5. Вычислите ЭДС свинцово-никелевого гальванического элемента, если концентрация раствора соли Pb^{2+} составляет 0,00001 моль/л, соли никеля – 0,1 моль/л.

Запишем уравнения Нернста для электродных потенциалов свинца и никеля, приняв температуру по умолчанию за 298 К:

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 0,00001 = -0,274 \text{ В};$$

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,228 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,258 \text{ В}.$$

Обратите внимание, что потенциал никеля стал в этих условиях больше потенциала свинца (в стандартных условиях ситуация обратная)! Окислителем будут катионы никеля, восстановителем – свинец, суммарная реакция:



$$\text{Pb} - 2e = \text{Pb}^{2+} \quad E_1 = -E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -(-0,274) = 0,274 \text{ В};$$

$$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni} \quad E_2 = E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,258 \text{ В}.$$

Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

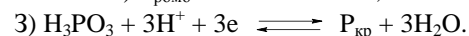
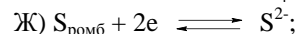
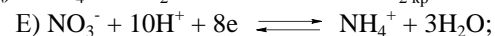
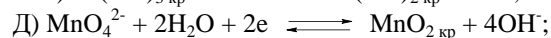
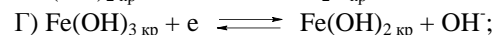
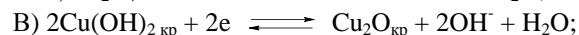
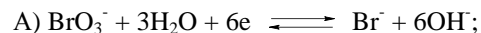
$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 0,274 + (-0,258) = 0,016 \text{ В.}$$

Видно, что ЭДС этого гальванического элемента очень мала, тока он практически не дает.

Ответ: 0,016 В.

Задачи для самостоятельного решения

1. Запишите уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем:



2*. При какой концентрации ионов Sn^{2+} электродный потенциал олова равен 0? При какой концентрации ионов Fe^{3+} потенциал Fe^{3+}/Fe равен 0? При какой концентрации ионов Cu^{2+} электродный потенциал меди равен 0? Обсудите достоверность полученных результатов.

3*. При какой температуре потенциал а) Sn^{2+}/Sn , б) Fe^{3+}/Fe , в) Cu^{2+}/Cu равен 0, если концентрация ионов составляет 0,0001 М? Обсудите достоверность полученных результатов.

4*. Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента с а) цинковыми; б) серебряными; в) индиевыми; г) водородными электродами, если концентрация соответствующих ионов у одного электрода 0,1 М, а у другого – 0,0001 М.

5*. ЭДС, возникающая между двумя растворами соли с концентрациями 0,01 М и 0,00001 М, равна 0,177 В при 298,15 К. Вычислите заряд катиона.

6*. Чему равен рН раствора, в котором потенциал платины, насыщенной водородом, равен а) –0,236 В; б) 0,150 В; в) –0,500 В; г) 0,000 В? Обсудите достоверность полученных результатов.

2.5. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

В электролитической ячейке (электролизере), так же как и в гальваническом элементе, окисление и восстановление разделены в пространстве (протекают на разных электродах – катоде и аноде). Принципиальное различие заключается в том, что процессы в электролитической ячейке и в гальваническом элементе имеют противоположные направления.

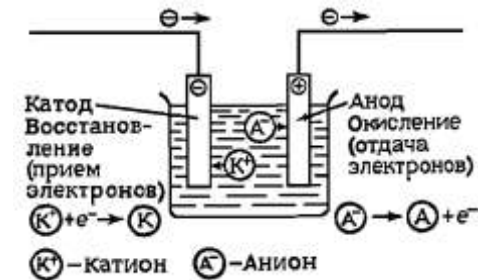


Рис. 5. Схема электролитической ячейки.

Гальванический элемент – источник электрического тока, а электролизер – потребитель электрического тока. В гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую. В электролизере, наоборот, электрическая энергия превращается в химическую: образующиеся вещества более энергоемки, чем исходные ($\Delta_r G > 0$). В гальваническом элементе электрохимические процессы протекают самопроизвольно, $\Delta_r G < 0$, ЭДС больше 0. В электролизере электрохимические процессы идут под внешним воздействием электрического тока, ЭДС меньше 0.

Следует обратить внимание на то, что в электролитической ячейке, в отличие от гальванического элемента, катод заряжен отрицательно, а анод – положительно.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывает состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.).

2.6.1. Электролиз расплавов

Самый простой случай – электролиз расплава с *инертным* (не окисляющимся) *анодом*.

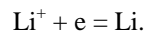
Под действием приложенной разности потенциалов катионы движутся к отрицательно заряженному катоду, а анионы – к положительно заряженному аноду. На катоде происходит восстановление катиона, на инертном аноде – окисление аниона.

Пример 1. Рассмотрим электролиз расплава гидроксида лития (составим схему электродных процессов и напишем уравнение электролиза).

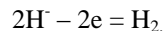
Гидрид лития – электролит, в расплаве он диссоциирует:



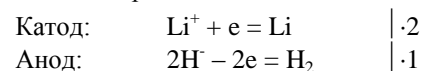
Катионы лития движутся к катоду и восстанавливаются на нем с выделением металлического лития:



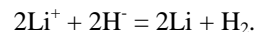
Гидрид-ионы движутся к аноду и окисляются на нем с выделением молекулярного водорода:



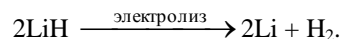
Можно составить электронный баланс:



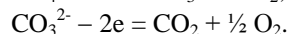
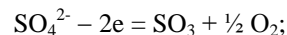
Сумма электродных процессов:



Итоговое уравнение:

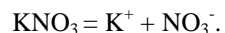


Кислородсодержащие анионы претерпевают на аноде разрушение, например:

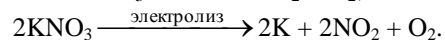
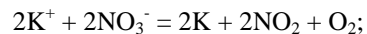
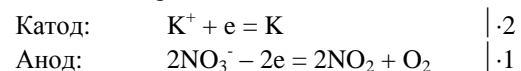


Пример 2. Рассмотрим электролиз расплава нитрата калия.

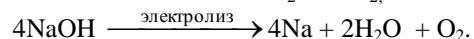
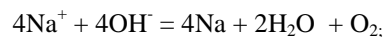
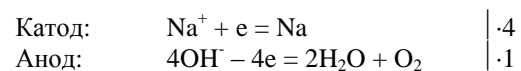
Нитрат калия диссоциирует в расплаве на ионы:



Запишем электродные процессы (не забывая, что нитрат-анион будет разрушаться) и составим электронный баланс:



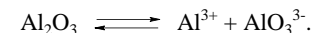
Пример 3. Рассмотрим электролиз расплава гидроксида натрия.



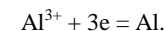
Если материал анода способен окисляться в условиях электролиза, то говорят об электролизе с *активным анодом*. Анодный процесс при этом усложняется. В качестве примера рассмотрим промышленное получение алюминия из глинозема Al_2O_3 .

Пример 4. Промышленное получение алюминия.

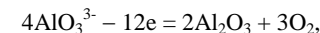
Оксид алюминия плавится при очень высокой температуре (~2050°C), поэтому получить его расплав затруднительно. Кроме того, оксид алюминия – очень слабый электролит и плохо проводит электрический ток. Поэтому в качестве электролита используют⁸ 4%-ный раствор Al_2O_3 в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ с добавками фторидов натрия и кальция. Эта смесь имеет гораздо более низкую температуру плавления (около 960°C) и хорошо проводит ток. Диссоциация оксида алюминия происходит по схеме:



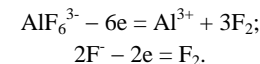
В расплаве присутствуют несколько типов катионов (Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+}). Поскольку алюминий – менее активный металл по сравнению с натрием и кальцием, то катион Al^{3+} восстанавливается легче. Напряжение электролиза (4-5 В) подобрано так, чтобы восстанавливался только алюминий. Катодный процесс:



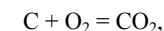
Из присутствующих в расплаве анионов легче окисляется AlO_3^{3-} :



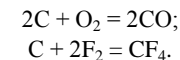
но в условиях электролиза не исключается окисление и других анионов (побочные процессы):



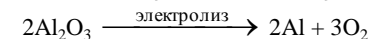
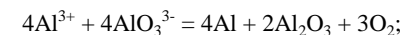
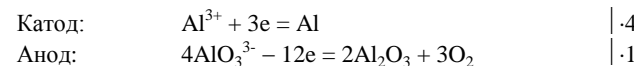
Аноды представляют собой композит на основе угля. При выделении на угольном аноде таких агрессивных газов, как кислород и фтор, анод окисляется. Основная реакция:



побочные реакции:

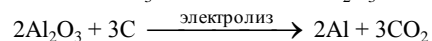
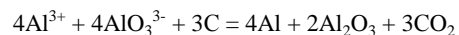
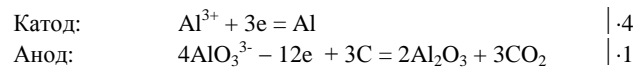


Таким образом, к электрохимическим процессам



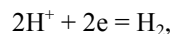
⁸ Этот способ предложил в 1886 г. американец Чарльз Мартин Холл (1863-1914) в возрасте 21 года. После его внедрения стоимость алюминия упала более чем в 3600 раз. Любопытно, что практически одновременно с Холлом сходную идею выдвинул французский металлург Поль Луи Туссен Эру. Еще любопытнее, что оба новатора родились в одном и том же году и умерли в один год.

добавляется окисление анода, и суммарный процесс выглядит так:

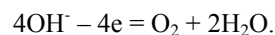


2.6.2. Электролиз водных растворов

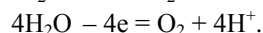
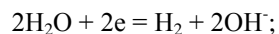
В отличие от расплава, в водных растворах электролитов присутствует вода – еще одно вещество, способное претерпевать окислительно-восстановительные превращения. Простейшее объяснение окислительно-восстановительных превращений воды на электродах состоит в том, что в этих полуреакциях участвуют ионы H^+ и OH^- . Так, катодный процесс можно было бы записать как:



а анодный:



Такие полуреакции действительно могут протекать в кислой или щелочной среде (при электролизе раствора кислоты или основания). Однако в чистой воде или в нейтральных растворах концентрация ионов H^+ и OH^- очень мала (10^{-7} М при 25°C). То есть вода – крайне слабый электролит. Поэтому правильнее считать, что в нейтральных растворах в электродных процессах участвуют молекулы воды:



Молекулы воды конкурируют с катионами за «право» восстанавливаться на катоде, а с анионами – за «право» окисляться на аноде. Результат зависит от сравнительной восстановительной и окислительной способности катионов (анионов) электролита и воды.

Катодные процессы

На катоде протекает в первую очередь тот процесс восстановления, которому соответствует большее значение стандартного электродного потенциала. Иными словами, процесс зависит от положения катиона электролита в электрохимическом ряду напряжений металлов. При этом возможны три принципиально разных случая:

1. Катионы металлов, имеющие малую величину стандартного электродного потенциала (металлы левее Al включительно в электрохимическом ряду напряжений), неспособны восстанавливаться из водных растворов, поскольку вода восстанавливается легче.

2. Катионы металлов, имеющие среднюю величину стандартного электродного потенциала (металлы между алюминием и водородом в электрохимическом ряду напряжений), восстанавливаются параллельно с восстановлением воды. Идут одновременно оба процесса.

3. Катионы металлов, имеющие высокий стандартный электродный потенциал (металлы правее водорода в электрохимическом ряду напряжений), практически полностью восстанавливаются при электролизе водных растворов.

Это можно представить в виде схемы:

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb	(H ₂) Cu Hg Ag Pt Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + ne = \text{M}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + ne = \text{M}$ $(2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2)$

Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то их выделение на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала. Так, из водного раствора смеси солей Ag⁺, Cu⁺, Fe²⁺ сначала будут восстанавливаться катионы серебра, потом катионы меди и, наконец, катионы железа (последние – параллельно с восстановлением воды).

Анодные процессы

Если анод растворим в условиях электролиза (активный анод: железо, медь и т.п.), то независимо от природы аниона электролита на аноде происходит окисление материала анода:



Характер процессов, протекающих на инертном (нерастворимом) аноде, зависит прежде всего от способности аниона электролита к окислению. Возможны два случая:

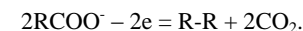
1. Довольно легко (легче, чем вода) окисляются анионы бескислородных кислот (кроме фторид-иона) и анионы карбоновых кислот.
2. Анионы кислородсодержащих кислот и фторид-ион окисляются труднее, чем вода, поэтому при электролизе раствора электролита с такими анионами будет окисляться вода.

Это можно представить в виде схемы:

I ⁻ Br ⁻ S ²⁻ Cl ⁻ OH ⁻	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ (и др. кислородсодержащие) F ⁻
$\text{An}^{m-} - me = \text{An}$ $(4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O})$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$

Если в растворе несколько разных анионов, способных окисляться, то окисляться в первую очередь будет тот, который стоит левее в этой схеме (тот, окислительно-восстановительный потенциал для которого меньше).

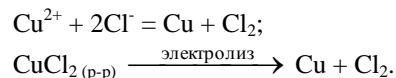
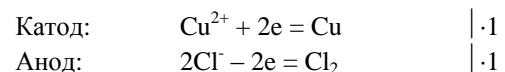
Анионы карбоновых кислот RCOO⁻ окисляются по реакции:



Пример 5. Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида меди (II).



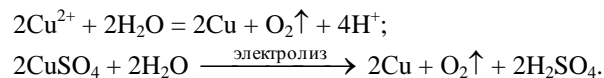
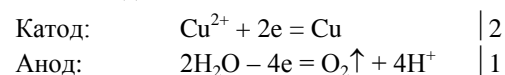
Медь находится правее водорода в электрохимическом ряду напряжений и, следовательно, катион меди восстанавливается легче воды. Хлорид-анион окисляется легче воды. Запишем электродные процессы и составим электронный баланс:



Пример 6. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата меди (II).

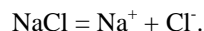


Сульфат-ион не окисляется из водных растворов. Вместо него на аноде будет окисляться вода.

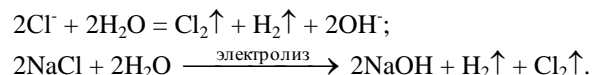
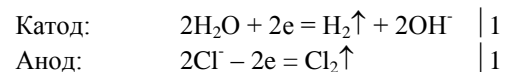


Обратите внимание: среда у анода в процессе электролиза становится кислой.

Пример 7. Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия.



Натрий стоит левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений. Следовательно, катион натрия не будет восстанавливаться из водного раствора. Вместо него на катоде восстанавливается вода.

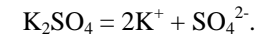


Обратите внимание: среда у катода в процессе электролиза становится щелочной.

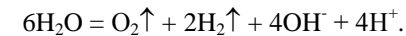
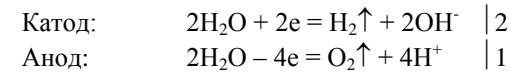
Этот процесс применяют в промышленности для получения водорода, хлора и гидроксида натрия. Для того, чтобы выделяющийся хлор не реагировал со щелочью, анодное и катодное пространства разделяют полупроницаемой мембраной. Тот же процесс, но без использования мембраны, приводит к

получению гипохлорита натрия NaClO или хлората натрия NaClO_3 (продукты взаимодействия хлора с образующейся щелочью в разных условиях).

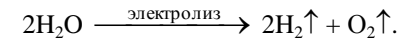
Пример 8. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата калия.



Катион калия стоит левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений. Следовательно, на катоде восстанавливается вода. Сульфат-ион не окисляется из водных растворов, и на аноде будет окисляться вода.

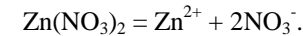


Ионы водорода и гидроксид-ионы не могут существовать в растворе одновременно. Они тут же взаимодействуют и образуют воду. После приведения подобных слагаемых итоговое уравнение выглядит так:

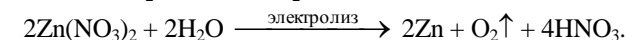
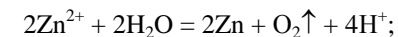
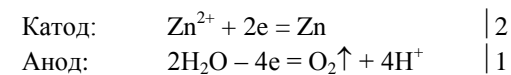
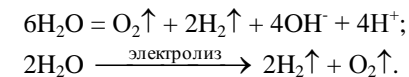
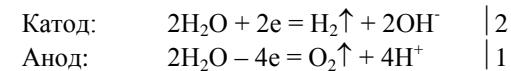


Процесс сводится к электролитическому разложению воды. Какую роль играет в этом сульфат калия? Электролиз чистой воды провести нереально, поскольку вода – очень слабый электролит и плохо проводит ток. Электролиз воды идет в растворах электролитов, катионы и анионы которых не участвуют в электродных процессах и являются только переносчиками тока (в данном случае катионы калия и сульфат-ионы).

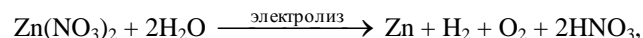
Пример 9. Рассмотрим электролиз водного раствора нитрата цинка.



Нитрат-ион окисляется труднее, чем вода. Поэтому на аноде идет окисление воды. Цинк стоит в электрохимическом ряду напряжений металлов между алюминием и водородом. Следовательно, на катоде параллельно пойдут процессы восстановления цинка и восстановления воды. Поэтому придется составить две схемы:



Категорически нельзя суммировать катодные процессы и записывать «уравнение» типа:

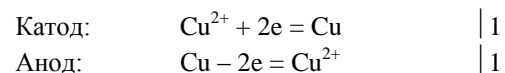


так как речь идет о двух *разных* и *независимых друг от друга* процессах, а подобные «уравнения» диктуют определенные количественные соотношения (в данном случае 1:1) между ними.

Пример 10. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата меди (II) с медным анодом.



Медный анод не является инертным (под инертными электродами при электролизе растворов подразумеваются платина, уголь, графит). Поэтому будет протекать окисление анода (его растворение). На катоде восстанавливаются катионы меди.



$$0 = 0$$

Процесс электролиза, таким образом, сводится к переносу меди с анода на катод. Какой же в нем смысл?

Электролиз с активным анодом имеет важное техническое значение. В частности, он широко применяется для очистки металлов – электрорафинирования. Рассмотренный процесс представляет собой основу электролитического рафинирования меди. Анод представляет собой черновую (загрязненную примесями) медь, катод – тонкий лист очищенной меди. Напряжение электролиза подобрано так, чтобы примеси, являющиеся более активными металлами, чем медь, не могли восстанавливаться из этого раствора. Примеси, являющиеся менее активными металлами (например, серебро, золото), не окисляются на аноде. Они скапливаются в металлическом виде в сборнике шлама, находящемся под анодом, и представляют собой ценный побочный продукт рафинирования.

Другое применение электролиза с активным анодом – гальванотехника. В гальванотехнике получили широкое распространение такие способы покрытия, как никелирование, хромирование, серебрение, золочение и др. Получение тонких металлических покрытий основано на катодном восстановлении. Так, будущий никелированный чайник – катод в электролитической ячейке, а источником никеля является никелевый анод.

Видом гальванотехники является гальванопластика – получение электроосаждением металла металлических копий различных предметов (например, художественных изделий), печатных схем в радиотехнике и т.п.

2.6.3. Напряжение разложения

Для практического осуществления электролиза конкретного электролита необходимо определенное минимальное напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах ионы.

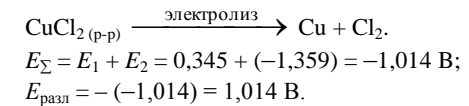
Напряжение разложения электролита – это минимальное напряжение (разность потенциалов) между электродами, при котором начинает протекать электролиз.

Напряжение разложения численно равно и противоположно по знаку ЭДС реакции:

$$E_{\text{разл}} = -E_{\Sigma}.$$

Противоположность по знаку следует из того, что все процессы электролиза идут с затратой электрической энергии и имеют отрицательную ЭДС.

Пример 11. Определим напряжение разложения хлорида меди (II) при электролизе его водного раствора в стандартных условиях.

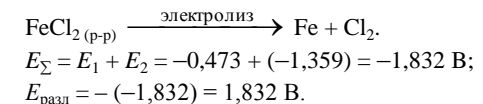


Таким образом, для начала протекания электролиза в этом случае достаточно напряжения 1,014 В.

Рассчитав напряжения разложения, можно узнать, какой из нескольких катионов или анионов, содержащихся в растворе, будет разряжаться на катоде или аноде.

Пример 12. Какой из катионов – ион меди или железа – будет разряжаться на катоде при электролизе раствора, содержащего CuCl_2 и FeCl_2 , если напряжение электролиза: а) 1,5 В; б) 2,0 В?

Напряжение разложения хлорида меди (II) рассчитано выше и составляет 1,014 В. Рассчитаем напряжение разложения хлорида железа (II):



А) Напряжение электролиза 1,5 В выше, чем напряжение разложения хлорида меди, но ниже, чем напряжение разложения хлорида железа. Поэтому в данных условиях на катоде будут восстанавливаться только катионы меди.

Б) Напряжение электролиза 2 В превышает напряжение разложения и хлорида меди, и хлорида железа. В данных условиях на катоде могут восстанавливаться катионы и меди, и железа. Выделение меди более энергетически выгодно, но выделение железа тоже будет протекать. Это два независимых параллельных процесса.

На практике напряжение разложения оказывается выше, чем рассчитанное, так как каждая электролитическая ячейка обладает внутренним сопротивлением. Протекание электродных процессов может тормозиться предшествующими или последующими процессами, идущими более медленно. Это прежде всего процессы переноса частиц в растворе (подход к электроду частиц, участвующих в окислении или восстановлении, удаление продуктов окисления или восстановления с поверхности электродов). Кроме того, медленно протекает разрушение гидратной оболочки ионов (без разрушения гидратной оболочки ион не может разрядиться), а также последующие процессы объединения атомов в двухатомные молекулы H_2 , O_2 , Cl_2 и т.п.

Повышение напряжения, необходимое для развития процесса электролиза, называется **перенапряжением**.

Значение перенапряжения зависит от природы электролита (т.е. от химической природы ионов, которые должны окисляться или восстанавливаться), а также от природы электрода и состояния его поверхности.

Явление перенапряжения обычно нежелательно, потому что оно приводит к повышенному расходу электроэнергии. Однако иногда оно оказывается полезным и позволяет провести такие электрохимические процессы, которые без перенапряжения не ведут к желаемому результату. Так, гальваническое хромирование возможно потому, что сказывается влияние перенапряжения водорода. По этой же причине удается электрохимически осаждать из растворов такие сравнительно активные металлы, как железо и цинк. С помощью электродов, на которых водород проявляет особенно высокое перенапряжение (например, ртутного электрода), удается выделить из водных растворов даже такие активные металлы, как натрий.

2.6.4. Законы электролиза

Количественная характеристика процессов электролиза определяется законами, установленными Фарадеем⁹ в 1833 г.

I закон. Количество вещества, выделяющиеся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

$$m = k \cdot Q,$$

где k – коэффициент пропорциональности (электрохимический эквивалент), Q – количество электричества, равное $I \cdot t$.

⁹ Майкл Фарадей (1791 – 1867) – английский физик, химик и физико-химик, основоположник учения об электромагнитном поле. Открыл и детально изучил электромагнитную индукцию, доказал тождество различных видов электричества, ввел представление о силовых линиях, электрическом и магнитном поле, открыл парамагнетизм и диамагнетизм. Фарадей изучал также электрические разряды в газах, пытаясь выяснить природу электричества. Стремясь установить количественные соотношения между различными видами электричества, Фарадей начал исследования по электролизу, открыл его законы (сейчас называемые законами Фарадея) и ввел сохранившуюся доныне терминологию в этой области.

К его открытиям относятся также получение бензола, сжижение хлора и некоторых др. газов.

Электрохимический эквивалент численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит 1 Кл электричества. Электрохимический эквивалент вещества равен его химическому эквиваленту, деленному на число Фарадея:

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

II закон. При прохождении одинакового количества электричества через растворы или расплавы разных электролитов количество веществ, выделившихся на электродах, пропорционально их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_3}{\mathcal{E}_3} = const$$

$$\left(\frac{m_1}{n_1 F} = \frac{m_2}{n_2 F} = \frac{m_3}{n_3 F} = const \right).$$

Иными словами, равные количества электричества выделяют эквивалентные массы веществ.

Чтобы выделить 1 эквивалент вещества, нужно пропустить через раствор или расплав электролита 96485 Кл электричества. Это количество электричества называется числом Фарадея.

Число Фарадея F равно произведению числа Авогадро на заряд электрона:

$$F = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

Физический смысл числа Фарадея состоит в том, что оно выражает величину заряда 1 моля электронов (или однозарядных ионов).

I и II законы Фарадея имеют историческое значение. Сейчас закон электролиза выражают более удобной общей формулой.

Количество вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорционально силе тока и времени электролиза и обратно пропорционально числу электронов, участвующих в процессе:

$$v = \frac{It}{nF},$$

где I – сила тока в амперах, t – время в секундах, n – число электронов, участвующих в электродном процессе, F – число Фарадея.

В большинстве случаев при электролизе не весь ток тратится на выделение веществ, потому что возможны и побочные процессы. В таких случаях коэффициент использования электрического тока будет меньше 1 (менее 100%). В электрохимических производствах коэффициент использования электрического тока находят как частное от деления практически полученного вещества на количество вещества, которое должно выделиться по законам Фарадея. Называется эта величина **выходом по току α** :

$$\alpha = \frac{V_{np}}{V_{теор}} = \frac{m_{np}}{m_{теор}} (\cdot 100\%).$$

После изучения раздела 2.5 Вы должны ...

- знать принципиальные отличия между гальваническим элементом и электролитической ячейкой;
- записывать катодные и анодные процессы и схемы электролиза с инертным и активным анодом для расплавов и растворов электролитов;
- делать обоснованный вывод о том, какой катион или анион из смеси будет выделяться при электролизе в первую очередь;
- использовать законы Фарадея для расчета количественных характеристик электролиза;
- уметь рассчитывать напряжение разложения электролита на основании окислительно-восстановительных потенциалов;
- знать основные области применения электролиза с инертным и активным анодом.

Задачи с разбором

1. Можно ли подвергнуть электролизу водный раствор: а) хлорида калия; б) сульфата свинца; в) глицерина?

Для того, чтобы протекал электролиз водного раствора, вещество должно прежде всего быть растворимым в воде. Сульфат свинца не удовлетворяет этому условию (его можно подвергнуть электролизу только в расплаве).

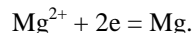
Растворимость в воде – необходимое, но не достаточное условие. Кроме этого, вещество должно быть электролитом. Глицерин – неэлектролит, поэтому подвергаться электролизу он не будет.

Хлорид калия – хорошо растворимый сильный электролит. Его водный раствор подвергается электролизу.

Ответ: а) да; б) нет; в) нет.

2. Что выделится на катоде при электролизе расплава хлорида магния $MgCl_2$: а) Mg ; б) Mg^{2+} ; в) Cl_2 ; г) H_2 ?

Чтобы сделать выбор, нужно записать катодный процесс. Это восстановление катиона:

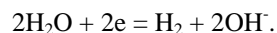


Обратите внимание: в процессе участвует катион Mg^{2+} , но выбор ответа б) будет ошибкой: спрашивается, что *выделится* на катоде, а не что восстанавливается на нем. Выделяется, конечно, металлический магний.

Ответ: а.

2. Что выделится на катоде при электролизе водного раствора хлорида магния $MgCl_2$: а) Mg ; б) Mg^{2+} ; в) Cl_2 ; г) H_2 ?

В водном растворе конкурирующий катодный процесс – восстановление воды. Магний стоит левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений металлов. Значит, вода восстанавливается легче, чем магний:

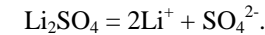


На катоде при этом выделяется водород.

Ответ: г.

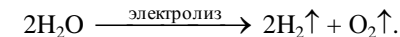
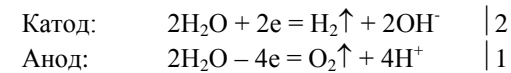
3. При электролизе водного раствора сульфата лития на одном из электродов выделяется газ тяжелее воздуха, без цвета и запаха. Какова молярная масса газа, выделяющегося на втором электроде?

Составим схему электролиза раствора сульфата лития:



Литий находится левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений металлов. Следовательно, на катоде восстанавливается вода.

Сульфат-ион окисляется труднее, чем вода. Значит, на аноде окисляется вода.

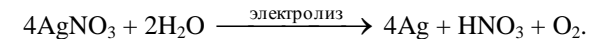
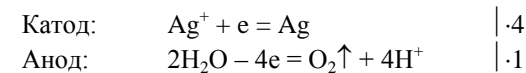


В результате электролиза выделяются два газа, оба без цвета и запаха: водород и кислород. Но если водород легче воздуха, то кислород тяжелее воздуха. Значит, именно он упоминается в условии задачи. Следовательно, газ, выделяющийся на другом электроде, – водород. Его молярная масса 2 г/моль.

Ответ: 2 г/моль.

4. При электролизе водного раствора нитрата серебра с графитовыми электродами на аноде выделился кислород массой 8 г. Сколько г серебра выделилось на катоде?

Для решения этой задачи необязательно знать количественные закономерности электролиза, достаточно записать электродные процессы и суммарное уравнение реакции:

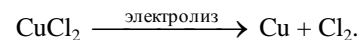
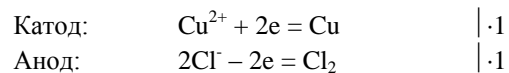


Кислорода по условию выделилось 8 г. Это составляет $8/32$, т.е. 0,25 моль. Серебра, согласно уравнению реакции, образуется в 4 раза больше, то есть $0,25 \cdot 4 = 1$ моль. Зная молярную массу серебра $M = 108$ г/моль, вычислим массу серебра: она равна $1 \cdot 108 = 108$ г.

Ответ: 108 г.

5. Через раствор хлорида меди пропускали ток силой 100 А в течение 1 ч. Вычислите массы веществ, выделившихся на каждом электроде.

Запишем электродные процессы и суммарное уравнение реакции:



Для решения воспользуемся законом электролиза:

$$\nu = \frac{It}{nF},$$

не забывая, что в него входят величины с размерностью в системе СИ (т.е. часы необходимо перевести в секунды, 1 ч = 3600 с).

Количество вещества меди, согласно уравнению реакции, равно количеству вещества хлора и равно

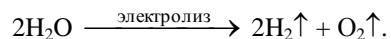
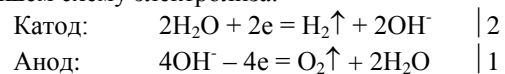
$$\nu = \frac{100 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 1,865 \text{ моль.}$$

Это составит $1,865 \cdot 64 = 119$ г меди и $1,865 \cdot 71 = 132$ г хлора.

Ответ: 119 г меди и 132 г хлора.

6. (Химфак МГУ, 1988) Водный раствор гидроксида натрия подвергли электролизу при силе тока 10 А в течение 268 часов. Осталось 50 г 24%-ного раствора гидроксида натрия. Определите первоначальную концентрацию раствора.

Запишем схему электролиза:



Масса конечного раствора 50 г, значит, масса оставшегося NaOH (она же исходная масса гидроксида натрия, т.к. NaOH не расходуется при электролизе):

$$m(\text{NaOH}) = 50 \cdot 24 / 100 = 12 \text{ г.}$$

Воспользуемся законом Фарадея (не забыв перевести часы в секунды):

$$\nu = \frac{It}{nF} \Rightarrow m = \frac{ItM}{nF}.$$

На катоде выделяется водород, $M = 2$ г/моль.

$$m(\text{H}_2) = \frac{10 \cdot 268 \cdot 3600 \cdot 2}{2 \cdot 96500} = 100 \text{ г.}$$

На аноде выделяется кислород, $M = 32$ г/моль.

$$m(\text{O}_2) = \frac{10 \cdot 268 \cdot 3600 \cdot 32}{4 \cdot 96500} = 800 \text{ г.}$$

Общая масса выделившихся веществ

$$m = 100 + 800 = 900 \text{ г.}$$

Масса исходного раствора

$$m(\text{исх.р-ра}) = 900 + 50 = 950 \text{ г.}$$

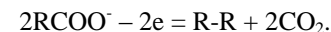
Теперь найдем массовую долю гидроксида натрия в этом растворе:

$$\omega(\text{NaOH}) = 12/950 = 0,0126, \text{ или } 1,26\%.$$

Ответ: 1,26%.

7. (Биофак МГУ, 2001) При электролизе водного раствора калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде выделилась смесь газов с плотностью по гелию 12,17. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

При электролизе растворов солей карбоновых кислот на аноде происходит процесс:



Таким образом, в полученной смеси на каждый моль алкана приходится 2 моля углекислого газа. Примем молярную массу алкана за X , тогда средняя молярная масса газовой смеси будет выражаться так:

$$\bar{M} = 0,33X + 0,67 \cdot 44 = 0,33X + 29,48.$$

В свою очередь, ее можно рассчитать по плотности газовой смеси:

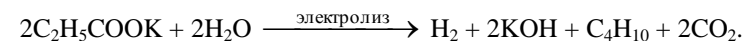
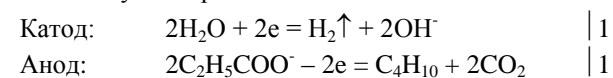
$$\bar{M} = D_{\text{He}} \cdot M(\text{He}) = 12,17 \cdot 4 = 48,68.$$

Составим уравнение:

$$0,33X + 29,48 = 48,68.$$

Отсюда $X = 58$, $M(\text{R}) = 58/2 = 29$ г/моль, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, исходная соль – $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$.

Запишем схему электролиза:



Ответ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$ (пропионат калия).

Задачи для самостоятельного решения

1. Можно ли подвергнуть электролизу водные растворы: а) спирта; б) сульфата бария; в) серной кислоты; г) кислорода; д) оксида алюминия; е) гидроксида лития; ж) водорода; з) гидроксида цинка; и) сахарозы; к) иодоводородной кислоты; л) поваренной соли; м) оксида кремния; н) азотной кислоты; о) фосфата алюминия; п) муравьиного альдегида; р) бромида магния; с) хлорида серебра; т) гидроксида бария; у) глюкозы; ф) аргона; х) кремниевой кислоты; ц) карбоната натрия?

2. При электролизе расплавов каких веществ на аноде выделится водород: а) HCl ; б) LiH ; в) CH_3COOH ; г) CaH_2 ?

3. При электролизе расплавов каких веществ на аноде выделится водород: а) H_3PO_4 ; б) NaN ; в) MgH_2 ; г) KCl ?

4. Что выделится на аноде при электролизе расплава сульфида натрия Na_2S : а) Na ; б) H_2 ; в) S^{2-} ; г) Na^+ ; д) S ; е) O_2 ?

5. Что выделится на катоде при электролизе раствора бромида рубидия RbBr : а) Rb ; б) H_2O ; в) Br_2 ; г) Rb^+ ; д) H_2 ; е) Br^- ?

6. Что выделится на аноде при электролизе раствора сульфата цинка ZnSO_4 : а) Zn ; б) O_2 ; в) SO_2 ; г) Zn^{2+} ; д) H_2 ; е) SO_3 ?

7. Что выделится на катоде при электролизе раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: а) Ni ; б) H_2O ; в) O_2 ; г) Ni^{2+} ; д) H_2 ; е) NO_3^- ?

8. Напишите схемы электролиза расплавов: а) KNO_3 , б) Na_2SO_4 , в) Rb_2CO_3 , г) CaS .

9. Изобразите схемы электролиза с инертными электродами водных растворов: а) бромида меди; б) нитрата серебра; в) иодида лития; г) сульфата железа (III); д) хлорной кислоты HClO_4 ; е) гидроксида рубидия.

10. Составьте схемы электролиза: а) водного раствора сульфата никеля с растворимым никелевым анодом; б) водного раствора сульфата хрома с растворимым хромовым анодом.

11. При электролизе водного раствора хлорида бария на одном из электродов выделяется газ без цвета и запаха. Какова молекулярная масса газа, выделяющегося на втором электроде?

12. При электролизе водного раствора бромида калия на одном из электродов выделяется газ без цвета и запаха. Какова молекулярная масса вещества, выделяющегося на втором электроде?

13. При электролизе водного раствора нитрата натрия на одном из электродов выделяется газ легче воздуха, без цвета и запаха. Какова молекулярная масса вещества, выделяющегося на втором электроде?

14. При электролизе раствора сульфата натрия получили 280 л кислорода. Чему равна масса вещества, подвергшегося разложению электрическим током?

15. При электролизе раствора нитрата магния получили 140 л кислорода. Чему равна масса вещества, подвергшегося разложению электрическим током?

16. Через раствор а) сульфата натрия; б) иодида натрия; в) нитрата серебра; г) бромида меди пропускали ток силой 10 А в течение 5 ч. Вычислите массы веществ, выделившихся на каждом электроде.

17*. Почему натрий не получают электролизом водных растворов солей натрия? Как можно получить натрий с помощью электролиза?

18*. Можно ли получить железо электролизом водных растворов солей железа? Почему железо не получают таким способом?

19*. Вычислите напряжение разложения а) бромида цинка; б) бромида никеля; в) бромида марганца; г) бромида железа (II) в стандартных условиях, если $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,087 \text{ В}$. Как изменится напряжение разложения, если от бромидов перейти к иодидам? $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}$.

20*. (Химфак МГУ, 1987) При электролизе 1000 г 5%-ного раствора нитрата натрия на аноде выделилось 80 л кислорода, измеренного при температуре 25°C и давлении 930 мм рт.ст. Рассчитайте процентную концентрацию нитрата натрия после проведения электролиза.

21*. (Химфак МГУ, 1993) Электролиз 470 г 8%-ного раствора нитрата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 19,6 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

22*. (ФНМ МГУ, 2004) При проведении электролиза водного раствора сульфата меди, который длился 12 ч 30 мин, силу тока поддерживали постоянной. Через 50 мин с момента начала электролиза на катоде началось выделение газа. Определить массовое содержание соли в исходном растворе, если за время электролиза масса раствора уменьшилась в 1,778 раза.

Оглавление

ГЛАВА I	3
Окислительно-восстановительные реакции	3
1.1. Место окислительно-восстановительных реакций в классификации химических реакций	3
1.1.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций	5
1.2. Степень окисления.....	9
1.3. Окислители и восстановители.....	16
1.3.1. Типичные окислители	16
1.3.2. Типичные восстановители.....	21
1.3.3. Окислительно-восстановительная двойственность	23
1.4. Расстановка коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.....	28
1.4.1. Метод электронного баланса.....	28
1.4.2. Метод электронно-ионного баланса	32
ГЛАВА II	38
Электрохимия	38
2.1. Гальванический элемент	38
2.2. Электродный потенциал.....	41
2.3. Электродвижущая сила	48
2.4. Уравнение Нернста	54
2.5. Электролиз	59
2.6.1. Электролиз расплавов	59
2.6.2. Электролиз водных растворов	62
2.6.3. Напряжение разложения	67
2.6.4. Законы электролиза.....	68
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	76