

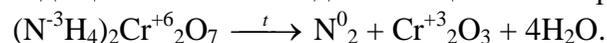
10. ОВР. Электролиз

Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) – реакция, в результате которой изменяются СтОк элементов.

Не бывает так, чтобы СтОк атомов только уменьшались или только увеличивались. В ОВР обязательно происходит и увеличение, и уменьшение СтОк.

Случается так, что СтОк увеличивается и уменьшается у элементов, находящихся в составе одного вещества. Например:

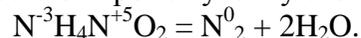


Случается так, что СтОк увеличивает и уменьшает один и тот же элемент. Например:



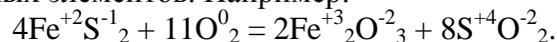
Такие реакции называют **реакциями диспропорционирования**.

Случается так, что уменьшают и увеличивают СтОк атомы одного и того же элемента в разных СтОк, а в продукте реакции атомы этого элемента приобретают промежуточную СтОк. Например:



Такие реакции называют **реакциями сопропорционирования**.

Случается и так, что СтОк увеличивают (или уменьшают) несколько разных элементов. Например:



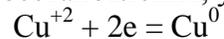
Окисление и восстановление

ОВР состоит из 2 процессов:

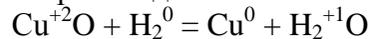
1. **Окисление** – это отдача электронов. СтОк атома, участвующего в процессе окисления, возрастает. Например:



2. **Восстановление** – это принятие электронов. СтОк 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.

Участники описанных процессов:

Cu^{+2} принимает электроны восстанавливается окислитель
 H_2^0 отдает электроны окисляется восстановитель

Окислитель – атом, принимающий электроны (или вещество, в состав которого входит этот атом).

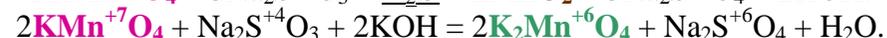
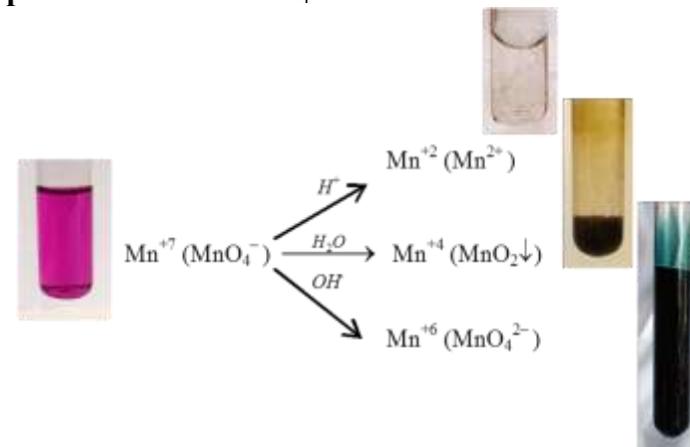
Восстановитель – атом, отдающий электроны (или вещество, в состав которого входит этот атом).

Типичные окислители

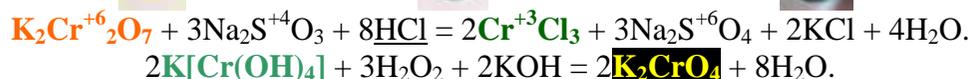
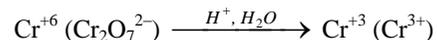
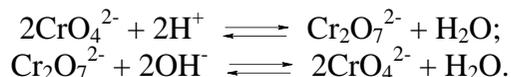
- простые вещества – неметаллы (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; O_2 , O_3)
- соединения металлов в высоких СтОк ($KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , PbO_2 , $NaBiO_3$...)

Металлы в высоких СтОк, как правило, входят в состав анионов: например, BiO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$. Обычно они восстанавливаются до катионов в низких СтОк.

Перманганат-ион MnO_4^- – сильный окислитель.



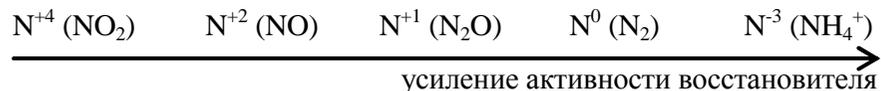
Дихромат-ион и хромат-ион – также хорошие окислители. В растворах между ними существует равновесие, которое смещается к дихромату в кислой среде и к хромату в щелочной:



- соединения неметаллов в высоких СтОк (HNO_3 , H_2SO_4 , кислородсодержащие соединения галогенов)

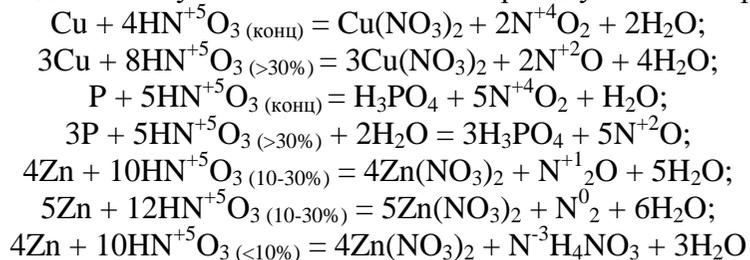
Азотная кислота любой концентрации и серная кислота с концентрацией выше 25% окисляют не за счет ионов H^+ , как обычные кислоты, а за счет N^{+5} и S^{+6} .

Продукты восстановления азотной кислоты:



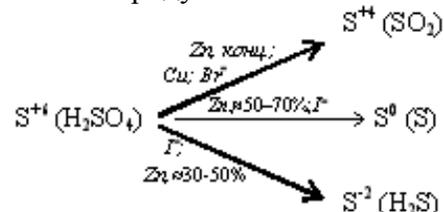
увеличение концентрации кислоты

Почему увеличение концентрации приводит к меньшей глубине восстановления? Потому что частица восстановителя в конц. кислоте находится в окружении большого числа молекул кислоты. Отдаваемые восстановителем электроны распределяются по всем молекулам кислоты, и каждой из них достается немного (1 электрон). А в разбавленной кислоте по соседству с частицей восстановителя хорошо если окажется одна молекула кислоты. Ей-то и перепадут все электроны.

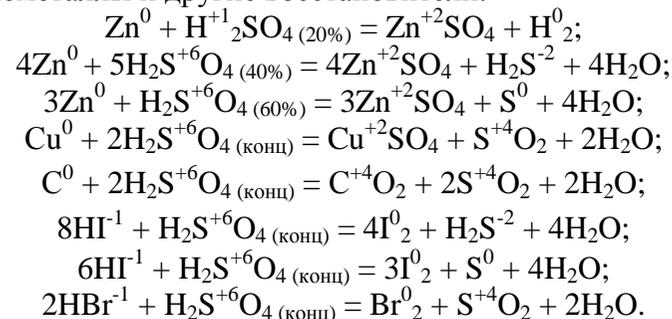


Благодаря хорошим окислительным свойствам азотная кислота растворяет металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений правее водорода (вспомните: обычные кислоты на это неспособны!). Однако, чтобы растворить золото и платину, азотной кислоты недостаточно. Для этого берут более сильный окислитель – царскую водку – смесь концентрированных азотной и соляной кислот.

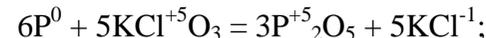
Продукты восстановления серной кислоты:



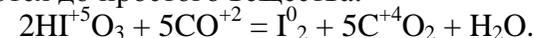
Напомним, что при концентрациях серной кислоты менее 25% выделяется водород. Окислительные свойства серной кислоты слабее, чем азотной. Но концентрированная серная кислота может растворять медь, стоящую в ряду напряжений правее водорода, окислять неметаллы и другие восстановители.



Кислородсодержащие соединения хлора и брома (HClO , HClO_2 , KClO_3 , KBrO_3 , KClO_4) восстанавливаются в галогенид-ион:

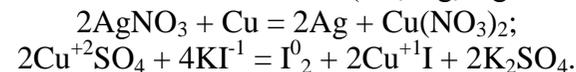


Однако кислородсодержащие соединения иода восстанавливаются до простого вещества:



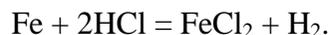
- катионы металлов в высших или промежуточных СтОк (Fe^{3+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})

Металлы, образующие катионы с разными СтОк, восстанавливаются сильными восстановителями до низшей положительной СтОк (например, Cu^{2+} до Cu^+). Довольно легко восстанавливаются до M^0 лишь катионы малоактивных металлов (Au , Ag , Hg и т.п.).



- ионы H^+

Любая кислота является окислителем за счет ионов H^+ . Однако они способны окислить лишь металлы, стоящие левее водорода в электрохимическом ряду напряжений. Металлы, образующие катионы с переменными стОк, окисляются ионами H^+ , как правило, до M^{2+} (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} и т.п.):

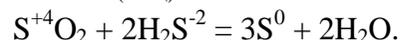
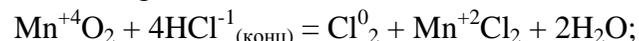


Чтобы окислить их до высшей стОк, требуется более сильный окислитель:



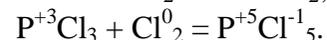
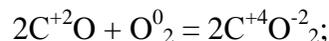
Типичные восстановители

- металлы
- некоторые неметаллы (не самые активные): H_2 , C , S , P , Si , $B \dots$
- ионы металлов, имеющих переменную стОк, в низких стОк: Fe^{+2} , Cu^+ , Sn^{2+}
- неметаллы в отрицательных стОк: Cl^- , Br^- , I^- , $S^{2-} \dots$



Чем более типичен неметалл, тем худшим восстановителем является соответствующий анион. Почему? Чем меньше радиус, тем крепче атом удерживает внешние электроны (закон Кулона!). Самые маленькие радиусы – у самых типичных неметаллов. Их анионы отдают электроны неохотно. А фторид-ион не может восстановить ни одно вещество!

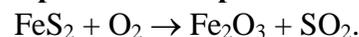
- другие соединения неметаллов в низких стОк: CO , Na_2SO_3 , $NaH_2PO_2 \dots$



Электронный баланс

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

Уравнивание реакций с помощью электронного баланса:

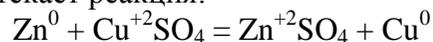


этап	выполнение
1. Найдем элементы, у которых меняется стОк.	Fe (окисляется, восстановитель), S (окисляется, восстановитель) и O (восстанавливается, окислитель). Отметим, что в этой реакции 2 восстановителя!
2. Запишем процессы окисления и восстановления.	В окислении участвуют разные атомы: $Fe^{+2} - e = Fe^{+3}$ и $(S_2)^{-2} - 10e = 2S^{+4}$. Можно было бы записать 2-ю реакцию как $(*) S^{-1} - 5e = S^{+4}$, но количества атомов железа и серы жестко связаны: на 1 атом Fe приходится 2 атома S. Процесс окисления должен быть один, поэтому просуммируем обе реакции: $FeS_2 - 11e = Fe^{+3} + 2S^{+4}$. Если бы мы записали вторую реакцию в виде (*), то суммировать следовало бы одну 1-ю реакцию с двумя 2-ми реакциями. В итоге процесс окисления получается таким же. Восстановление: $O_2 + 4e = 2O^{-2}$.
3. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.	$FeS_2 - 11e = Fe^{+3} + 2S^{+4}$ ·4 $O_2 + 4e = 2O^{-2}$ ·11
4. Суммируем окисление и восстановление.	$4FeS_2 + 11O_2 = 4Fe^{+3} + 8S^{+4} + 22O^{-2}$.
5. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.	$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$. Поскольку атомы O в правой части распределены между двумя веществами, то начинаем расставлять коэффициенты с других атомов: Fe и S. Затем ставим коэффициент 11 перед молекулой O_2 . Можем проверить себя, сосчитав число атомов O справа от равенства и убедившись, что оно равно 22.

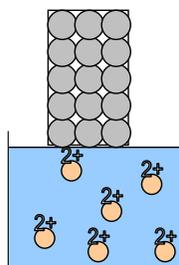
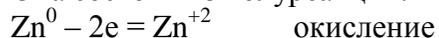
Гальванический элемент

Представьте себе одну из самых простых ОВР – реакцию более активного металла с раствором соли менее активного металла. Например, опустим в раствор сульфата меди цинковую пластинку (справа).

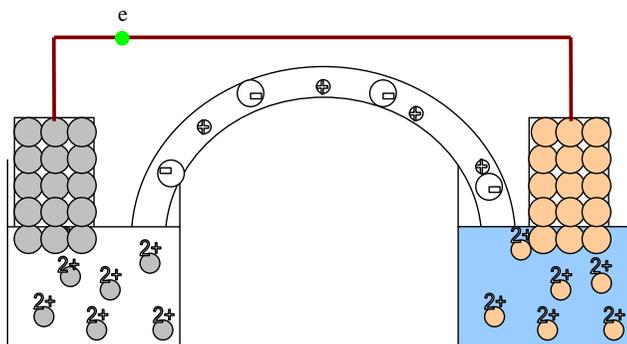
Протекает реакция:



Она состоит из полуреакций:



Но условия опыта можно изменить и провести полуреакции окисления и восстановления отдельно:



Слева изображена цинковая пластинка, погруженная в раствор ZnSO_4 , а справа – медная в растворе CuSO_4 . Обе пластины (электроды) соединены проводником, а сосуды с растворами – солевым мостиком (трубка с раствором соли, например, сульфата натрия).

Слева происходит окисление цинка, справа – восстановление ионов меди. Из-за этого на цинковом электроде возникает избыток электронов, а на медном – недостаток. Но цинк и медь связаны проводником, по которому электроны могут перетекать оттуда, где их много, туда, где их не хватает. Таким образом, в проводнике создается направленный поток электронов – электрический ток.

По такому принципу устроены все химические источники тока – батарейки, аккумуляторы.

Устройство для получения электрического тока с помощью ОВР называется **гальваническим элементом**.

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

Электрод, на котором происходит окисление – **анод**. В гальваническом элементе он заряжен отрицательно, т.к. на него приходят электроны по проводнику.

Электрод, на котором происходит восстановление – **катод**. В гальваническом элементе он заряжен положительно.

Электролиз

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

При электролизе катод заряжен отрицательно, к нему движутся катионы, которые на нем восстанавливаются. Анод заряжен положительно, к нему движутся анионы, которые на нем окисляются.

Процесс электролиза – эндотермический, т.к. происходит за счет подводимой электрической энергии.

Электролиз расплавов

При электролизе расплава на катоде всегда восстанавливается катион электролита, а на аноде всегда окисляется анион электролита.

Электролиз расплава гидроксида лития:

- Катод: $\text{Li}^+ + e = \text{Li} \quad | \cdot 2$
- Анод: $2\text{H}^- - 2e = \text{H}_2 \quad | \cdot 1$

Сумма процессов: $2\text{Li}^+ + 2\text{H}^- = 2\text{Li} + \text{H}_2$

Итоговое уравнение: $2\text{LiH} = 2\text{Li} + \text{H}_2$

Кислородсодержащие анионы претерпевают на аноде разрушение. При этом образуются, как правило, соответствующий кислотный оксид и кислород.

Электролиз расплава карбоната рубидия:

- Катод: $\text{Rb}^+ + e = \text{Rb} \quad | 4$
- Анод: $2\text{CO}_3^{2-} - 4e = 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 \quad | 1$

Сумма процессов: $4\text{Rb}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} = 4\text{Rb} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$

Итоговое уравнение: $2\text{Rb}_2\text{CO}_3 = 4\text{Rb} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$

Электролиз растворов

В отличие от расплава, в водных растворах электролитов присутствует вода – еще одно вещество, способное вступить в ОВР.

Молекулы воды конкурируют с катионами за «право» восстанавливаться на катоде, а с анионами – за «право» окисляться на аноде:

- Катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$
 $\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$
- Анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
 $\text{An}^{m-} - \text{me} = \text{An}$

Катодные процессы:

Процесс на катоде зависит от положения катиона металла в электрохимическом ряду напряжений.

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

- Металлы, реагирующие с водой (в том числе магний и алюминий), из водных растворов не выделяются.
- Катионы металлов, стоящих правее водорода (и сам ион H⁺), восстанавливаются легче воды. Эти металлы можно получить электролизом количественно.
- Остальные катионы металлов сравнимы с водой по своей способности восстанавливаться. При электролизе их раствора выделение металла и восстановление воды протекают параллельно. Эти металлы можно получить электролизом, но не со 100%-ным выходом.

Анодные процессы:

Процесс на аноде зависит от: а) материала анода; б) природы аниона.

Активный анод

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



Многие металлические детали и изделия хромируют, чтобы защитить от коррозии. Это делается с помощью электролиза с растворимым анодом, анод в данном случае представляет собой слиток хрома. Деталь является катодом, на котором хром осаждается из раствора. В общем случае такой прием называется гальванотехникой.

Инертный анод

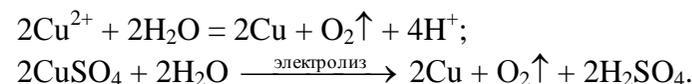
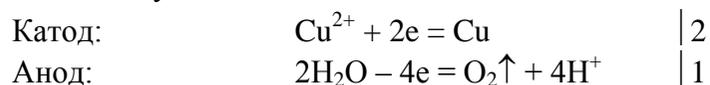
Характер процессов, протекающих на инертном аноде, зависит прежде всего от аниона, а именно – от его способности к окислению. Большинство анионов окисляются труднее, чем вода.

Γ Br ⁻ S ²⁻ Cl ⁻ OH ⁻	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ (и др. кислородсодержащие) F ⁻
An ^{m-} - me = An (4OH ⁻ - 4e = O ₂ ↑ + 2H ₂ O)	2H ₂ O - 4e = O ₂ ↑ + 4H ⁺

Электролиз водного раствора сульфата меди (II).

Медь находится правее водорода в электрохимическом ряду напряжений, следовательно, Cu²⁺ восстанавливается легче воды.

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

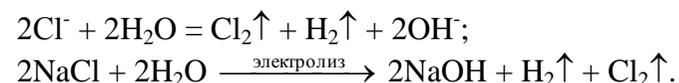
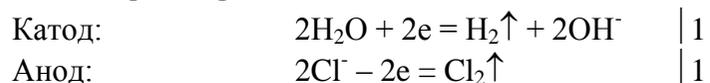


Обратите внимание: среда у анода в процессе электролиза становится кислой.

Электролиз водного раствора хлорида натрия.

Хлорид-анион окисляется легче воды.

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

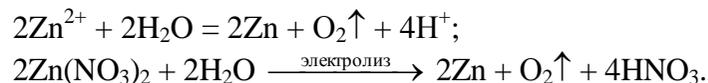
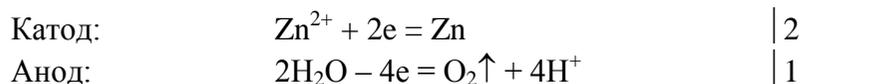
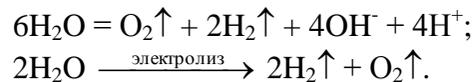
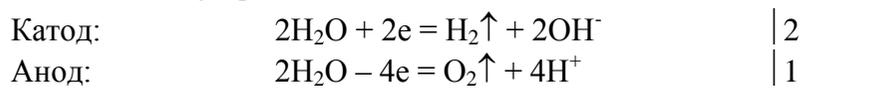


Обратите внимание: среда у катода в процессе электролиза становится щелочной.

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.

Закон Фарадея

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

- I – сила тока в амперах,
- t – время в секундах,
- n – число электронов, участвующих в электродном процессе,
- F – число Фарадея = 96500 Кл/моль

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