

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. А. Перевалова

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ**

Электронное учебное пособие



Волжский

2020

УДК 546(07)
ББК 24я73
П 27

Рецензенты:

заведующий лабораториями Регионального Научно-Технического центра
Schlumberger Company, к.х.н., доцент
Паршин Г. Ю.,
доцент кафедры «Электроэнергетика и электротехника», филиал ФГБОУ
ВО «НИУ «МЭИ» в г. Волжском, к.т.н.
Байдакова Н.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Перевалова, Е.А.

Окислительно-восстановительные процессы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.А. Перевалова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 583,21 Кб). – Волжский, 2020. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3699-6

Содержит теоретический материал по разделам «Окислительно-восстановительные реакции» и «Основы электрохимии». Рассмотрены методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, определения возможности их протекания с использованием окислительно-восстановительных потенциалов. Представлены начальные сведения об электрохимических процессах, лежащие в основе электролиза, электрохимической коррозии и химических источников тока. В пособие включены две лабораторные работы. Дан перечень рекомендуемой литературы.

Предназначено для студентов химических и нехимических специальностей технических вузов.

Ил. 5, табл. 2, библиограф.: 8 назв.

ISBN 978-5-9948-3699-6

© Волгоградский государственный
технический университет, 2020
© Волжский политехнический
институт, 2020

Введение

Сложно переоценить роль окислительно-восстановительных процессов (ОВП) в современном мире. Они не только являются самыми распространенными, но и именно с ними связаны самые важные процессы: дыхание и обмен веществ, гниение и брожение, фотосинтез и нервная деятельность живых организмов, они лежат в основе горения топлива, химической энергетики и металлургии, коррозии металлов, электролиза и т.д.

ОВП являются неотъемлемой частью современной неорганической химии. Именно изучение ОВП способствовало развитию теоретической химии, химического анализа (количественный электроанализ, кулонометрия, потенциометрия, полярография и др). На базе ОВП разрабатывались и совершенствовались методы электрохимического разложения и синтеза веществ, гальваностегии, электрорафинирования и электроэкстракции металлов, электрохимической обработки металлов, электрофореза, электродиализа, защиты от коррозии. Были созданы стабильные и удобные химические источники тока – свинцовый аккумулятор и сухие марганцево-цинковые элементы. Достижения современной электрохимии используются в самых передовых областях науки и техники.

В настоящем учебном пособии систематизированы сведения по теории окислительно-восстановительных процессов. Для закрепления теоретического материала в пособие включены примеры решения типовых задач и задания, которые помогут глубже понять изучаемый материал. Приобретение полноценных знаний по химии невозможно без эксперимента, поэтому пособие также содержит описание двух лабораторных работ по окислительно-восстановительным реакциям и электрохимическим процессам.

Данное пособие – необходимое дополнение к основной литературе по общей и неорганической химии, способствующее глубокому изучению дисциплины.

1. Окислительно-восстановительные реакции

1.1. Основные понятия и классификация

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, в ходе которых изменяются степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

ОВР могут протекать в растворах, в газовой и твердой фазах. В них происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисляемый из допущения, что все связи в этом соединении являются ионными, и определяемый числом электронов, смещенных от одного атома к другому.

То есть условно предполагают, что в соединении связующие (валентные) электроны переходят к более электроотрицательным атомам, поэтому соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов. В действительности в большинстве случаев происходит не полная отдача электронов, а только смещение связующего электронного облака от одного атома к другому. Следует иметь в виду, что такое вычисление носит формальный характер, т.к. вычисленные заряды атомов часто далеки от их истинных значений. Это связано с тем, что образование химической связи между атомами различных химических элементов сопровождается перераспределением электронной плотности. Последняя в той или иной мере смещена к атому более

электроотрицательного элемента в случае ковалентной полярной связи или практически полностью – в случае ионной связи.

Степень окисления атомов в молекуле может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обозначают арабской цифрой со знаком “+” или “-” перед цифрой, расположенной над символом элемента. Например: $\text{N}^{-3}\text{H}^{+1}_3$, $\text{H}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3$, I^0_2 , $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{-2}_3$.

Отрицательную степень окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов или в их сторону смещены связующие электронные облака. Положительную степень окисления имеют атомы, которые отдают свои электроны другим атомам или связующие электронные облака оттянуты от них. Нулевую степень окисления имеют атомы в молекулах простых веществ; в этом случае смещения электронного облака не происходит, и оно в равной мере принадлежит обоим атомам. Например, H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 . Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю, например, Na, Zn, Al, Si, C, P.

Степень окисления может выражаться и дробным числом. Например, степень окисления железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна $+8/3$. Дробные степени окисления не имеют смысла при объяснении связи в химических соединениях, но они могут быть использованы для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Для установления знака заряда элементов в соединениях можно пользоваться таблицей относительных электроотрицательностей элементов. При образовании соединения электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а йода 2,6. Поэтому в соединении PI_3 общие электроны смещены к атомам йода, а степени окисления фосфора и йода равны соответственно +3 и -1. Однако в нитриде йода I_3N степени окисления азота и йода равны -3 и +1,

поскольку электроотрицательность азота 3,07 выше электроотрицательности йода.

При определении степени окисления атомов в соединениях необходимо руководствоваться следующими **правилами**:

1) степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна нулю, например: F^0_2 , Ca^0 , H^0_2 , C^0 ;

2) фтор, самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях имеет единственную степень окисления (-1), например: H^+F^{-1} , $Ca^{+2}F^{-1}_2$, $S^{+6}F^{-1}_6$;

3) водород в большинстве соединений имеет степень окисления (+1); исключение составляют гидриды металлов, где степень окисления водорода равна (-1), например: $Na^{+1}H^{-1}$, $Ca^{+2}H^{-1}_2$;

4) кислород в соединениях имеет степень окисления (-2); исключение составляют пероксиды (например, H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2), где степень окисления кислорода (-1), а также фториды кислорода OF_2 и O_2F_2 , где степень окисления кислорода (+2) и (+1) соответственно;

5) атомы элементов I-III групп периодической системы химических элементов (ПСХЭ), отдающие свои электроны, имеют постоянную положительную степень окисления, равную номеру группы. *За исключением атомов*: Cu (+1,+2), Au (+1,+2), Hg (+1,+2);

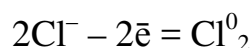
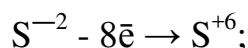
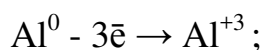
6) атомы элементов главных подгрупп IV-VII групп ПСХЭ могут проявлять несколько степеней окисления: высшую положительную, равную номеру группы; промежуточную – на 2 единицы меньше, чем высшая; низшую отрицательную, равную разности между номером группы и числом 8. Например, сера является элементом VI группы ПС, следовательно, высшая степень окисления равна (+6), промежуточная – (+4), низшая – (-2). Соединения серы с соответствующими степенями окисления: $S^{+4}O_2$, $S^{+6}O_3$, H_2S^{-2} . *Исключение*: N (+1,+2,+3,+4,+5, -3);

7) алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю (т.к. молекула электроотрицательна), а в сложном ионе – заряду иона.

Например, вычислим степень окисления хрома в дихромате калия $K_2Cr_2O_7$. Степень окисления калия (+1), кислорода – (-2). Обозначим степень окисления хрома через x . Тогда, исходя из электронейтральности молекулы и с учетом числа атомов, входящих в её состав, получим уравнение: $2 \cdot (+1) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0$, откуда $x = +6$: $K^+_2Cr^{+6}_2O^{-2}_7$

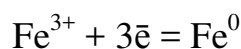
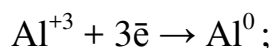
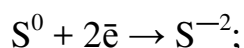
Вычислим степень окисления азота в ионе NO_3^- : $x + 3 \cdot (-2) = -1$, откуда $x = +5$: $(N^{+5}O^{-2}_3)^-$.

Окислением называется процесс отдачи электронов, степень окисления атома при этом повышается:



Вещества, атомы которых присоединяют электроны, называются **окислителями**. В процессе реакции окислители восстанавливаются.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов, степень окисления при этом понижается:



Вещества, атомы которых отдают электроны, называются **восстановителями**. В реакции восстановители окисляются.

Окислителями могут быть:

- Неметаллы в свободном состоянии;
- Неметаллы и металлы в высшей степени окисления;

Восстановителями могут быть:

- Металлы и водород в свободном состоянии;

- Металлы и неметаллы в низшей степени окисления.

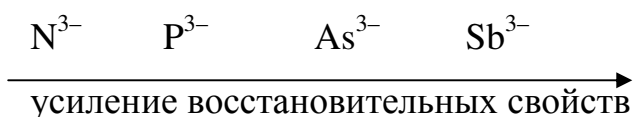
Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от их электроотрицательности (ЭО). Элементы с ЭО > 2 проявляют преимущественно окислительные свойства, а элементы с ЭО < 2 – восстановительные. Самый сильный окислитель – фтор (ЭО = 4,1), самый сильный восстановитель – франций (ЭО = 0,86).

1. В периодах с увеличением порядкового номера (слева направо) восстановительные свойства элементов понижаются, а окислительные возрастают.

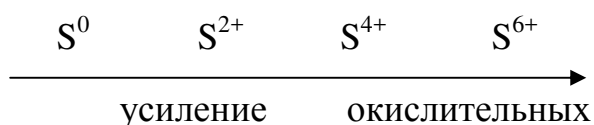
В главных подгруппах с увеличением порядкового номера (сверху вниз) восстановительные свойства усиливаются, а окислительные ослабевают.

Элементы побочных групп – металлы, проявляют только восстановительные свойства.

2. Чем больше радиус атома при одинаковой степени окисления, тем сильнее проявляются восстановительные свойства, например:



3. Увеличение степени окисления элемента приводит к усилению его окислительных свойств, например:



4. Вещества, в состав которых входят атомы элементов в высшей степени окисления, могут быть только окислителями:



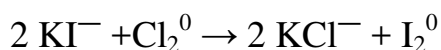
5. Вещества, в состав которых входят атомы элементов в низшей степени окисления, могут быть только восстановителями:



6. Вещества, в состав которых входят атомы элементов с промежуточной степенью окисления, обладают **окислительно-восстановительной двойственностью**. Они способны как отдавать, так и принимать электроны в зависимости от условий проведения реакции. Например: $S^{+4}O_2$, $KN^{+3}O_2$, $H_2O^{-1}_2$, $Mn^{+4}O_2$, $K_2Mn^{+6}O_4$.

В реакциях окисления-восстановления донор и акцептор электронов могут находиться в одном или в разных веществах. В зависимости от этого окислительно-восстановительные реакции подразделяют на три основных типа:

1. *Реакции межмолекулярного и межатомного окисления-восстановления* (атомы, повышающие и понижающие степень окисления, входят в состав разных молекул):

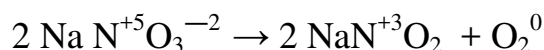


KI^{-} – восстановитель;

Cl_2^0 – окислитель;

Кратко – межмолекулярные ОВР.

2. *Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления* (атомы, изменяющие степени окисления входят в состав одной молекулы):



$Na NO_3$ (за счет N^{+5}) – окислитель;

$Na NO_3$ (за счет O^{-2}) – восстановитель;

Кратко – внутримолекулярные ОВР.

3. *Реакции диспропорционирования* (повышает и понижает степень окисления атом одного и того же элемента):



$Cl^0 - 1e \rightarrow Cl^{+}$ – восстановитель;

$Cl^0 + 1e \rightarrow Cl^{-}$ – окислитель;

Так как реакции диспропорционирования предусматривают переход двух атомов из одинаковой степени окисления в различные, степень

окисления элементов до реакции должна быть промежуточной, позволяющей им выступать в роли как донора, так и акцептора электронов.

1.2. Важнейшие окислители и восстановители

В роли окислителей могут выступать простые и сложные вещества, содержащие атомы, которые находятся не в низшей степени окисления и поэтому могут понижать свою степень окисления. Аналогично в роли восстановителей могут выступать простые и сложные вещества, содержащие атомы, которые находятся не в высшей степени окисления и поэтому могут повышать свою степень окисления.

К важнейшим окислителям относятся:

а) простые вещества-неметаллы с наибольшими значениями электроотрицательности – фтор F_2 , кислород O_2 ;

б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления – перманганат калия $KMnO_4$, хроматы и дихроматы (например, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$), азотная кислота HNO_3 и ее соли – нитраты, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорная кислота $HClO_4$ и ее соли – перхлорат и др.

Важнейшими восстановителями являются:

а) все простые вещества-металлы. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний Mg , алюминий Al , цинк Zn ;

б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в низшей степени окисления – метан SiH_4 , силан SiH_4 , аммиак NH_3 , фосфин PH_3 , нитриды и фосфины металлов (например, Na_3N , Ca_3P_2), сероводород H_2S и сульфиды металлов, галогеноводороды HI , HBr , HCl и галогениды металлов, гидриды металлов (например, $NaNH_2$, CaH_2) и др.

Среди веществ, содержащих элементы в промежуточных степенях окисления, есть вещества, для которых более характерными являются или окислительные, или восстановительные свойства. Обычно являются

окислителями галогены Cl_2 и Br_2 , хлорноватистая кислота HClO и ее соли – гипохлориты, хлораты (KClO_3 и др.), оксид марганца (IV) MnO_2 , соли трехвалентного железа (FeCl_3 и др.). Как правило, в роли восстановителей выступают водород H_2 , углерод C , оксид углерода (II) CO , сульфиты металлов (Na_2SO_3 и др.), соли двухвалентного железа (FeSO_4 и др.).

Поведение окислителей и восстановителей и, как следствие, продукты окислительно-восстановительных реакций зачастую зависят от условий проведения процесса. К основным факторам, влияющим на протекание окислительно-восстановительных реакций, относятся:

1) среда раствора реакции – кислая, нейтральная или щелочная. Как правило (но не обязательно), вещество, определяющее среду, указано среди реагентов. При составлении уравнений ОВР следует учитывать, что окислительная активность усиливается в более кислой среде и окислитель восстанавливается глубже (например, перманганат калия, KMnO_4 , где Mn^{+7} в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} , а в щелочной — до Mn^{+6}); окислительная активность усиливается в более щелочной среде, и окислитель восстанавливается глубже (например, нитрат калия KNO_3 , где N^{+5} при взаимодействии с восстановителем в щелочной среде восстанавливается до N^{-3}).

Среда протекания реакции позволяет определить состав и форму существования остальных продуктов ОВР, при этом продукты образуются такие, которые не взаимодействуют с реагентами: если среда раствора кислая, то среди продуктов реакции не могут присутствовать основания и основные оксиды, т.к. они взаимодействуют с кислотой; в щелочной среде исключено образование кислоты и кислотного оксида.

2) природа реагирующих веществ. Например, при взаимодействии азотной кислоты HNO_3 с восстановителями наблюдается закономерность – чем больше активность восстановителя, тем больше восстанавливается азот N^{+5} .

3) температура. При увеличении температуры большинство ОВР, как правило, проходят более интенсивно и более глубоко.

4) степень измельчения твердого вещества (в гетерогенных реакциях). Например, порошковый цинк с азотной кислотой образует одни продукты, а гранулированный – совершенно другие. Чем больше степень измельчения реагента, тем больше его активность, как правило.

1.3. Составление уравнений ОВР

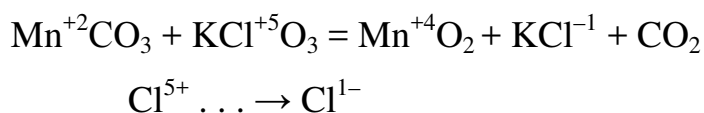
Существуют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и метод ионно-электронных схем (метод полуреакций). Оба метода базируются на следующем правиле: *число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем*. Такой подход о «простом переносе» электронов от восстановителя к окислителю часто не соответствует действительности, однако является удобным при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

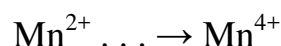
1.3.1. Метод электронного баланса

Этот метод применяют для любых окислительно-восстановительных реакций между твердыми, жидкими и газообразными веществами, т.е. он универсален, однако формален и малоэффективен в случае реакций в растворах электролитов. На практике метод электронного баланса используется для подбора коэффициентов в уравнениях реакций между веществами, не находящимися в водном растворе, а также между веществами в растворе, если эти вещества и продукты реакции – неэлектролиты (слабые электролиты).

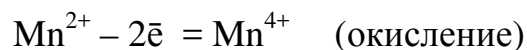
Метод состоит из нескольких этапов.

1. Записывают схему реакции; находят элементы, повышающие и понижающие свои степени окисления, и выписывают их отдельно:

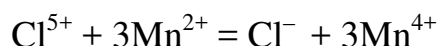
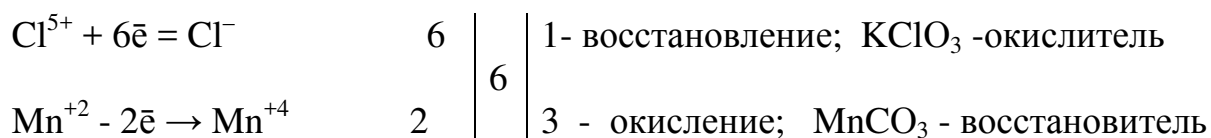




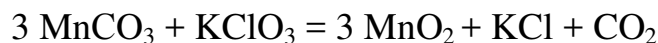
2. Составляют электронные уравнения восстановления и окисления, соблюдая законы сохранения числа атомов и заряда каждого уравнения:



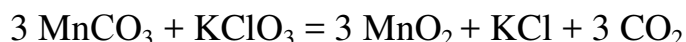
3. Для чисел отданных и принятых электронов находят наименьшее общее кратное и определяют коэффициенты при окислителе и восстановителе, затем оба уравнения складывают:



4. Из полученной схемы переносят коэффициенты в основное уравнение реакции, подставляя их перед формулами окислителя, восстановителя и продуктами их восстановления и окисления:



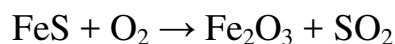
5. Уравнивают числа атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления:



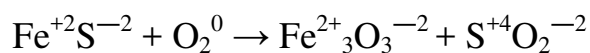
6. Заканчивают составление уравнения проверкой баланса по элементу, атомов которого больше всего участвует в реакции (очень часто это кислород). В нашем случае число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения равно 12, т.е. совпадает.

Если число элементов, атомы которых изменяют степени окисления, больше двух, то определяют общее число электронов, отдаваемых восстановителем, и общее число электронов, принимаемых окислителем.

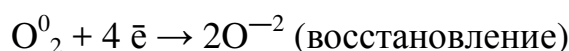
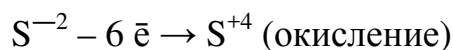
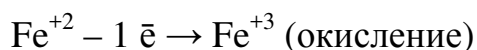
Рассмотрим реакцию:



1. Определяем элементы, атомы которых изменяют степень окисления:



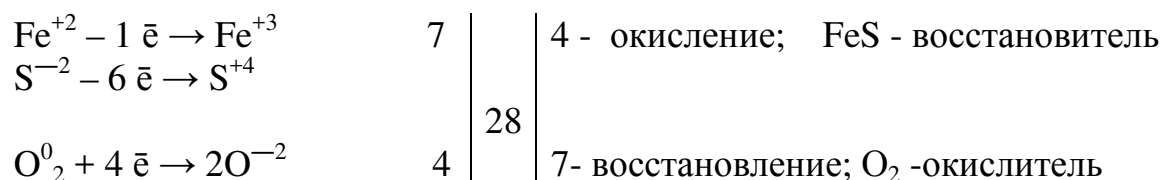
2. Находим окислитель и восстановитель в данной реакции и записываем отдельно электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



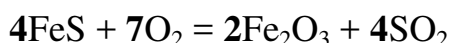
Степень окисления серы повысилась от - 2 до +4, а железа от +2 до +3, следовательно, FeS – восстановитель и в процессе реакции окисляется.

Степень окисления кислорода понижается от 0 до -2, следовательно, O₂ – окислитель и в процессе реакции восстанавливается.

3. Для общего числа отданных атомами железа и серы электронов (7ē) и принятых кислородом электронов (4ē) находим наименьшее общее кратное (28) и определяем основные коэффициенты:



4. Окончательное уравнение ОВР будет иметь вид:



1.3.2. Метод ионно-электронных схем (метод полуреакций)

Этот метод применяют для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах электролитов. В основе метода лежит составление отдельно для окислителя и отдельно для восстановителя ионно-молекулярных уравнений (полуреакций). В уравнения записывают реально существующие в растворах молекулы и ионы, т.е. сильные электролиты – в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества – в виде молекул. Обязательно

учитывают ионно-молекулярные формы веществ в зависимости от среды и наличия комплексообразующего реагента.

Порядок составления окончательного уравнения окислительно-восстановительной реакции включает несколько этапов.

1. Отмечают элементы, изменяющие степень окисления, определяют окислитель и восстановитель.

2. Составляют схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся ионов или молекул.

3. Уравнивают число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций. При этом следует иметь в виду, что часто окислитель (восстановитель) и продукт его восстановления (окисления) отличаются по содержанию кислорода (сравните, например $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+}). Поэтому при составлении уравнений полуреакций в них включаются пары:

$\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ – для кислотной среды,

$\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$ – для щелочной среды.

В случае нейтральной среды выбирается пара, исходя из продуктов реакции: если образуется кислота – $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$, если основание – $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$.

4. Уравнивают суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции.

5. Подбирают множители для полуреакций так, чтобы число потерянных электронов равнялось числу приобретенных.

6. Складывают уравнения полуреакций с учетом найденных коэффициентов.

7. Записывают окончательное уравнение в молекулярной форме, подбирая для каждого иона противоион.

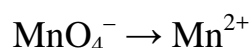
Рассмотрим на примерах применение метода полуреакций, например, при взаимодействии перманганата калия с нитритом калия в разных средах:

а) *кислая среда*

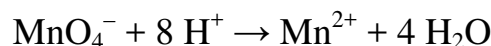
Определяют функции реагентов



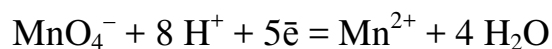
Записывают для окислителя ox-red-переход с учетом кислой среды и ионно-молекулярных форм марганца в данных условиях. В растворах KMnO_4 диссоциирует на ионы K^+ и MnO_4^- . Частица окислитель – MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} :



Далее составляют балансы по элементам и по зарядам частиц. По атомам марганца баланс имеется. Для установления баланса по кислороду и водороду применяем пару $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$, поскольку среда кислая. Вода прибавляется в ту часть полуреакции, где меньше кислорода. Баланс по кислороду достигается прибавлением к правой части схемы четырех молекул воды, а баланс по водороду – прибавлением в левую часть восьми протонов:

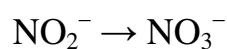


Полученную схему еще нельзя считать уравнением, т.к. для правой и левой части не соблюдается баланс по зарядам – суммарный заряд частиц в левой части равен +7, а в правой части +2. Баланс по зарядам будет достигнут, если в левую часть добавить 5 электронов:

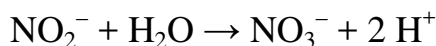


Так выглядит полуреакция для восстановления перманганат – иона в кислой среде.

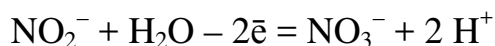
Аналогично составляют полуреакцию для восстановителя. Восстановителем выступает нитрит – ион, который окисляется до нитрат – иона:



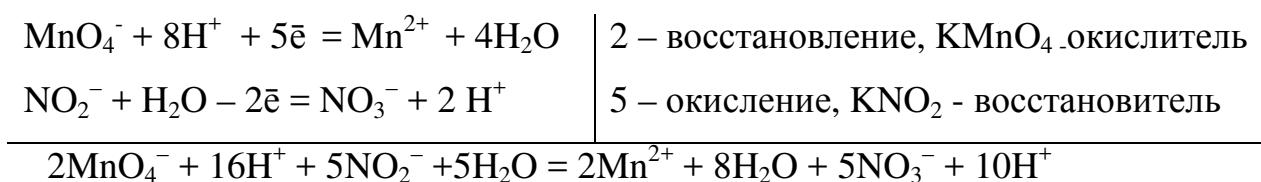
Для установления баланса по кислороду добавляют в левую часть схемы молекулу воды; баланс по водороду устанавливают, добавляя в правую часть 2 протона:



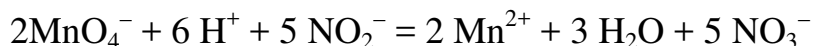
Уравнивают суммарные заряды частиц левой и правой частей схемы (составляют баланс по зарядам), отнимая в левой части электроны:



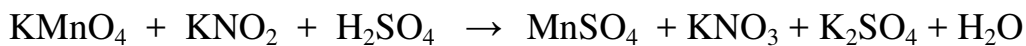
Составляют баланс по числу принятых и отданных электронов, как и в случае метода электронного баланса:



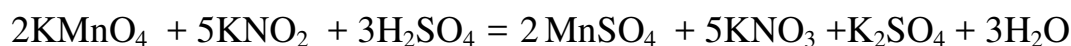
Полученное суммарное уравнение можно упростить, сократив одноименные ионы и молекулы в левой и правой частях уравнения:



Далее составляют молекулярное уравнение реакции. Для этого комбинируют ионы в правой части ионно-молекулярного уравнения с ионами среды и другими ионами, присутствующими в растворе, но не участвующими в ox-red-процессе. В рассматриваемом примере ионы Mn^{2+} объединяются с ионами среды SO_4^{2-} , ионы K^+ – с ионами NO_3^- и SO_4^{2-} , молекулы воды дописываются в правую часть уравнения:



Составляют баланс по окислителю и восстановителю, перенося коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения в молекулярное, и баланс по элементам (ионам), не участвующим в ox-red-процессе:

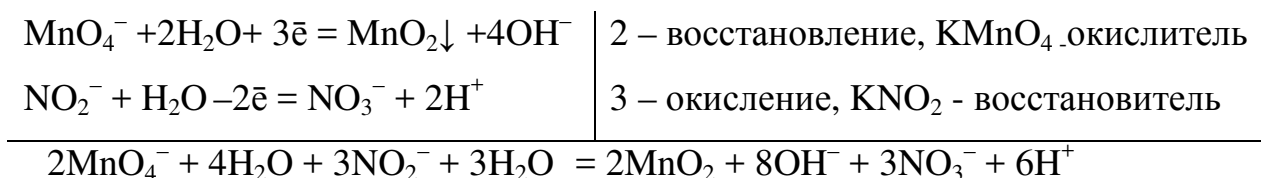


Заканчивают составление уравнения проверкой баланса по элементу кислороду. 30 атомам кислорода в левой части уравнения соответствуют

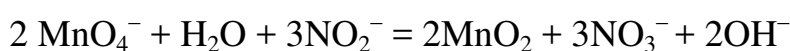
30 атомов кислорода в правой части уравнения, следовательно, уравнение составлено правильно.

Аналогично составляют уравнения реакций в нейтральной и щелочной средах.

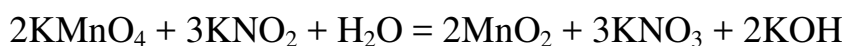
б) *нейтральная среда*



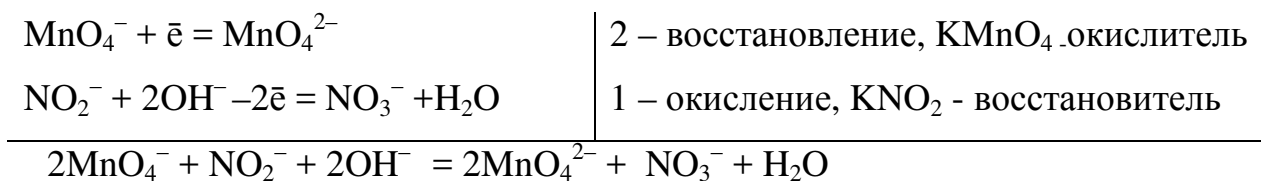
После сокращения одноименных ионов:



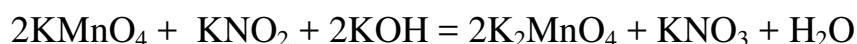
Молекулярное уравнение в окончательном виде:



б) *щелочная среда*



Итоговое молекулярное уравнение:



1.4. Направление окислительно-восстановительных реакций

О направлении любой реакции можно судить по изменению энергии Гиббса системы (ΔG), т.е. реакция может протекать самопроизвольно только в сторону уменьшения изобарно-изотермического потенциала.

Связь энергии Гиббса и электродного потенциала выражается уравнением:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \varphi^0,$$

где n – число передаваемых электронов в окислительно-восстановительном процессе;

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

φ^0 – стандартный электродный потенциал, В.

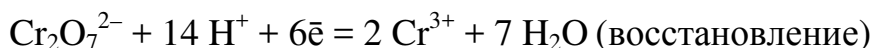
Из уравнения видно, что значение ΔG^0 будет отрицательным только при положительном значении φ^0 . Таким образом, критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является *положительное значение разности стандартных электродных потенциалов полуреакций окисления и восстановления*, т.е. $\Delta \varphi^0_{\text{реакц}} > 0$

Пример 1.1. Определите возможность восстановления дихромата калия сероводородом в сернокислом растворе.

Решение. Записываем возможное молекулярное уравнение реакции:



Составляем ионно-электронные уравнения полуреакций восстановления и окисления:



Находим в справочнике значения стандартных электродных потенциалов для окисленной и восстановленной форм: $\varphi^0_{\text{окисл}} = +1,36 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{восст}} = +0,174 \text{ В}$. По разности этих значений определяем направление протекания данной реакции:

$$\Delta \varphi^0_{\text{реакц}} = \varphi^0_{\text{окисл}} - \varphi^0_{\text{восст}}$$

$$\Delta \varphi^0_{\text{реакц}} = 1,36 - 0,174 = 0,186 \text{ В}$$

Т.к. $\Delta \varphi^0_{\text{реакц}} > 0$, то данная реакция может протекать в прямом направлении, т.е. возможно восстановление дихромата калия сероводородом в кислой среде.

2. Электрохимические процессы

Окислительно-восстановительные реакции, как правило, сопровождаются очень большими изменениями энергии. Чаще всего энергия выделяется в виде теплоты. Однако особенностью большинства окислительно-восстановительных реакций является то, что полуреакции

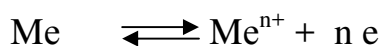
окисления и восстановления могут быть пространственно разделены (например, осуществлены в разных сосудах). При этом обмен электронами можно осуществить через внешнюю цепь посредством электрического проводника, соединяющего две реакционные ячейки. В этой внешней цепи возникает электрический ток, т.е. происходит превращение химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими.

2.1. Механизм возникновения двойного электрического слоя.

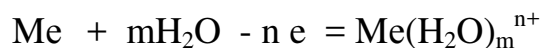
Электродный потенциал

В основе структуры металлов лежит кристаллическая решетка из положительных ионов и атомов, погруженная в плотный газ подвижных электронов. Эти электроны компенсируют силы электростатического отталкивания между положительными ионами и тем самым связывают их в твердые тела. Внутри металла между атомами, ионами и электронами устанавливается подвижное равновесие:



Если погрузить металлическую пластину в водный раствор соли того же металла, положительные ионы на поверхности металла гидратируются, и некоторое количество ионов переходит в раствор. В результате этого перехода на пластинке образуется избыток электронов, она заряжается отрицательно. В то же время гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластины электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластине положительного заряда.

Таким образом, между металлом и раствором устанавливается состояние равновесия:



В зависимости от того, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, то есть от положения приведенного равновесия, находится знак и величина заряда поверхности.

Электрическое поле, возникающее вокруг металла, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи него. Если металлическая пластина заряжается отрицательно, катионы, притягиваясь к поверхности, концентрируются вблизи нее. Анионы отталкиваются от поверхности, и их концентрация вблизи металла будет понижена. В результате раствор вблизи поверхности приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла – образуется **двойной электрический слой**.

Двойной электрический слой имеет диффузное строение – это означает, что избыток катионов и недостаток анионов уменьшается по мере удаления от поверхности постепенно. Этому способствует тепловое движение частиц и взаимное отталкивание одноименных зарядов. Если поверхность металла заряжена положительно, то у его поверхности под действием сил электростатического притяжения концентрируются анионы соли, образуя отрицательно заряженный слой.

Таким образом, *при погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется **двойной электрический слой** и возникает определенный скачок потенциала, который принято называть **электродным потенциалом**. Металл, погруженный в раствор электролита, называется **электродом**.*

Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

1. От природы металла. Чем большей химической активностью обладает данный металл, т. е. чем легче он растворяется, тем в большей степени равновесие смещено вправо – тем отрицательнее потенциал.

2. От концентрации (точнее активности) ионов металла в растворе. Переход ионов металла в раствор происходит тем интенсивнее, чем меньше концентрация катионов в растворе. Наоборот, с увеличением концентрации раствора равновесие смещается влево и потенциал становится более положительным.

3. От температуры. С повышением температуры потенциал становится более положительным, т. е. равновесие смещается влево. Это объясняется тем, что переход ионов в раствор связан с гидратацией, а гидратация – процесс экзотермический.

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается *уравнением Нернста*:

$$\varphi_{Me^{n+},Me} = \varphi_{Me^{n+},Me}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a, \quad (2.1)$$

где φ - электродный потенциал металла, В;

φ^0 - стандартный электродный потенциал металла, В;

R - универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/(моль·К);

T - температура, К;

F - число Фарадея, F = 96487 Кл/моль;

a - активность металла в растворе, моль/л;

n - число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе (численно равно заряду иона металла).

Если подставить значения R, F, T=298 К и перейти от натурального логарифма к десятичному, уравнение Нернста принимает вид:

$$\varphi_{Me^{n+},Me} = \varphi_{Me^{n+},Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a \quad (2.2)$$

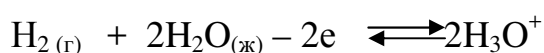
Для разбавленных растворов вместо активностей ионов металла можно пользоваться молярными концентрациями их катионов:

$$\begin{aligned} \varphi_{Me^{n+}, Me} &= \varphi^0_{Me^{n+}, Me} + \frac{RT}{n} \cdot \ln [Me^{n+}] = \\ &= \varphi^0_{Me^{n+}, Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Me^{n+}] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Способность металла переходить в раствор в виде ионов, а также восстанавливаться из ионов до металла характеризуется его стандартным электродным потенциалом.

Для определения стандартного электродного потенциала металла измеряют ЭДС гальванического элемента, один из электродов которого – исследуемый металл, погруженный в раствор его соли (при концентрации 1 моль/л), а второй электрод – эталонный (его еще называют водородным).

Он изготовлен из очень пористой губчатой платины и опущен в раствор кислоты (концентрация ионов H^+ равна 1 моль/л); платиновый электрод непрерывно омывает газообразный водород (под давлением 1 атм и температуре 298 К), который частично растворяется в платине. Между адсорбированным водородом и ионами водорода устанавливается равновесие:



Вследствие установления равновесия на границе платина – раствор возникает электродный потенциал, величина которого может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{H^+, H_2} = \varphi^0_{H^+, H_2} + 0,059 \cdot \lg a_{H^+} = -0,059 pH \quad (2.4)$$

Таким образом, все электродные потенциалы – не абсолютные, а относительные, измеренные для гальванической пары металл – водород (потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю).

Стандартный электродный потенциал металла количественно характеризует его электрохимическую активность: чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем металл более активен.

Если расположить металлы в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, то получится последовательность, называемая *рядом стандартных электродных потенциалов металлов (ряд активности металлов или ряд напряжений)*:

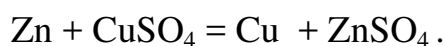
Li, Rb, Cs, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Th, Be, U, Al, Ti, Zr, Mn, Zn, Cr,

Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Ge, Cu, Ag, Pd, Hg, Pt, Au

Важнейшими следствиями из электрохимического ряда напряжений являются:

1. Чем левее в этом ряду стоит металл, тем выше его восстановительная способность, тем легче он окисляется; чем правее стоит металл, тем меньше его восстановительная способность, тем легче восстанавливаются его ионы.

2. Каждый металл этого ряда способен вытеснять (восстанавливать) из растворов и расплавов солей все другие, стоящие правее его. Например:



3. Металлы, стоящие левее водорода (имеющие отрицательное значение стандартного электродного потенциала), способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот (кроме азотной). Например:

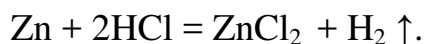
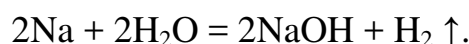


Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электродный процесс	$E^0, \text{В}$	Электродный процесс	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	- 3,04	$\text{Cd}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	- 2,93	$\text{Co}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Co}$	- 0,28
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	- 2,92	$\text{Ni}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	- 2,92	$\text{Pb}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Pb}$	- 0,14
$\text{Ba}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Ba}$	- 2,90	$\text{Sn}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Sn}$	- 0,13
$\text{Ca}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Ca}$	- 2,87	$2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2$	0
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	- 2,71	$\text{Sb}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Sb}$	+ 0,20
$\text{Mg}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Mg}$	- 2,37	$\text{Bi}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Bi}$	+ 0,22
$\text{Al}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Al}$	- 1,70	$\text{Cu}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Mn}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Mn}$	- 1,18	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Zn}$	- 0,76	$\text{Hg}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Hg}$	+ 0,85
$\text{Cr}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Cr}$	- 0,74	$\text{Pt}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Pt}$	+ 1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Fe}$	- 0,44	$\text{Au}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Au}$	+ 1,50

4. Металлы, стоящие в ряду напряжений до Mg, могут вытеснять водород из воды:



5. Чем дальше друг от друга в ряду напряжений расположены два металла, тем большую электродвижущую силу (ЭДС) может дать составленный из них гальванический элемент.

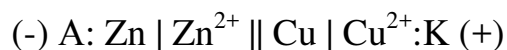
2.2. Гальванические элементы

Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую.

Гальванический элемент является первичным химическим источником электрической энергии (ХИЭЭ): возможно лишь однократное использование заключённых в них активных веществ, т.е. однократное протекание окислительно-восстановительного процесса.

Гальванический элемент состоит из двух электродов (чаще металлических), погруженных в растворы электролитов. Электроды соединяются металлическим проводником. Примерами гальванических элементов могут служить гальванические элементы Даниэля-Якоби, Вольта, гальванические элементы с концентрационной цепью и др.

Рассмотрим принцип действия гальванических элементов на примере *элемента Якоби-Даниэля*. Элемент состоит (рис.1) из цинкового электрода, погруженного в раствор $ZnSO_4$, и медного электрода, погруженного в раствор $CuSO_4$. Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя растворы отделены друг от друга пористой перегородкой или соединены солевыми мостиками. Электрохимическая схема гальванического элемента Даниэля-Якоби записывается в таком виде:



В этой схеме граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой.

При погружении металлов в растворы солей, у каждого из них возникает электродный потенциал. Электродный потенциал цинка меньше, чем электродный потенциал меди. Ионы цинка будут переходить в раствор, а электрод, за счет оставшихся на нем электронов, приобретает отрицательный заряд. Ионы меди из раствора $CuSO_4$ осаждаются на

медном электроде и придают ему положительный заряд.

Если электроды соединить металлическим проводником, то электроны с цинкового электрода будут переходить на медный электрод, в результате чего на электродах нарушается установившееся в системе равновесие. Цинк окисляется, и цинковый электрод будет растворяться. Ионы меди восстанавливаются, и на медном электроде выделится

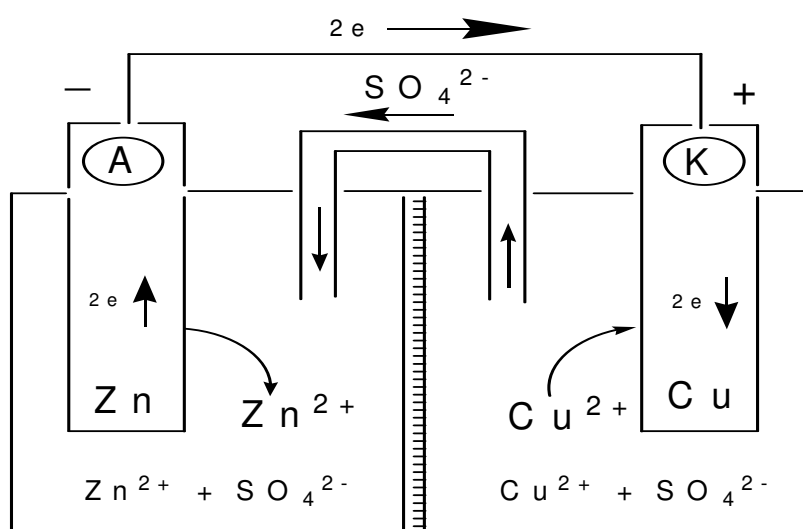
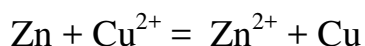


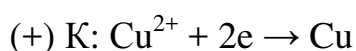
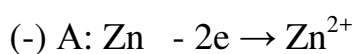
Рис. 1. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

дополнительное количество меди.

Во внутреннем участке цепи (в растворе) анионы соли будут перемещаться в направлении, обратном потоку электронов во внешней цепи. Таким образом, в гальваническом элементе Даниэля-Якоби протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



Электрохимические полуреакции записываются следующим образом:



Электрод, на котором происходит процесс окисления (анодный процесс), называется анодом (в данном случае цинк). Электрод, на котором происходит процесс восстановления (катодный процесс), называется катодом (в данном случае медь).

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (э.д.с.) элемента E .

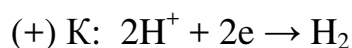
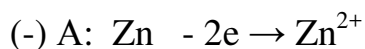
Она равна разности потенциалов катода (более положительного электрода) и анода (менее положительного электрода):

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В} \quad (2.5)$$

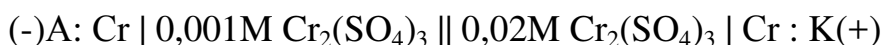
В гальваническом элементе Вольта цинковый и медный электроды помещают в раствор кислоты. Электрохимическая схема этого элемента:



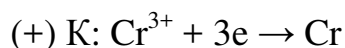
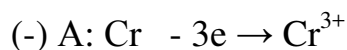
На аноде происходит окисление металла электрода, а на катоде восстанавливаются ионы водорода кислоты:



В гальваническом элементе с концентрационной цепью два электрода, материал которых одинаков, находятся в растворах одного и того же электролита различной концентрации.



Электронные уравнения окислительно-восстановительных процессов:



При работе гальванического элемента, когда через него и через внешнюю цепь идет ток, напряжение на электродах снижается; это снижение по закону Ома зависит от внутреннего сопротивления элемента (обычно оно составляет от 1 до 20 Ом) и от силы тока. Для некоторых

элементов это снижение невелико и не превышает 0,1 В, для других может быть значительно большим. Применительно к источникам тока снижение напряжения на электродах при работе элемента называется *поляризацией*. Она зависит от химической природы и конструкции электродов, от состава и концентрации электролита, плотности тока, температуры. Так называемая химическая поляризация часто наблюдается при выделении на электродах водорода и кислорода. Величина такой поляризации в очень сильной степени зависит от материала электрода.

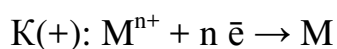
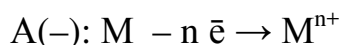
Например, если заменить медный электрод на платиновый, то напряжение элемента возрастет почти на 0,5 В. Если же вместо медного электрода взять свинцовый, то напряжение, наоборот, упадет примерно на 0,6 В. Разность между экспериментальным и теоретическим потенциалом электрода для данной концентрации ионов водорода и плотности тока называется перенапряжением водорода на этом электроде. Поляризация играет роль и в процессах электролиза: если бы ее вовсе не было, разряд ионов водорода шел бы уже при очень малом напряжении на электродах, чего не наблюдается. В элементе даже при незамкнутой внешней цепи все-таки идет окислительно-восстановительная реакция на границе цинк-кислота (катодами служат примеси в цинке). Поэтому этот источник тока на практике не применяется.

Кроме того, выделяющиеся на медном электроде и прилипающие к нему пузырьки водорода сильно мешают работе элемента. Также недостатком элемента Даниэля-Якоби и ему подобных является наличие жидких растворов, которые могут вытекать и попадать на окружающие предметы.

В гальваническом элементе с концентрационной цепью два электрода, материал которых одинаков, находятся в растворах одного и того же электролита различной концентрации ($C_2 > C_1$):



Электронные уравнения окислительно-восстановительных процессов:

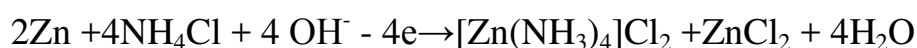


Марганцево-цинковый элемент с соевым электролитом (сухой элемент Лекланше). Практически более важным по сравнению с исторически значимым медно-цинковым элементом является «сухой» марганцево-цинковый элемент, в котором производится за счет ОВР с участием цинка и оксида марганца (IV), при этом электролитом служит хлорид аммония. Электролит находится либо в загущенном состоянии, либо в порах микропористого сепаратора. Для снижения скорости или предотвращения коррозии в цинк и в электролит добавляют ингибиторы коррозии.

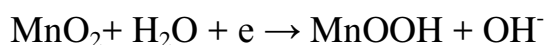
В солевых элементах корпус, сделанный из цинка, является отрицательным электродом. Положительный электрод представляет собой брикет из спрессованной активной массы, увлажненный электролитом, в центре которой расположен токоотвод – угольный стержень, пропитанный составами на основе парафина для снижения потери воды из электролита. Сверху токоотвод обжат металлическим колпачком. Электролит в сепараторе – загущенный. В элементах есть газовая камера, в которую поступают газы, выделяющиеся при разряде и саморазряде.

Схема элемента: $Zn | NH_4Cl | MnO_2 (C)$

На аноде металлический цинк окисляется до Zn (II), причем катионы цинка связываются в комплекс $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. Уголь служит инертным электродом. Суммарный процесс на аноде выражается уравнением:



На катоде Mn (IV) восстанавливается до Mn (III):

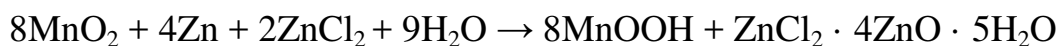


Суммарное уравнение ОВР:



Роль хлорида аммония заключается в том, что он связывает ионы цинка в растворимый комплекс, препятствуя образованию гидроксида цинка на аноде, что блокировало бы анодный процесс. Элемент называется сухим, так как электролит в нем представляет собой нетекучую пасту из кристаллов NH_4Cl и его насыщенного раствора. Нетекучесть электролита обеспечивает возможность работы элемента при разных условиях: изменении положения, вибрации и т.д.

При использовании хлорида цинка в качестве электролита в данном элементе уравнение имеет вид:



Достоинства для производителя: дешевизна и доступность сырья и простота технологии производства; для покупателя: низкая конечная стоимость, определенная низкими затратами производителя, удобство использования, удовлетворительные для большинства областей применения электрические параметры.

К числу недостатков солевых батареек относятся: резкое падение напряжения в течении разряда; значительное снижение отдаваемой емкости при увеличении разрядных токов до значений, необходимых для современных устройств; резкое ухудшение характеристик при отрицательных температурах; маленький срок хранения (порядка двух лет).

2.3. Аккумуляторы

Химические источники электрической энергии, в которых протекают практически обратимые реакции, называют **аккумуляторами**: их можно перезаряжать и использовать многократно. Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. В аккумуляторах используются окислительно-восстановительные реакции, которые при зарядке аккумулятора

(получении энергии из внешнего источника) протекают в одном направлении, а при разрядке (отдаче энергии) – в противоположном. На аноде как при разряде, так и при заряде протекают реакции окисления, на катоде – реакции восстановления. При зарядке аккумулятор работает как электролизер, при разрядке – как гальванический элемент. Активные вещества аккумулятора сосредоточены в электролите и положительных и отрицательных электродах, а совокупность этих веществ называется электрохимической системой.

Среднее разрядное напряжение аккумуляторов находится в широком диапазоне от 1,25 до 3,5 В. Емкость – самый важный параметр аккумулятора – это количество электрической энергии, которой должен обладать полностью заряженный аккумулятор, измеряется в миллиампер-часах (мА·час). Чем больше емкость аккумулятора, тем дольше будут работать приборы, не требуя подзарядки. Номинальная емкость всегда указывается на этикетке аккумулятора или на самом аккумуляторе. Однако реальная емкость не всегда совпадает с номинальной. На практике, реальная емкость аккумулятора колеблется от 80% до 110% от номинального значения. В процессе эксплуатации емкость аккумулятора изменяется (обычно в сторону уменьшения) и зависит от различных факторов: от технологии ввода в эксплуатацию и обслуживания в процессе эксплуатации, от условий и срока эксплуатации, от используемых зарядных устройств и т.д. Ёмкость аккумуляторов уменьшается с повышением скорости разряда аккумуляторов, а также при понижении температуры.

Кроме напряжения и ёмкости, аккумуляторы характеризуются мощностью, КПД (отношением энергии, полученной при разряде, к энергии, подведенной при заряде), сроком службы (в годах или количествах разрядно – зарядных циклов) и стоимостью.

Свинцовые аккумуляторы также называются свинцово-кислотными аккумуляторами. Первый работоспособный свинцово-кислотный аккумулятор был изобретен в 1859 г. французским ученым Гастоном Планте. Именно свинцово-кислотные батареи первыми в мире из аккумуляторных батарей нашли коммерческое применение. К 1890 году во многих промышленно развитых странах был освоен их серийный выпуск.

В свинцово-кислотных аккумуляторных батареях электролитом является раствор серной кислоты (H_2SO_4), активным веществом катода – оксид свинца (IV) PbO_2 , анода – свинец Pb . Электроды обычно представляют собой свинцовые пластины, одни из которых заполнены оксидом свинца, а другие – металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 32 – 39 % -ные растворы H_2SO_4 ($\rho = 1,24 - 1,30 \text{ г/см}^3$). При этой концентрации удельная электропроводность кислоты максимальна. При концентрации кислоты выше этих значений её проводимость уменьшается и увеличивается растворимость свинца. Электроды и электролит помещены в прочный корпус, который устойчив к химическому воздействию электролита, механическим нагрузкам и температурным колебаниям.

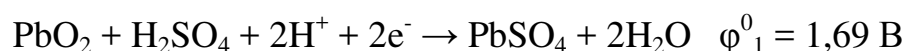
В настоящее время корпус изготавливают из сополимера полипропилена с этиленом, что позволяет уменьшить толщину стенок в два раза и понизить массу аккумуляторов без ухудшения их надежности.

Схема свинцового аккумулятора: $Pb | H_2SO_4 | PbO_2$.

На аноде (заряжен отрицательно) при разряде происходит процесс, в ходе которого свинец окисляется:



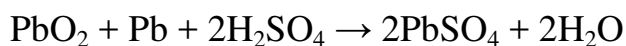
а на катоде (заряжен положительно):



Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, принимаются атомами свинца PbO_2 при восстановлении;

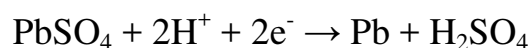
электроны передаются от одного электрода к другому по внешней цепи. Во внутренней цепи (в растворе H_2SO_4) при работе аккумулятора происходит перенос ионов. Ионы SO_4^{2-} движутся к аноду, а ионы H^+ - к катоду. Направление этого движения обусловлено электрическим полем, возникающем в результате протекания электродных процессов: у анода расходуются анионы, а у катода – катионы. В итоге раствор остаётся электронейтральным.

Сложив уравнения, отвечающие катодному и анодному процессам, получаем суммарное уравнение реакции в свинцовом аккумуляторе при его работе (при разряде):

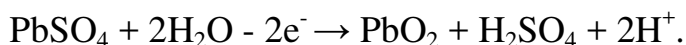


Таким образом, стандартная ЭДС свинцового аккумулятора равна $E^0 = \varphi_1 - \varphi_2 = 1,69 - (-0,36) = 2,05$ В. Напряжение разомкнутой цепи заряженного аккумулятора составляет 2,05-2,15 В, в зависимости от концентрации серной кислоты. При разряде аккумулятора на обоих электродах образуется малорастворимый сульфат свинца PbSO_4 и происходит сильное разбавление серной кислоты, поэтому напряжение разомкнутой цепи аккумулятора понижается и после полного разряда становится равным 1,95-2,03 В.

Для зарядки (или заряда) аккумулятор подключают к внешнему источнику тока (плюсом к плюсу, минусом к минусу). При этом ток протекает через аккумулятор в направлении, обратном тому, в котором он проходил при разряде аккумулятора. В результате этого электрохимические процессы на электродах «обращаются». На катоде происходит восстановление Pb(II) до металла:



а на аноде – окисление Pb(II) до Pb(IV) :



Ионы в растворе движутся в направлениях, обратных тем, в которых они перемещались при работе аккумулятора. Складывая два последних уравнения, получается уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора:



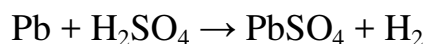
Напряжение при заряде аккумулятора выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце заряда напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды; тогда начинается выделение водорода и кислорода:



В конце заряда происходит только электролиз воды, поэтому выделение пузырьков газа («кипение») служит признаком окончания заряда свинцового аккумулятора.

При заряде свинцово-кислотного аккумулятора, как и в других аккумуляторах с водным электролитом, имеют место побочные реакции выделения газов. Выделение водорода начинается при полном заряде отрицательного электрода. Кислород начинает выделяться гораздо раньше: в обычных условиях заряда при 50 – 80 % заряженности (в зависимости от тока заряда), а при температуре 0 °С уже после заряда на 30-40 %. Вследствие этого отдача положительного электрода по емкости составляет 85 - 90 %. Для получения полной разрядной емкости при заряде аккумулятору должен быть обеспечен перезаряд на 10 – 20 %. Этот перезаряд сопровождается существенным выделением водорода на отрицательном электроде и кислорода – на положительном.

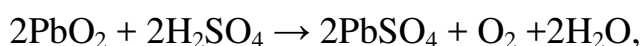
Выделение водорода имеет место и при хранении заряженного свинцового аккумулятора. Саморазряд его определяется преимущественно скоростью растворения свинца согласно реакции:



Скорость этого процесса зависит от температуры, объема электролита и его концентрации, но более всего от чистоты компонентов.

В отсутствие примесей реакция протекает медленно. Но на практике, на поверхности свинцового электрода всегда много примесей, среди которых наибольшее влияние оказывает сурьма, количество которой в сплаве для решеток и токоведущих деталей доходит до 6 %.

На положительном электроде может также самопроизвольно проходить реакция восстановления диоксида свинца:



в результате которой выделяется кислород, но скорость ее незначительна.

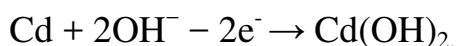
Потери емкости свежеизготовленного аккумулятора за счет саморазряда, как правило, не превышают 2-3 % в месяц. Но при эксплуатации они быстро увеличиваются.

Свинцовые аккумуляторы являются наиболее распространенными среди всех существующих в настоящее время химических источников тока. Их масштабное производство определяется как относительно низкой ценой, обусловленной сравнительной недефицитностью исходных материалов, так и рядом других достоинств. К ним относятся: высокий КПД (около 80%), высокая ЭДС и относительно малое ее изменение при разряде, а также простота конструкции и обслуживания. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия, саморазряд при хранении, трудность изготовления аккумуляторов малых размеров и небольшой срок службы (2 – 5 лет).

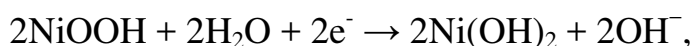
Никель-кадмиевые аккумуляторы были изобретены еще в 1899 г. Вальдмаром Юнгнером. Реагентами в никель-кадмиевых аккумуляторах служат гидратированный оксид никеля (III) $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или NiOOH и кадмий Cd , электролитом – 20 -23%-ный раствор гидроксида калия KOH с небольшими добавками гидроксида лития LiOH , поэтому они называются щелочными аккумуляторами. К активной массе катода кроме NiOOH добавляют графит для увеличения электрической проводимости. Активная масса анода состоит из смеси губчатого кадмия с порошком железа.

Схема никель-кадмиевого аккумулятора: $Cd | KOH | NiOOH$.

При разряде аккумулятора на аноде происходит окисление металлического кадмия Cd до атома Cd (II) согласно уравнению:

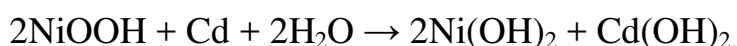


Основной процесс, происходящий на катоде при работе (разряде) никель-кадмиевого аккумулятора, описывается уравнением:

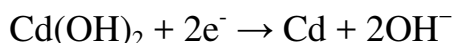


т. е. на катоде происходит восстановление атомов Ni (III) до Ni (II).

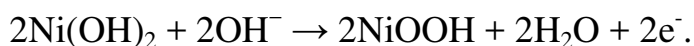
По внешней цепи при разряде происходит перенос электронов от кадмиевого электрода к никелевому. Т.о. кадмиевый электрод (анод) заряжен отрицательно, а никелевый (катод) – положительно. Суммарная реакция, протекающая в аккумуляторе при разряде, может быть выражена электрохимическим уравнением:



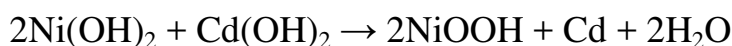
Стандартная ЭДС заряженного никель-кадмиевого аккумулятора равна $E^0 = 1,45$ В. По мере работы (разряда) аккумулятора напряжение на его зажимах падает. Когда оно становится ниже 1 В, аккумулятор заряжают; при этом электрохимические процессы на его электродах «обращаются». На кадмиевом электроде происходит восстановление металла:



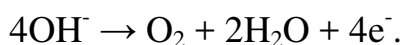
на никелевом – окисление гидроксида никеля (II):



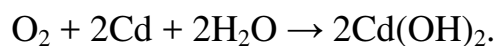
Суммарная реакция при зарядке обратна реакции, протекающей при разряде:



При перезаряде никель-кадмиевых аккумуляторов на положительном электроде идет побочный процесс выделения кислорода:

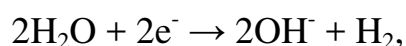


Кислород сквозь пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и восстанавливается на нем:

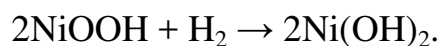


Последняя реакция воплощает в жизнь замкнутый кислородный цикл и обеспечивает стабилизацию давления в герметичном никель-кадмиевом аккумуляторе при его перезаряде.

При перезаряде на отрицательном кадмиевом электроде может иметь место реакция выделения водорода:



который окисляется на никелевом электроде в соответствии с реакцией:



К достоинствам никель–кадмиевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет); высокая механическая прочность; возможность быстрого и простого заряда, даже после длительного хранения аккумулятора; большое количество циклов (более 1000) заряд/разряд при правильной эксплуатации; возможность эксплуатации при низких температурах; продолжительные сроки хранения при любой степени заряда; наибольшая приспособленность для использования в жестких условиях эксплуатации; низкая стоимость.

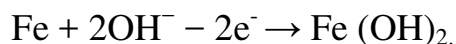
Недостатками никель–кадмиевых аккумуляторов являются: токсичность применяемых материалов (особенно кадмия), что отрицательно сказывается на экологии, и некоторые страны ограничивают использование аккумуляторов этого типа; невысокие КПД и напряжение; относительно высокий саморазряд.

Применяются никель-кадмиевые аккумуляторы для питания шахтных электровозов, подъемников, стационарного оборудования, средств связи и электронных приборов, для запуска дизелей и авиационных двигателей и т.п.

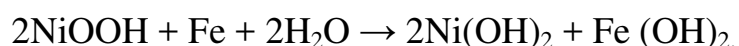
Никель-железные аккумуляторы конструкционно и по протекающим в них реакциям очень схожи с кадмий–никелевыми. В них так же в качестве электролита используют концентрированный раствор гидроксида калия KOH, но вместо токсичного кадмия – железо.

Схема никель-железного аккумулятора: $Fe | KOH | NiOOH$.

При разряде аккумулятора на аноде происходит окисление металлического железа Fe до атома Fe (II) согласно уравнению:

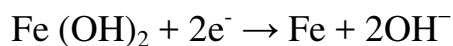


Железный электрод (анод) заряжен отрицательно, а никелевый (катод) – положительно. Процессы, происходящие на катоде при работе (разряде) и при заряде никель–железного аккумулятора, точно такие же как у никель-кадмиевого аккумулятора, уже описанного ранее. Суммарная реакция, протекающая в аккумуляторе при разряде, выражена уравнением:

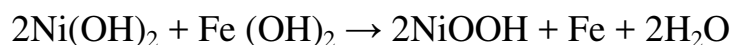


Стандартная ЭДС заряженного никель–железного аккумулятора равна $E^0 = 1,48$ В.

При заряде на железном электроде происходит восстановление металла



Суммарная реакция при зарядке так же обратна реакции, протекающей при разряде:



Из-за выделения водорода с самого начала заряда никель–железные аккумуляторы производят только в негерметичном варианте. Они дешевле никель-кадмиевых аккумуляторов, не содержат токсичный кадмий, имеют длительный срок службы и высокую механическую прочность. Однако они характеризуются высоким саморазрядом, низкой отдачей по энергии, практически неработоспособны при температуре ниже -10 °С. Выпускаются в призматическом виде и используются в основном как

тяговые источники тока в шахтных электровозах, электрокарах и промышленных подъемниках.

Литий-ионные аккумуляторы (Li-ion) безопасны при обеспечении правильных режимов заряда и разряда. В качестве отрицательного электрода в литий-ионных аккумуляторах применяется углеродистый материал, в который обратимо внедряются ионы лития. Активным материалом положительного электрода обычно служит оксид кобальта, в который также обратимо внедряются ионы лития. Электролитом является раствор соли лития в неводном апротонном растворителе.

Во всех *Li-ion* аккумуляторах отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. Углеродная матрица, применяемая в качестве анода, может иметь упорядоченную слоистую структуру, как у природного или синтетического графита, неупорядоченную аморфную или частично упорядоченную (кокс, пиролизный или мезофазный углерод, сажа и др.). Ионы лития при внедрении раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркалаты разнообразных структур. Удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития меняется незначительно.

Кроме углеродных материалов в качестве матрицы отрицательного электрода изучаются структуры на основе олова, серебра и их сплавов, сульфиды олова, фосфориды кобальта, композиты углерода с наночастицами кремния.

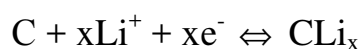
Положительные электроды литий-ионных аккумуляторов создаются исключительно из литированных оксидов кобальта или никеля и из литий-марганцевых шпинелей. В настоящее время в качестве катодных материалов все чаще применяются материалы на основе смешанных оксидов или фосфатов – с катодами из смешанных оксидов достигаются наилучшие характеристики аккумулятора. Осваиваются и технологии

покрытий поверхности катодов тонкодисперсными оксидами. В результате поисков наилучшего материала для катода, современные Li-ion аккумуляторы превращаются в целое семейство химических источников тока, заметно различающихся друг от друга как энергоемкостью, так и параметрами режимов заряда/разряда.

При заряде *Li-ion* аккумулятора происходят реакции: на положительных пластинах:



на отрицательных пластинах:



При разряде происходят обратные реакции. Рабочее напряжение литий-ионных аккумуляторов – 3,5 - 3,7 В. Интервал рабочих температур: от -20 до +60°C. Однако многие производители уже разработали аккумуляторы, работоспособные при -40 °С.

Саморазряд *Li-ion* аккумуляторов составляет 4 - 6% за первый месяц, затем – существенно меньше: за 12 месяцев аккумуляторы теряют 10 - 20% запасенной емкости. Ресурс – 500-1000 циклов.

К недостаткам *Li-ion* аккумуляторов следует отнести чувствительность к перезарядам и переразрядам, из-за этого они должны иметь ограничители заряда и разряда. Кроме того, при циклировании *Li-ion* аккумуляторов возможно снижение емкости из-за разрушения кристаллической структуры катода (особенно LiMn_2O_4), расслоения графита, появления пассивирующей пленки на обоих электродах, что снижает активность поверхности электродов и блокирует мелкие поры, из-за осаждения металлического лития. *Li-ion* аккумуляторы имеют высокую удельную энергию, высокий ресурс и способны работать при низких температурах. Благодаря высокой удельной энергии их производство в последние годы резко увеличилось. Они применяются в сотовых телефонах, ноутбуках и других портативных устройствах.

В основе *литий-полимерных аккумуляторов (Li - pol)* лежит явление перехода некоторых полимеров в полупроводниковое состояние в результате внедрения в них ионов электролита. Проводимость полимеров при этом увеличивается более чем на порядок.

Анодом служит углеродистый материал, в который обратимо внедряются ионы лития. Активными материалами положительных электродов являются оксиды ванадия, кобальта или марганца. Электролитом – раствор соли лития в неводных апротонных растворителях, заключенный в микропористую полимерную матрицу, или полимер (полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, поливинилхлорид либо другие), пластифицированный раствором соли лития в апротонном растворителе (гель-полимерный электролит). Процесс заряда и разряда литий-полимерных аккумуляторных батарей подобен заряду/разряду литий-ионных аккумуляторных батарей.

По сравнению с литий-ионными аккумуляторами литий-полимерные аккумуляторы имеют более высокие удельную энергию и ресурс и лучшую безопасность. Замена жидкого органического электролита на полимерный снижает вероятность его утечек и повышает безопасность работы аккумулятора. *Li-pol* аккумуляторы компактны и могут быть выполнены в любой конфигурации. Применяются для питания портативных электронных устройств, сотовых телефонов, ноутбуков, цифровой фототехники и т.д.

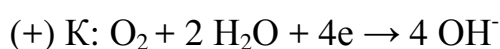
2.4. Топливные элементы

Топливные элементы – это химические источники тока, в которых ОВР осуществляется при непрерывном подводе топлива (горючее и окислитель). При этом достигается гораздо более высокий КПД, чем, например, при получении электрической энергии по схеме: сжигание горючего – получение пара – работа турбины с генератором.

В топливном элементе (рис. 2) ОВР протекает на поверхности электродов (графит, благородные металлы). В простейшем случае источником энергии служит реакция окисления водорода кислородом. Электролитом в этом случае служит концентрированный раствор щелочи. Водород, который подается на анод, окисляется на нем:



Высвободившиеся электроны через внешнюю цепь (нагрузку) поступают на катод, куда подается кислород, который на катоде восстанавливается:



По внутренней цепи (электролит) ионы OH^- переносят отрицательный заряд от катода к аноду.

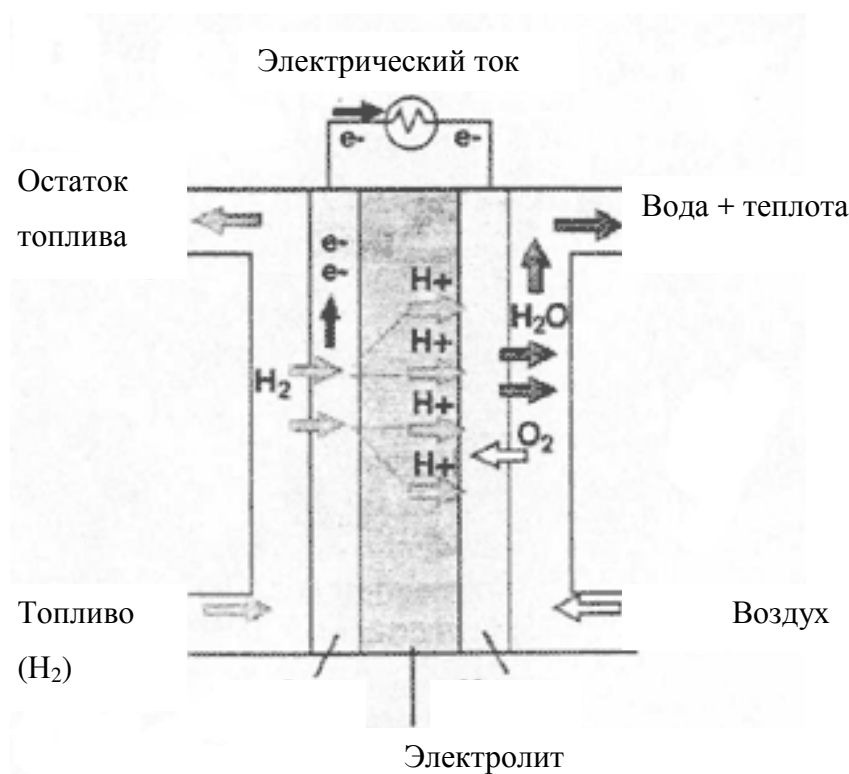
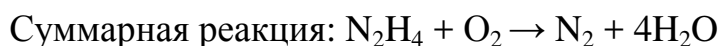
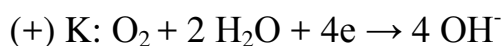
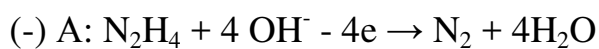


Рис.2. Принцип действия топливного элемента

Вследствие высокого КПД и, следовательно, меньшей массы топлива для получения одного и того же количества энергии топливные элементы получили наибольшее распространение в космической технике. При этом в

качестве удобного горючего используется, например, гидразин, окисление которого происходит в щелочной среде. В этом случае имеют место следующие реакции:



За много лет разработок в области топливных элементов, построены различные типы топливных элементов. Практически все они требуют в качестве топлива водород, в связи с этим возникает вопрос: где его взять. Конечно, можно употреблять сжатый водород из баллонов, но тут сразу же появляются проблемы, связанные с транспортировкой и хранением этого весьма огнеопасного газа под большим давлением. Разумеется, можно использовать водород в связанном виде как в металлгидридных аккумуляторах. Но все же остается задача его добычи и транспортировки, ведь инфраструктуры водородных заправок не существует.

Впрочем, тут тоже есть решение – в качестве источника водорода можно применять жидкое углеводородное топливо. Например, этиловый или метиловый спирт. Правда, тут уже требуется специальное дополнительное устройство – топливный преобразователь, при высокой температуре (для метанола это будет где-то 240°C) преобразующее спирты в смесь газообразных H_2 и CO_2 . Но в этом случае уже сложнее думать о портативности – такие устройства хорошо применять в качестве стационарных или автомобильных генераторов, а вот для компактной мобильной техники нужно что-нибудь менее громоздкое.

Наиболее перспективным в настоящее время является устройство, разработкой которого занимаются практически все крупнейшие производители электроники – метаноловый топливный элемент.

Принципиальная разница между водородным и метанольным топливными элементами заключается в применяемом катализаторе.

Катализатор в метанольном топливном элементе позволяет отрывать протоны непосредственно от молекулы спирта. Таким образом, решается вопрос с топливом – метиловый спирт массово производится для химической промышленности, его легко хранить и транспортировать. А для зарядки метанолового топливного элемента достаточно просто заменить картридж с топливом. Правда, есть один значительный минус – метанол токсичен. К тому же эффективность метанольного топливного элемента значительно ниже, чем у водородного. Самый заманчивый вариант – использовать в качестве топлива этиловый спирт, производство и распространение которого хорошо налажено по всему земному шару. Однако эффективность этаноловых топливных элементов, к сожалению, еще ниже, чем у метаноловых.

В идеале КПД топливных элементов очень высок, но в реальных условиях имеются потери. Вследствие этого часть энергии, вырабатываемой в топливных элементах, превращается в тепловую. Усилия специалистов направлены на уменьшение указанных потерь.

По прогнозам специалистов, топливные элементы выйдут на массовый рынок в ближайшие годы. И действительно, разработчики друг за другом побеждают технические проблемы, сообщают об успехах и представляют прототипы топливных элементов. Уже очень многие производители автомобилей представили свои концепт-кары с питанием от топливных элементов. В нескольких городах мира колесят автобусы на топливных элементах.

3. Электролиз

При электролизе реакции осуществляются за счет электрической энергии внешнего источника тока. В этом его отличие от гальванического элемента, в котором энергия самопроизвольно протекающей реакции превращается в электрическую.

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Устройство, в котором проводится электролиз, называется электролизёром. Конструкции электролизёров разнообразны. В простейшем варианте электролизёр представляет собой емкость с электролитом, в которую погружены два электрода, подключенные к источнику постоянного тока (рис. 3).

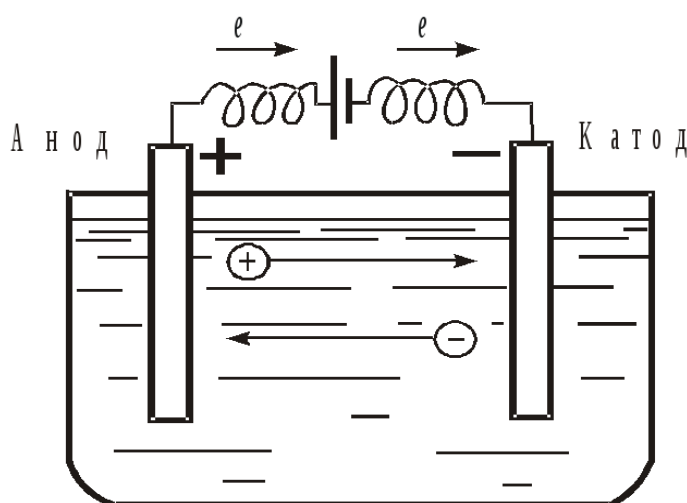


Рис.3. Схема электролизёра

Движение ионов в растворе, бывшее до наложения внешней ЭДС на электроды беспорядочным, хаотичным, становится направленным: отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются к положительному электроду (аноду), положительно заряженные ионы (катионы) – к отрицательному электроду (катоду).

Электроны от анода поступают по внешней цепи за счет работы источника постоянного напряжения к катоду, вследствие чего на аноде создаётся недостаток электронов, а на катоде – их избыток. Катионы получают у катода недостающие электроны и превращаются в нейтральные атомы или уменьшают свой положительный заряд, т.е. восстанавливаются. Анионы, подойдя к аноду, отдают ему (полностью или

частично) свои избыточные электроны, т.е. окисляются, превращаясь в нейтральные атомы или уменьшая свой отрицательный заряд. Кроме того, может иметь место и окислительное растворение металла анода.

Таким образом, на катоде протекают процессы восстановления (принятие электронов), на аноде протекают процессы окисления (отдача электронов).

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.).

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

3.1. Электролиз расплавов электролитов

Электролиз расплавов проводят, как правило, с использованием инертных электродов, изготовленных из материала с высокой (более 2000°C) температурой плавления. Чаще всего это уголь, графит.

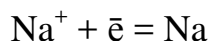
Пример 3.1. Запишите электродные процессы и продукты электролиза расплава хлорида натрия.

Решение. При высоких температурах (~800°C) расплав соли диссоциирует на ионы:

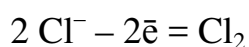


Прохождение электрического тока через расплав обусловлено тремя одновременно протекающими процессами:

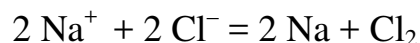
- а) направленное движение катионов Na^+ к катоду, а анионов Cl^- – к аноду;
- б) восстановление, происходящее на катоде:



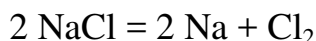
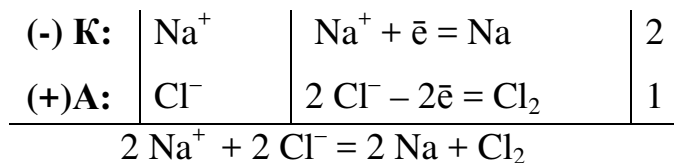
- в) окисление, происходящее на аноде:



Суммарное уравнение электролиза после уравнивания числа отданных и присоединённых электронов принимает вид:



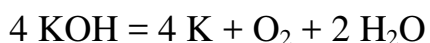
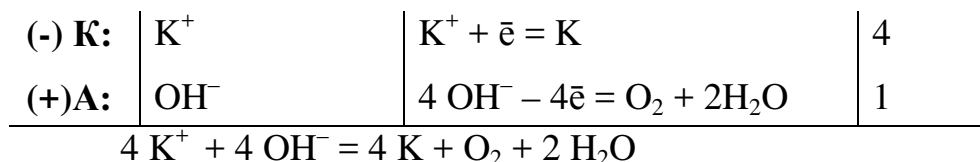
Схематически весь процесс можно представить следующим образом:



Таким образом, продуктами электролиза являются металлический натрий и молекулярный хлор.

Пример 3.2. Электролиз расплава гидроксида калия.

Решение. Схема процесса:



3.2. Электролиз растворов электролитов

На процессы электролиза в водных растворах большое влияние оказывают продукты диссоциации воды – протоны и гидроксил – ионы:



Электролиз воды при этом зависит от pH среды и будет показан ниже.

Рассмотрим вначале отдельно процессы, которые могут протекать на катоде и аноде.

Катодные процессы

На катоде протекают процессы восстановления катионов металлов электролита и (или) молекул воды. Возможны три случая (см. ряд стандартных электродных потенциалов):

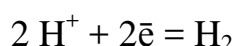
а) катионы металлов, имеющих малый стандартный электродный потенциал (от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды;

б) катионы металлов вблизи водорода и после него (от Sn^{2+} по Au^{3+}) полностью восстанавливаются;

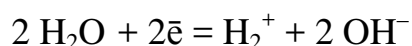
в) катионы металлов средней части ряда (от Al^{3+} до Sn^{2+}) восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Восстановление воды на катоде зависит от pH среды и может выражаться двумя уравнениями:

а) в кислой среде ($\text{pH} < 7$)



б) в нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$)

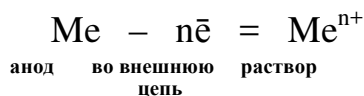


Анодные процессы

На аноде протекают процессы окисления. Окисляться могут либо металлы, из которых изготавливают аноды, либо анионы раствора или вода.

При рассмотрении анодных процессов следует различать электролиз с инертным анодом и с активным анодом.

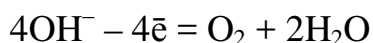
Активные (растворимые) аноды изготавливают из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и др. Эти аноды сами окисляются, т.е. растворяются при электролизе:



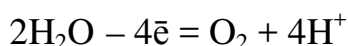
Инертные (нерастворимые) аноды изготавливают из угля, графита, платины, стеклоуглерода. Они не окисляются, т.е. не растворяются в ходе электролиза, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. На инертном аноде происходит окисление анионов раствора или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) легко окисляются, а вместо кислородсодержащих анионов (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , а также F^-) окисляется вода.

Окисление воды на аноде зависит от pH среды и может выражаться двумя уравнениями:

а) в щелочной среде ($\text{pH} > 7$)



б) в нейтральной и кислой среде ($\text{pH} \leq 7$)



Последовательность разряда ионов у катода и анода

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться катионы в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала φ^0 . Например, из смеси катионов Fe^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы Ag^+ затем Cu^{2+} ($\varphi^0 = +0,34 \text{ В}$), а последними – Fe^{2+} ($\varphi^0 = -0,44 \text{ В}$).

На аноде будут окисляться анионы в порядке возрастания E^0 . Например, если в водном растворе имеются сульфат-ионы SO_4^{2-} , то в первую

очередь будут окисляться молекулы воды ($\varphi^0 = + 1,23 \text{ В}$), а затем SO_4^{2-} ($\varphi^0 = + 2,01 \text{ В}$).

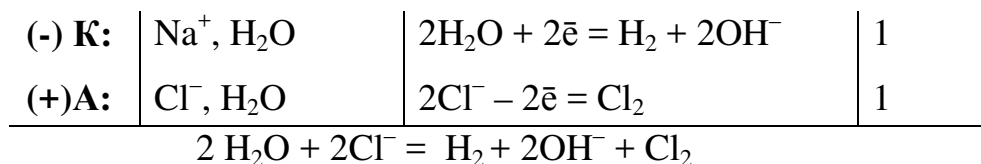
В реальных системах этот порядок выделения может нарушаться из-за *перенапряжения* на электродах, вызванного их поляризацией и другими побочными процессами.

Пример 3.3. Электролиз водного раствора хлорида натрия на инертных электродах.

Решение. В растворе соли кроме ионов натрия и хлора имеется вода:

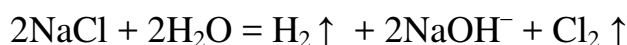


Поскольку натрий в ряду активности стоит до алюминия, то на катоде будет восстанавливаться вода. На аноде будут окисляться хлорид-ионы.



Для этого процесса возможны варианты:

а) если электролиз проводится в электролизёре с разделёнными электродными пространствами, то продукты катодной и анодной реакции не перемешиваются, и в результате получатся водород, гидроксид натрия и хлор:



б) если электролиз проводится в электролизёре без разделения электродных пространств, то в результате взаимодействия хлора со щёлочью образуется гипохлорит натрия:



а при разогреве электролита может получаться и хлорат натрия:



На практике используют оба варианта электролиза.

Пример 3.4. Электролиз водного раствора сульфата меди с медным анодом.

Решение.



(-) К:	$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	1
(+) А:	$\text{Cu}, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}$	1

В данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде. Этот метод применяется в промышленности для рафинирования (очистки) металлов от примесей, а также для покрытия металлами различных деталей.

Пример 3.5. Электролиз водного раствора сульфата никеля на инертных электродах.

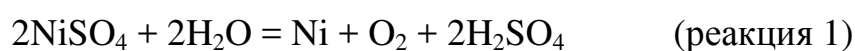
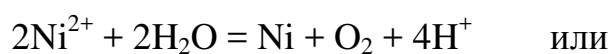
Решение.



Так как никель в ряду активности стоит в промежутке от алюминия до олова, то на катоде будут восстанавливаться ионы никеля совместно с водой, а на аноде будет окисляться вода:

(-) К:	$\text{Ni}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	2
		$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	2
(+) А:	$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	1

В этом случае процесс электролиза можно описать только двумя уравнениями реакций, суммируя анодную реакцию отдельно с каждой катодной реакцией:



3.3. Законы электролиза

Количественная характеристика процессов электролиза определяется двумя законами Фарадея (1833 – 1834 гг)

I Закон Фарадея

Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = k \cdot Q,$$

где m – масса выделившегося вещества, г

Q – количество прошедшего электричества, Кл или г/А·ч

k – коэффициент пропорциональности

Т.к. $Q = I \cdot \tau$, то $m = k \cdot I \cdot \tau$,

где I – сила тока, А

τ – время электролиза, ч. или с.

II Закон Фарадея

При постоянном количестве прошедшего электричества массы образующихся на электродах веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}1}}{M_{\text{э}2}}$$

Для выделения одного эквивалента вещества нужно пропустить через электролизёр 1 Фарадей количества электричества.

F – число Фарадея

$$1F = 96485 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$$

$$1 \text{ А}\cdot\text{ч} = 3600 \text{ Кл}$$

В обобщённом виде законы Фарадея можно записать:

$$m = \frac{M_{\text{э}} I \tau}{F}$$

Если $I \cdot \tau = 1 \text{ Кл}$, то $m = \frac{M_{\text{э}}}{F} = K$. Величина K называется *электрохимическим эквивалентом* – число, показывающее, какая масса вещества выделяется на электродах при прохождении одного кулона электричества.

При электролизе не всё количество пропущенного через электролизер электричества расходуется на основной процесс – получение полезного продукта. Часть электричества идёт на побочные процессы: разложение воды, окисление или восстановление примесей металлов. Возможны небольшие утечки тока, падение напряжения на клеммах токопроводов и т.д. Поэтому практический выход продукта ниже теоретически рассчитанного.

Показателем эффективности электролиза является *выход по току* (η , %) – отношение массы фактически полученного при электролизе полезного продукта ($m_{\text{пр}}$) к его массе, отвечающей законам Фарадея ($m_{\text{теор}}$):

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

3.4. Применение электролиза

Процессы электролиза расплавов и растворов солей широко используются на практике при получении металлов. Электролизом получают щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, цинк, медь, золото и другие.

Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов применяется для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий. Электрохимические технологии занимают важное место в получении защитных и декоративных металлических покрытий.

Электрохимическим способом получают многие неорганические и органические вещества. Это производство фтора, хлора, гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, йодной кислоты, персульфатов, пероксида водорода, гидроксиламина, бромциана, тетраэтилсвинца, салицилового альдегида, сорбита, эпоксипропана и др. Нужно отметить, что даже при равной стоимости электрохимические технологии имеют определенные преимущества перед химическими, поскольку меньше загрязняют окружающую среду, обладают более высокой селективностью и дают меньше побочных процессов.

4. Коррозия металлов

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой. Коррозия приводит к большим материальным потерям, происходящим в результате разрушения трубопроводов, металлических частей химического

оборудования, машин, цистерн и пр. Значительными являются также косвенные потери от коррозии. К ним относятся утечка нефти и газов из прокорродировавшего трубопровода, загрязнение окружающей среды, вредное влияние на здоровье человека. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов имеет большое значение.

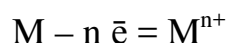
В зависимости от механизма протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не являющихся электролитами. При химической коррозии происходит непосредственное гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. Она подразделяется на газовую коррозию – разрушение металла под действием агрессивных газов (кислорода, оксидов серы, углерода, азота) и коррозию в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях (смазочные масла, нефть и нефтепродукты).

К электрохимической коррозии относятся все случаи коррозии в присутствии электролита.

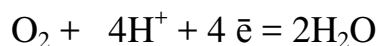
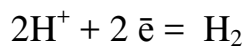
На скорость коррозии оказывает влияние температура и природа электролита. Чем более кислая среда электролита, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем интенсивнее протекает коррозия. В случае контакта двух металлов скорость коррозии тем выше, чем больше разность электродных потенциалов металлов.

При электрохимической коррозии происходит окисление металлов по уравнению, которое может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (например, ржавчины), так и к переходу металла в раствор в виде ионов:

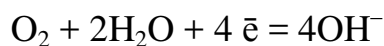


Одновременно происходит восстановление окислителей окружающей среды, важнейшими из которых являются растворенный

кислород и ионы водорода. При этом восстановление в кислой среде может протекать по уравнениям:



а в нейтральной – по уравнению:



Электрохимическую коррозию можно разделить на несколько видов.

1. *Атмосферная коррозия* (коррозия во влажном воздухе). Пары воды и растворенные в ней газы (кислород и газы, образующие с водой кислоты: углекислый газ, оксиды серы и азота) конденсируются на поверхности металла, образуя тонкую пленку электролита, при этом резко увеличивается скорость передачи электронов от металла к молекулам воды, что приводит к разрушению подземных сооружений, так как металл соприкасается с влагой грунта, содержащей растворенный воздух. Скорость коррозии при этом зависит от состава грунтовых вод, а также от структуры и минералогического состава грунта.

2. *Коррозия при неравномерной аэрации* наблюдается, когда доступ растворенного кислорода к различным участкам детали или конструкции неодинаков. При этом те участки металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее. Это объясняется тем, что на участках, где доступ кислорода больше, вследствие восстановления кислорода происходит подщелачивание, и металлы (в частности железо) пассивируются. На неаэрируемых участках происходит окисление металла.

3. *Гальванокоррозия* возникает в случае наличия двух металлов: в сплавах или при непосредственном контакте. Ее механизм практически не отличается от механизма действия гальванических элементов. Участки металла с меньшим электродным потенциалом являются анодными, а с большим – катодными. На анодных участках происходит окисление металла, электроны переходят на катодный участок, где восстанавли-

ваются окислители. В сплавах катодный и анодный процессы могут протекать раздельно на разных участках поверхности. Возникновение гальванических пар в большинстве случаев объясняется структурной неоднородностью сплавов. Так в углеродистых сталях роль катодных участков выполняет карбид железа, а роль анодных участков – остальная поверхность стали.

4. Особым видом электрохимической коррозии считают *коррозию под действием блуждающих токов*. Электрические токи, протекающие по рельсам трамваев, метро, электрифицированных железных дорог, работающих на постоянном токе, при нарушении контакта стремятся обойти сопротивление, и часть тока уходит в землю. Такие токи называют блуждающими. Если на их пути встречаются металлические сооружения (кабели, трубопроводы и пр.), токи проходят по ним и возвращаются к источнику. Та часть металлического подземного сооружения, из которого постоянный ток выходит в землю, является анодом. При прохождении тока во влажной земле происходит электролиз, и на аноде выделяется кислород, который окисляет и разъедает металл. Участки подземного металлического сооружения, куда приходят блуждающие токи, являются катодной зоной, эти участки не подвергаются коррозии.

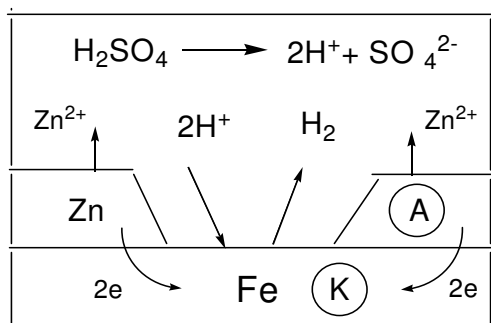
Для защиты металлов от коррозии применяют разнообразные методы, которые условно можно разделить на следующие группы: а) применение химически стойких сплавов; б) использование защитных покрытий (металлических и неметаллических); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды.

Из химически стойких сплавов наибольшее применение имеют нержавеющие и легированные стали.

Металлические покрытия в зависимости от соотношения электродных потенциалов покрытия и основного металла делятся на

анодные (если потенциал покрытия меньше, чем основного металла) и катодные (если потенциал покрытия больше).

При нарушении целостности анодного покрытия образуется гальваническая пара, в которой покрытие является анодом и окисляется (корродирует), а изделие является катодом, и на его поверхности в зависимости от среды восстанавливаются ионы водорода и (или) кислород.



$$\phi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$$

$$\phi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$$

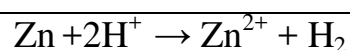
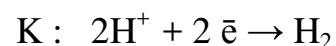
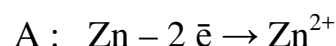
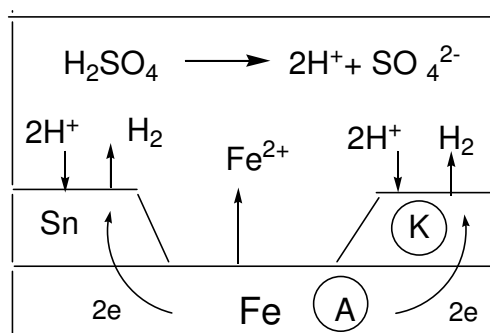


Рис. 4. Схема коррозии железа в кислой среде при нарушении анодного покрытия

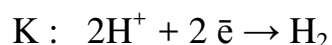
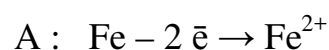
При нарушении целостности катодного покрытия анодом становится сам материал основного изделия, который корродирует, а на поверхности покрытия восстанавливается окислитель. Поэтому, например, ржавление оцинкованного железа, с одной стороны, и луженого – с другой, при нарушении целостности защитного слоя протекает различно. В первом случае (рис.4) местное повреждение ведет к дальнейшему разрушению защитного слоя цинка, а ржавление железа задерживается.

Во втором случае (рис.5), начиная от поврежденного места, происходит ржавление железа под остающимся неизменным слоем олова. Таким образом, катодные покрытия защищают металл от коррозии только при отсутствии повреждений покрытия.



$$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,136 \text{ В}$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$$



К неметаллическим относятся покрытия лаками, красками, эмалями, неокисляющимися маслами, смолами и др. Очень часто металлы защищают химической или электрохимической обработкой поверхности металла, в результате чего на ней образуются плотные защитные оксидные или солевые пленки.

Электрохимические методы защиты основаны на торможении анодных и катодных реакций коррозионного процесса. К ним относятся метод протекторов и катодная защита. Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой конструкции, работающей в воде или влажной почве, присоединяют металл с более отрицательным потенциалом (протектор), в результате чего в паре изделие – протектор изделие становится катодом и не корродирует. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. При катодной защите защищаемая деталь присоединяется к катоду внешнего источника тока, а к аноду – дополнительный электрод (обычно куски железа). При этом защищаемая деталь является катодом и не корродирует.

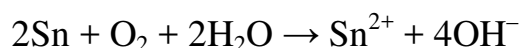
Изменение свойств коррозионной среды достигают уменьшением концентрации окислителей (например, деаэрацией воды в паровых котлах), созданием специальных защитных атмосфер (когда изделие эксплуатируется в ограниченном объеме), а также с помощью ингибиторов. Ингибиторами называются вещества, при добавлении которых в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость

коррозии. В зависимости от природы металла и раствора применяются различные ингибиторы: нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфаты натрия, некоторые высокомолекулярные органические соединения и др. Защитное действие этих веществ обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние.

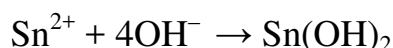
Рассмотрим несколько примеров.

Пример 4.1. Определить катод и анод пары олово-висмут. Что происходит на пластинках при атмосферной коррозии?

Решение. Электродный потенциал олова $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$, а электродный потенциал висмута $E^0(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = +0,22 \text{ В}$ (см. табл. 2). Потенциал висмута больше, чем олова; следовательно, при контакте этих металлов олово будет анодом, а висмут – катодом. При атмосферной коррозии протекают следующие процессы:



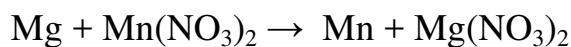
Ионы Sn^{2+} взаимодействуют с гидроксид-ионами:



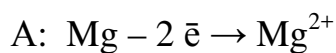
Пример 4.2. Пластинки из магния и никеля опустили в раствор нитрата марганца. Что происходит на каждой из этих пластинок? Какие процессы будут происходить на пластинках, если их наружные концы соединить проводником?

Решение. Электродные потенциалы металлов имеют следующие значения (см. табл. 1): $\varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37\text{В}$, $\varphi^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25\text{В}$, $\varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18\text{В}$.

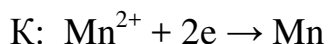
Так как электродный потенциал магния меньше, чем электродный потенциал марганца, то магний будет вытеснять марганец из растворов его соли:



Электродный потенциал никеля больше, чем электродный потенциал марганца, и никель не может вытеснить ионы марганца из раствора. Если наружные концы пластинок соединить проводником, то образуется гальваническая пара, в которой анодом будет являться магниевая пластинка, а катодом – никелевая пластинка. Анодный участок будет корродировать:



Электроны по наружному проводнику перетекают на никелевую пластинку, и на ней происходит восстановление ионов окислителя – катионов Mn^{2+} :



Следовательно, магниевая пластинка будет растворяться, а на никелевой будет выделяться марганец.

5. Экспериментальная часть

5.1. Лабораторная работа №1

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: Ознакомление с окислительно-восстановительными реакциями, окислителями, восстановителями, влиянием среды на продукты реакции.

1. Взаимодействие хлорида железа (III) с йодидом калия

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте несколько капель раствора йодида калия и крахмального клейстера. Появление синей окраски указывает на образование в растворе молекул йода:



Составьте электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

2. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах

1) В пробирку с 1-2 мл раствора KMnO_4 , подкисленного несколькими каплями разбавленной серной кислоты, добавьте 4-5 мл раствора сульфита натрия (Na_2SO_3). Наблюдайте исчезновение фиолетовой окраски, характерной для иона MnO_4^- .

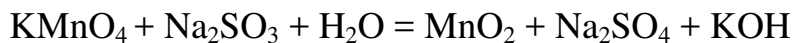
Реакция протекает по схеме:



Составьте ионно-электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

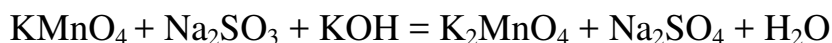
2) В пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 и добавьте 4-5 мл раствора Na_2SO_3 . Наблюдайте выпадение бурого осадка диоксида марганца.

Реакция протекает по схеме:



Составьте ионно-электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

3) В пробирку налейте по 1-2 мл раствора KMnO_4 и концентрированного раствора KOH , затем добавьте 4-5 мл раствора Na_2SO_3 . Наблюдайте изменение фиолетовой окраски раствора на зелёную, характерную для иона MnO_4^{2-} .



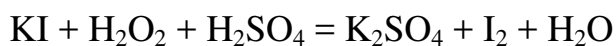
Составьте ионно-электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, закончите уравнения реакции.

Сделайте вывод об изменении степени окисления марганца в реакциях перманганата калия с одним и тем же восстановителем в зависимости от реакции среды (кислая, нейтральная, щелочная).

3. Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода

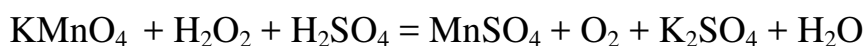
1) Взаимодействие с йодидом калия.

К 1-2 мл раствора KI, подкисленного серной кислотой, добавьте такое же количество раствора H₂O₂. Наблюдайте выделение свободного йода:



2) Взаимодействие с перманганатом калия.

К подкисленному разбавленной серной кислотой раствору KMnO₄ прибавьте по каплям раствор пероксида водорода, наблюдая выделение кислорода:



Составьте ионно-электронные уравнения для реакций 1 и 2 и укажите, какую роль при этом выполняет пероксид водорода.

5.2. Лабораторная работа №2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1. Электролиз водных растворов иодида калия и сульфата меди

В U-образную трубку налить раствор иодида калия так, чтобы электроды были погружены в раствор. Подключить электроды к источнику постоянного тока, через 5-10 мин. отметить наблюдения. Какой газ выделяется на катоде? Чем вызвано изменение окраски раствора у анода?

Повторить опыт, залив в U-образную трубку раствор сульфата меди. Какой газ выделяется на аноде? Чем вызвано изменение окраски катода? Составьте схемы электролиза.

2. Ряд напряжений

2.1. Вытеснение одних металлов другими

- а) в пробирку с раствором ацетата свинца внесите кусочек цинка;
- б) в пробирку с раствором сульфата меди погрузите железный гвоздь;
- в) в пробирку с раствором нитрата ртути (II) опустите медную проволоку.

Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций с точки зрения окислительно-восстановительного процесса. Расположите изученные металлы в порядке убывания их активности, включив сюда и водород.

2.2. Взаимодействие металлов с кислотами

- а) в пробирку с раствором соляной кислоты опустите медную проволоку;
- б) в пробирку с раствором соляной кислоты внесите кусочек цинка;
- в) в пробирку с раствором разбавленной азотной кислоты опустите медную проволоку, нагрейте раствор (под тягой);
- в) в пробирку с раствором концентрированной азотной кислоты опустите медную проволоку (под тягой).

Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций с точки зрения окислительно-восстановительного процесса.

3. Коррозия металлов

3.1. Коррозия цинка

- а) в пробирку с разбавленной серной кислотой внесите кусочек цинка. Что происходит? Напишите уравнение реакции;

б) в эту же пробирку опустите медную проволоку так, чтобы она не соприкасалась с цинком. Отметьте отсутствие взаимодействия между медью и кислотой.

Затем коснитесь медной проволокой поверхности цинка, при этом на поверхности проволоки появляются пузырьки водорода. Наблюдаемые явления объясняются образованием гальванической пары. Составьте схему гальванического элемента. Напишите уравнения проходящих электрохимических реакций.

3.2. Роль оксидной пленки, образуемой металлам в борьбе с коррозией

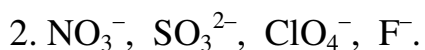
а) в пробирку с раствором разбавленной серной кислоты опустите алюминиевую проволоку. Напишите уравнение реакции. Почему реакция протекает медленно?

б) снимите оксидную пленку наждачной бумагой и быстро опустите проволоку в раствор нитрата ртути (II). Напишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с нитратом ртути. Выделившаяся в ходе реакции ртуть образует с алюминием амальгаму, при этом алюминий уже не образует оксидной пленки. Промойте проволоку водой и оставьте на воздухе в течение 5-10 мин. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции коррозии алюминия во влажном воздухе.

6. Контрольные задания

6.1. Окислительно-восстановительные реакции

1) Определите степени окисления элементов в молекулах или ионах. Какие из предложенных ниже веществ могут быть: а) только окислителем; б) только восстановителем; в) проявлять окислительно-восстановительную двойственность?



3. SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , CS_2 , H_2SO_4 .
4. K_2CrO_4 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.
5. As_2S_3 , Br_2 , IO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
6. NH_3 , P , K_2MnO_4 , H_2O_2 , Ca .
7. NO , NO_2 , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ .
8. NO_2^- , Cl^- , Mg^{2+} , AsO_3^{3-} , SO_4^{2-} .
9. F_2 , Br_2 , Al , C , SO_2 .
10. Si , Al , H_2 , MnO_2 , I_2 .
11. CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cr^{2+} .
12. MnO_4^- , Na^+ , ClO_3^- , SO_4^{2-} .
13. Fe^{3+} , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} .
14. Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_4^- , MnO_4^{2-} .
15. SeO_3^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} .

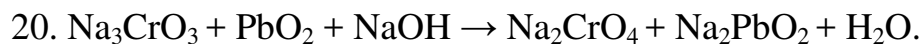
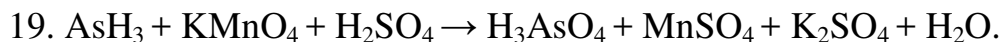
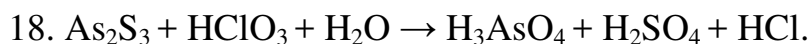
2) Подберите коэффициенты в уравнениях реакций, используя метод электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления, определите тип окислительно-восстановительной реакции.

1. $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$.
2. $\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Se} + \text{CO}_2$.
3. $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$.
4. $\text{MoS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{SO}_2$.
5. $\text{MnCO}_3 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CO}_2 + \text{KCl}$.
6. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{P} + \text{CO}$.
7. $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
8. $\text{Al} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{AlN} + \text{H}_2$.
9. $\text{AgNO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
10. $\text{SnSO}_4 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{SO}_2$.
11. $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
12. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

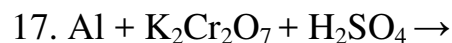
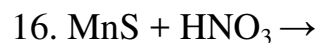
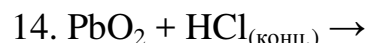
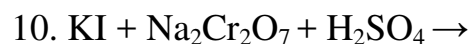
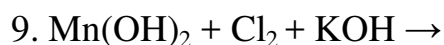
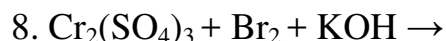
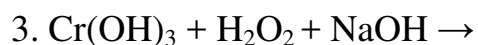
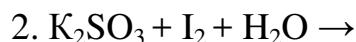
13. $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$.
14. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$.
15. $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$.
16. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$.
17. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
18. $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
19. $\text{Al} + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$.
20. $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$.

3) Подберите коэффициенты в уравнениях реакций методом *ионно-электронного* баланса. Укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления, определите тип окислительно-восстановительной реакции.

1. $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
2. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6] + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
4. $\text{Al} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
5. $\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
6. $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.
7. $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
8. $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
9. $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
10. $\text{NaI} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
11. $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
12. $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.
13. $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
14. $\text{NaAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{NaI} + \text{CO}_2$.
15. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 + \text{KOH}$.
16. $\text{ClO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
17. $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.



4) Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравнивайте их методом полуреакций. Укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления, тип окислительно-восстановительной реакции.



5) Исходя из значений φ^0 , определите возможность протекания следующих реакций:

1. $I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 + H_2O$.
2. $Fe^{2+} + ClO_3^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$.
3. $H_3PO_3 + SnCl_2 + H_2O \rightarrow HCl + Sn + H_3PO_4$.
4. $H_2O_2 + HClO \rightarrow HCl + O_2 + H_2O$.
5. $Cl_2 + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow MnO_4^- + Cl^- + H^+$.
6. $SnCl_4 + H_2S \rightarrow SnCl_2 + S + HCl$,
7. $HIO_3 + H_2O_2 \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O$.
8. $H_3PO_4 + HI \rightarrow H_3PO_3 + I_2 + H_2O$.
9. $MnO_4^- + Ag + H_2O \rightarrow MnO_2 + Ag^+ + OH^-$.
10. $MnO_4^- + Br^- \rightarrow MnO_2 + Br_2$.
11. $KMnO_4 + H_2 \rightarrow MnO_2 + KOH + H_2O$.
12. $Co^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Co^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$.
13. $AgNO_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow Ag + KNO_3 + O_2 + H_2O$.
14. $NaHS + NO_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + NO + H_2SO_4$.
15. $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HCl$.
16. $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KOH$.
17. $KBrO_3 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$.
18. $HNO_2 + HI \rightarrow NO + I_2 + H_2O$.
19. $HBrO + HIO \rightarrow HBrO_3 + HI$.
20. $H_3PO_3 + Pb(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow Pb + HNO_3 + H_3PO_4$.

6.2. Гальванические элементы

1. Напишите уравнения электродных процессов, токообразующую реакцию и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов, приведенных в таблице 2. Приведите схематическую запись этого элемента.

Таблица 2

задач	Электрод		задач	Электрод	
	I	II		I	II

	Металл	Электролит (концентрация)	Металл	Электролит (концентрация)		Металл	Электролит (концентрация)	Металл	Электролит (концентрация)
1.	<i>Zn</i>	$ZnSO_4$ (0,01Н)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,03M)	11.	<i>Mg</i>	$MgSO_4$ (0,06Н)	<i>Cu</i>	$CuSO_4$ (0,5Н)
2.	<i>Mg</i>	$MgSO_4$ (0,1Н)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,01Н)	12.	<i>Pb</i>	$PbSO_4$ (0,06Н)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,1Н)
3.	<i>Zn</i>	$ZnSO_4$ (0,05M)	<i>Cd</i>	$CdSO_4$ (0,02M)	13.	H_2	H_2SO_4 (0,1M)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (1,0M)
4.	<i>Cu</i>	$CuSO_4$ (0,002Н)	<i>Cu</i>	$CuSO_4$ (0,25M)	14.	H_2	H_2SO_4 (1M)	<i>Cd</i>	$CdSO_4$ (0,1Н)
5.	<i>Pb</i>	$PbCl_2$ (0,1M)	<i>Cu</i>	$CuSO_4$ (0,8M)	15.	H_2	H_2SO_4 (0,01M)	<i>Zn</i>	$ZnSO_4$ (0,01Н)
6.	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,001M)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (1,5Н)	16.	<i>Fe</i>	$FeCl_2$ (0,02M)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,02M)
7.	<i>Zn</i>	$ZnSO_4$ (0,01M)	<i>Ni</i>	$NiSO_4$ (0,01Н)	17.	<i>Mg</i>	$MgSO_4$ (2,0Н)	<i>Mg</i>	$MgSO_4$ (0,01M)
8.	<i>Fe</i>	$FeCl_2$ (0,1Н)	<i>Cu</i>	$CuSO_4$ (0,15M)	18.	<i>Cu</i>	$CuSO_4$ (0,2M)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (1,5Н)
9.	<i>Mn</i>	$MnSO_4$ (0,02M)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,02Н)	19.	H_2	H_2SO_4 (0,02M)	<i>Ag</i>	$AgNO_3$ (0,01M)
10.	<i>Fe</i>	$FeSO_4$ (0,15M)	<i>Cr</i>	$CrCl_3$ (0,2Н)	20.	H_2	H_2SO_4 (1,5M)	<i>Ni</i>	$AgNO_3$ (0,1M)

6.3. Электролиз

1. Составьте уравнения электролиза расплавов: а) $MgCl_2$, $LiOH$, $CaBr_2$, $Ba(OH)_2$, NaF , LiH ; б) смеси KF и KCl .

2. Составьте уравнения электролиза водных растворов: $Ba(OH)_2$, $BaBr_2$, $AgNO_3$, HBr , $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $NaOH$, NaF , KNO_3

3. При электролизе водного раствора бромида меди $CuBr_2$ на одном из электродов выделилось 0,5г меди. Какая масса брома образуется на другом электроде?

4. Какое количество электричества следует пропустить через раствор $CuSO_4$, чтобы из него выделилось 50 г меди?

5. Вычислите выход по току, зная, что при прохождении тока силой 3 А в течение одного часа через электролит, содержащий ионы Cu^{2+} , на катоде выделилось 2,31 г меди.

6. Определите последовательность разряда ионов на катоде и аноде водного раствора электролита, содержащего $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и FeCl_2 .

7. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 часов. Какая масса воды при этом разложилась? Чему равны объёмы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

8. Для выделения 1,75 г некоторого металла из раствора его соли потребовалось пропускать ток силой 1,8 А в течение 1,5 ч. Вычислите эквивалентную массу металла.

9. Какова нормальность раствора AgNO_3 , если для выделения всего серебра из 80 мл этого раствора потребовалось пропускать ток силой 0,8 А в течение 20 мин.?

10. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора AgNO_3 проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с.?

12. Электролиз раствора сульфата меди проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току

13. Через электролизёр, содержащий 10 л 7,4 % - ного раствора КОН плотностью 1,06 г/мл, пропускали ток в течение двух суток, после чего оказалось, что концентрация КОН в растворе составляет 8%. Какова была сила тока?

14. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора КОН в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А? Газ измерен при 27°C и 101,8 кПа.

15. Какая масса воды разложится при пропускании через раствор серной кислоты тока 5А в течение 1 ч?

16. Какое количество электричества надо пропустить через раствор, чтобы получить 1 кг NaOH?

17. Какие вещества и в каком количестве выделяются при пропускании 48250 Кл через расплав хлорида магния?

18. При электролизе раствора CuSO_4 с медными электродами масса катода увеличилась на 0,005 кг. Какое количество электричества было пропущено?

19. Электролиз водного раствора электролита привёл к уменьшению рН раствора. Какой из электролитов – сульфат никеля или хлорид лития – находился в растворе?

20. Электролиз раствора соли привёл к увеличению рН в прикатодном пространстве. Какая из солей – BaCl_2 , CuSO_4 или ZnCl_2 - подверглась электролизу?

6.4. Коррозия металлов

Дайте обоснованные ответы на поставленные вопросы. Составьте электронные уравнения анодных и катодных процессов.

1. Как происходит коррозия цинка, покрытого а) магнием и б) кадмием при нарушении целостности покрытия?

2. Почему серебро не вытесняет водород из разбавленных кислот? Но если к серебряной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой палочкой, то на пластинке начнется бурное выделение водорода. Объясните это явление.

3. Цинковая и железная детали находятся в растворе медного купороса. Что происходит, если а) детали не соприкасаются между собой; б) если наружные части деталей соединены металлическим проводником?

4. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка протекает интенсивнее?

5. Почему химически чистое железо является более коррозионно-стойким, чем техническое железо? Как происходит коррозия технического железа во влажном воздухе и в сильноокислой среде?

6. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Какой состав продуктов коррозии железа?

7. Определите, какой металл является анодом, а какой катодом в паре алюминий-железо. Что происходит на пластинках при атмосферной коррозии и коррозии в кислой среде?

8. Определите, какой металл является анодом, а какой катодом в паре железо-медь. Что происходит на пластинках в кислой среде и во влажном воздухе?

9. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили магниевую пластинку и магниевую пластинку, частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии магния протекает интенсивнее? Почему?

10. Какое покрытие металла называется анодным, а какое катодным? Приведите несколько примеров металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытий железа. Какие процессы происходят при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в сильноокислой среде?

11. Железное изделие покрыто кадмием. Какое это покрытие: анодное или катодное? Почему? Что происходит при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте? Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

12. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащем растворенный кислород.

13. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении целостности покрытия?

14. Что происходит при коррозии пары металлов алюминий-медь в кислой среде и в электролите, содержащем растворенный кислород?

15. Две цинковые пластинки, частично покрытые одна никелем, другая серебром, находятся во влажном воздухе. На какой из пластинок коррозия протекает интенсивнее? Почему?

16. Если пластинку из чистого железа погрузить в разбавленную серную кислоту, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем прекращается. Однако, если к ней прикоснуться алюминиевой палочкой, то выделение водорода становится интенсивным. Почему? Какой металл при этом растворяется?

17. В раствор электролита, содержащий растворенный кислород, опустили алюминиевую пластинку и алюминиевую пластинку, частично покрытую железом. В каком случае процесс коррозии алюминия происходит интенсивнее? Почему?

18. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Почему? Что происходит при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте? Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

19. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то корродирует та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя?

20. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой

участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным, а какой катодным?

21. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили железную пластинку и железную пластинку, частично покрытую алюминием. В каком случае процесс коррозии железа протекает интенсивнее? Почему?

22. Никелевую и медную пластинки опустили в раствор нитрата серебра. Что происходит на каждой из этих пластинок? Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

23. Медь не вытесняет кислород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться алюминиевой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение.

24. В раствор соляной кислоты опустили две пластинки из кобальта, одна из которых частично покрыта хромом. В каком случае процесс коррозии кобальта происходит интенсивнее? Почему?

25. Свинцовую и алюминиевую пластинки опустили в раствор нитрата никеля. Что будет происходить? Какие процессы будут происходить на пластинках, если их наружные концы соединить проводником?

26. Две магниевые пластинки, частично покрытые одна железом, а другая никелем, находятся во влажном воздухе. В каком случае коррозия протекает интенсивнее? Почему?

27. Как происходит коррозия никелированного и хромированного железа во влажном воздухе и в кислой среде?

28. Марганцевую и кобальтовую пластинки опустили в раствор ацетата свинца. Что происходит на каждой из пластинок? Какие процессы

будут происходить на пластинках, если их наружные концы соединить проводником?

29. В две пробирки с раствором серной кислоты опустили пластинки из хрома. В одну пробирку добавили сульфат меди. В какой из пробирок будет наблюдаться более интенсивное выделение газа? Ответ обоснуйте.

30. В чем заключается сходство и различие между анодным покрытием и методом протекторов? Приведите пример протекторной защиты хрома в электролите, содержащем растворенный кислород.

Список рекомендуемой литературы

1. Общая химия. Учебник / Под ред. Дунаева С.Ф.. - М.: Academia, 2017. - 160 с.
2. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Под ред. Денисова В.В., Таланова В.М.. - Рн/Д: Феникс, 2018. - 144 с.

3. Аликина, И.Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : Учебное пособие для вузов / И.Б. Аликина, С.С. Бабкина, Л.Н. Белова и др. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 477 с.

4. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебник для академического бакалавриата / Н.Л. Глинка. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 729 с.

5. Грибанова, О.В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О.В. Грибанова. - Рн/Д: Феникс, 2019. - 416 с.

6. Дунаев, С.Ф. Общая химия: Учебник / С.Ф. Дунаев. - М.: Академия, 2018. - 160 с.

7. Френкель, Е.Н. Общая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию / Е.Н. Френкель. - М.: АСТ, 2017. - 672 с.

8. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Ленанд, 2018. - 600 с.

Содержание

	Стр.
Введение	3
1. Окислительно-восстановительные реакции	4
1.1. Основные понятия и классификация	4

1.2. Важнейшие окислители и восстановители.	10
1.3. Составление уравнений ОВР.	12
1.3.1. Метод электронного баланса	12
1.3.2. Метод ионно-электронных схем	14
1.4. Направление окислительно-восстановительных реакций . . .	18
2. Электрохимические процессы	19
2.1. Механизм возникновения двойного электронного слоя. Электродный потенциал	20
2.2. Гальванические элементы	25
2.3. Аккумуляторы	31
2.4. Топливные элементы	42
3. Электролиз.	45
3.1. Электролиз расплавов электролитов	47
3.2. Электролиз растворов электролитов	48
3.3. Законы электролиза	52
3.4. Применение электролиза	54
4. Коррозия металлов	55
5. Экспериментальная часть	62
5.1. Лабораторная работа № 1. Окислительно-восстановительные реакции	62
5.2. Лабораторная работа № 2. Электрохимические процессы	64
6. Контрольные задания	66
6.1. Окислительно-восстановительные реакции.	66
6.2. Гальванические элементы.	70
6.3. Электролиз.	70
6.4. Коррозия металлов.	72
Список рекомендуемой литературы	77

Электронное учебное издание

Елена Анатольевна **Перевалова**

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2020 г. Поз. № 31.

Подписано к использованию 19.06.2020. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,94.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.