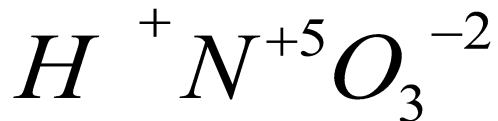


# Окислительно - восстановительные реакции (ОВР)

Реакции, протекающие с изменением степени окисления, называются **окислительно – восстановительными**.

Степень окисления – условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что оно состоит только из ионов.



- «—» *степень окисления* имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов или в их сторону смещены связующие электронные облака.
- «+» *степень окисления* имеют атомы, которые отдали свои электроны другим атомам.
- «0» *степень окисления* имеют атомы в молекулах простых веществ.

# Правила определения степени окисления

- $F^{-1}$  самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях **-1**.
- $H^{+1}$  за **исключением гидридов металлов**  
 $NaH^{-1}, CaH_2^{-1}$
- $O^{-2}$  постоянная степень окисления **-2**, за **исключением:**  
пероксида водорода  $H_2O_2^{-1}$   
фторида кислорода  $O^{+2}F_2$

- В пероксидах и дисульфидах содержатся двухатомные мостики  $[-O-O-]$ ,  $[-S-S-]$  - степени окисления атомов **O** и **S** этих соединениях равна  $-1$ .
- Атомы элементов **I-III групп ПС**, отдающие свои электроны, имеют постоянную «+» степень окисления, равную номеру группы.

**Исключение:** *Cu (+1,+2),  
Au (+1,+3),  
Hg (+1,+2).*

- Атомы элементов *главных подгрупп IV-VI групп* могут проявлять несколько степеней окисления.
  - Высшую «+», *равную номеру группы*
  - Промежуточную, *на 2 единицы меньше, чем высшая,*
  - Низшую «-», *равную разности между номером группы и числом 8*

***Исключение:*** N (+1,+2,+3,+4,+5, -3)

- Атомы *металлов* могут иметь только «+» степень окисления.
- Атомы элементов *VII группы, главной подгруппы –галогены* (кроме фтора) могут иметь в соединениях все нечетные степени окисления от  $-1$  до  $+7$  ( $-1, +1, +3, +5, +7$ )
- *Алгебраическая сумма степеней окисления в соединении равна 0, а в сложном ионе – заряду иона.*

## Окислители и восстановители

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



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



- Вещества, атомы которых присоединяют электроны, называются *окислителями*.

В процессе реакции окислители *восстанавливаются*.

- 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.

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют

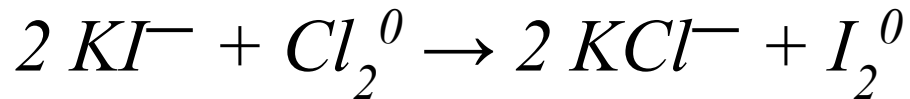
*окислительно – восстановительную*

*двойственность*: по отношению к окислителю они являются восстановителями, а по отношению к восстановителям – окислителями.

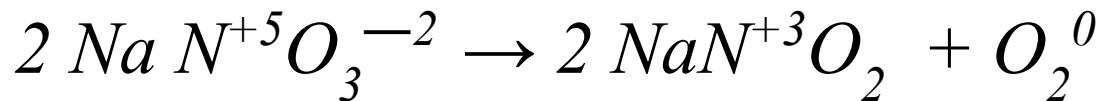
ОВР - это единство 2 противоположных процессов – окисления и восстановления. Число электронов, которое отдает восстановитель, равно числу электронов, которое присоединяет окислитель.

## Классификация ОВР

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



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



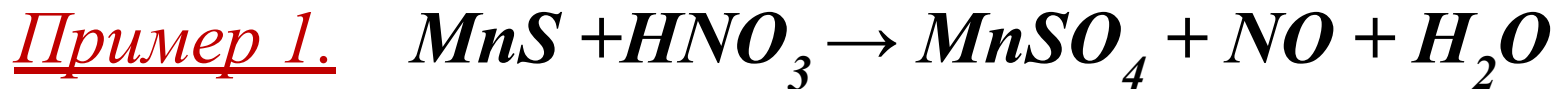
3. *Реакции диспропорционирования* (повышает и понижает степень окисления атом одного и того же элемента):



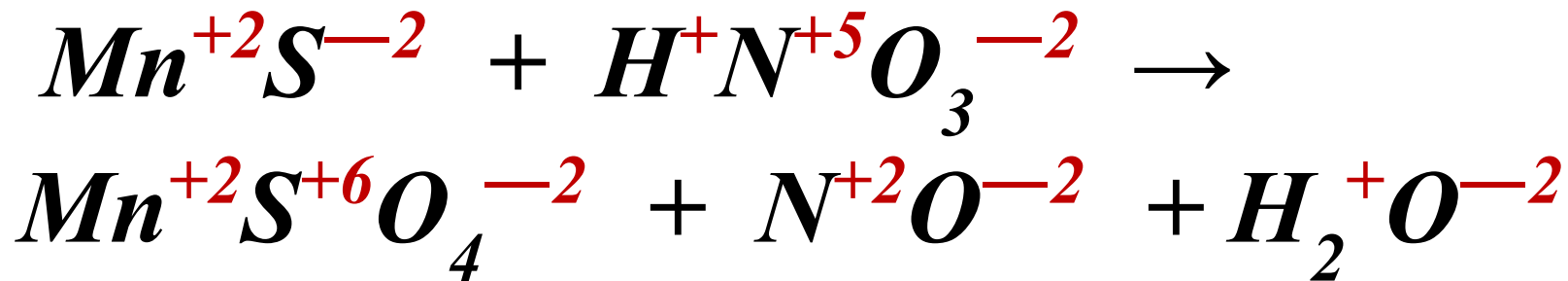
*Реакции межмолекулярного и межатомного окисления-восстановления уравниваются слева направо.*

*Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления и диспропорционирования – справа налево.*

## Составление уравнений ОВР методом электронного баланса

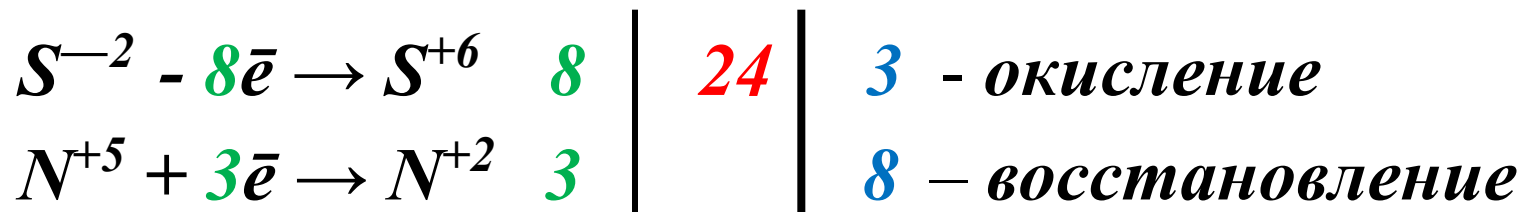


1. Определяют степени окисления всех атомов и атомы, изменившие степень окисления:



2. Составляют схемы процессов окисления и восстановления.

3. Записывается число отданных и число принятых электронов, для этих чисел находится наименьшее общее кратное, разделив которое на число отданных и принятых электронов, получаем коэффициенты перед  $MnS$  и  $HNO_3$ :



$MnS$  – восстановитель;  $HNO_3$  – окислитель.

4. Найденные коэффициенты (основные коэффициенты) проставляются в левую часть уравнения (межмолекулярная ОВР), затем уравнивают элементы изменившие степень окисления в правой части уравнения:



5. В последнюю очередь уравнивают атомы Н.



6. Для проверки - подсчитывают число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

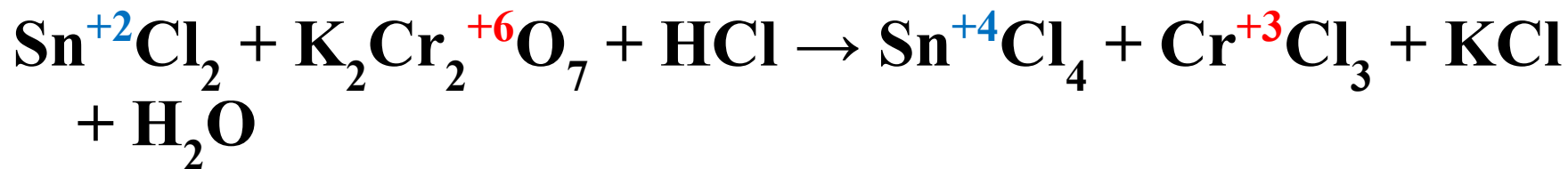
В левой части уравнения 24 атома кислорода, в правой части – то же 24 атома кислорода.

Последовательность:

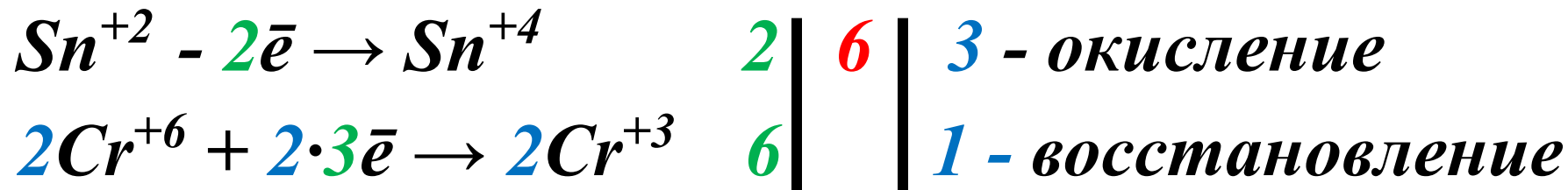
- Основные коэффициенты;
- Металлы;
- Неметаллы;
- Н;
- Проверка по О.



Пример 2. При составлении полуреакций окисления и восстановления следует исходить из общего числа атомов, изменивших степень окисления.



*В левой части уравнения 2 атома хрома, поэтому число принятых электронов рассчитывается с учетом этого.*



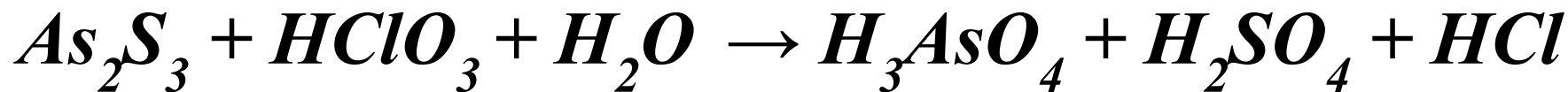
$\mathit{SnCl}_2$  – восстановитель;

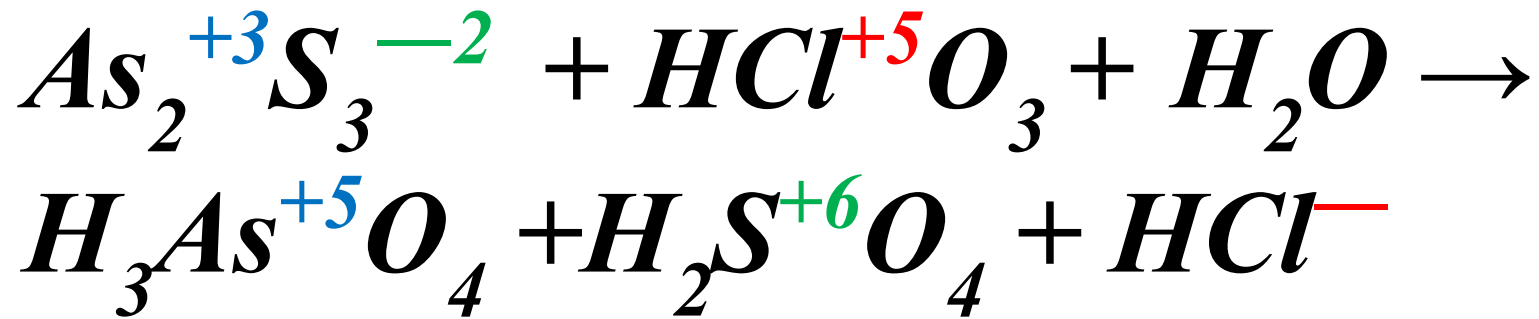
$\mathit{K}_2\mathit{Cr}_2\mathit{O}_7$  – окислитель.

Найденные коэффициенты проставляются в левую часть уравнения, т.к. ОВР является межмолекулярной.

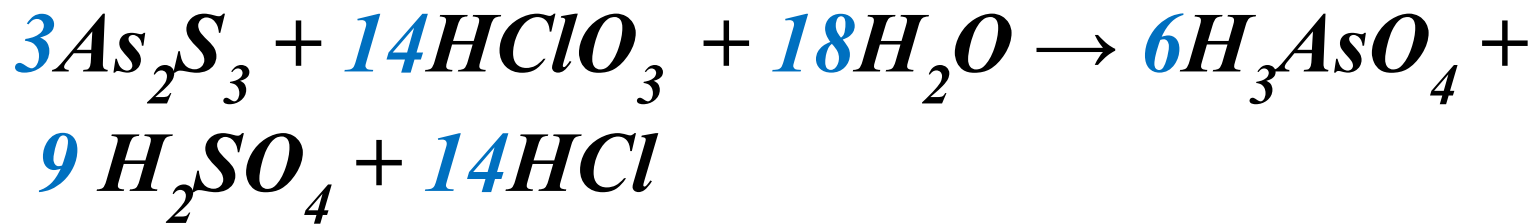
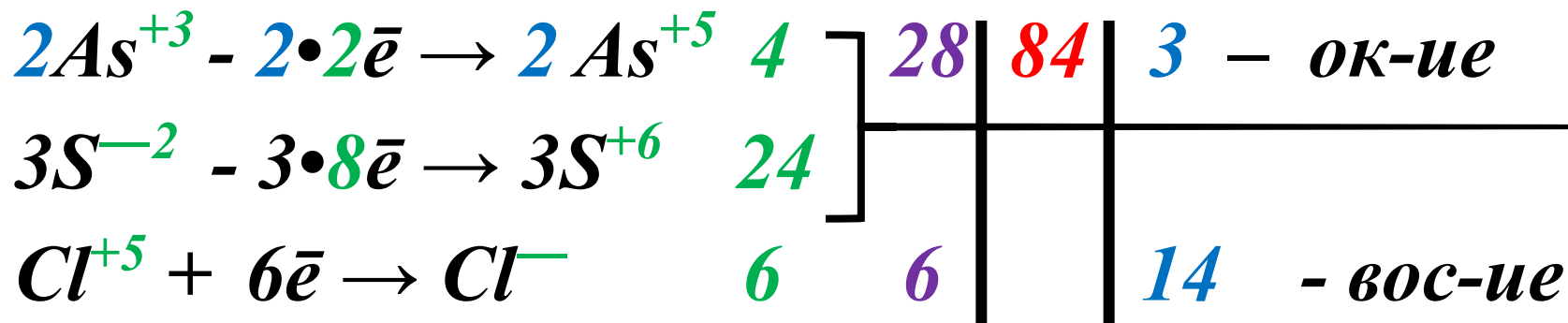


Пример 3. Если число атомов, изменивших степень окисления больше 2, то коэффициенты определяют по сумме отданных и принятых электронов:





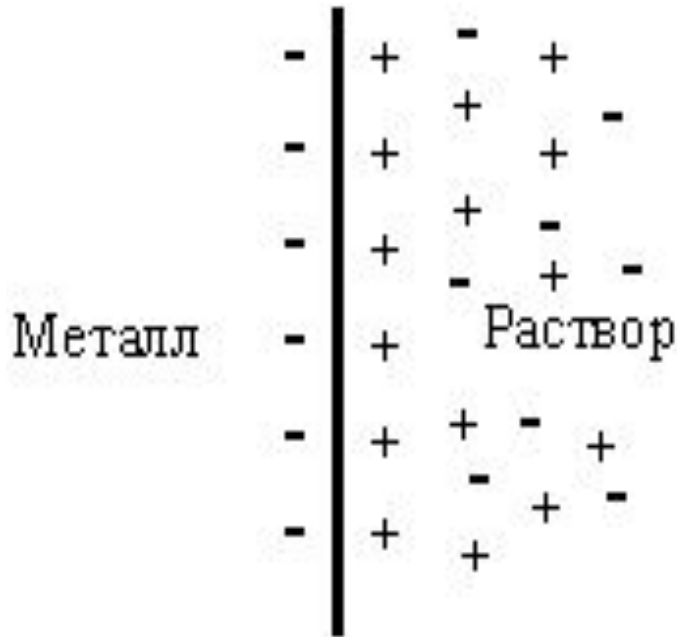
**Степень окисления изменяют 3 атома :**  
**S, As, Cl.**



$As_2S_3$  – восстановитель;

$HClO_3$  – окислитель.

# Основы электрохимии



Если погрузить *Me* в водный раствор его соли, то «+» ионы, находящиеся на поверхности металла, гидратируются и некоторое количество ионов переходит в раствор.

В результате на пластине образуется избыток электронов, она заряжается «-»

Между металлом и раствором устанавливается равновесие:



Катионы, притягиваясь к отрицательно заряженной пластине, концентрируются вблизи нее. Анионы отталкиваются от пластины и их концентрация вблизи электрода будет понижена.



*Раствор вблизи поверхности **Me** приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла –*

*образуется **двойной электрический слой** и возникает определенный скачок потенциала, который принято называть **электродным потенциалом( $\phi$ )**.*

# Значение электродного потенциала зависит:

- 1. От природы металла – чем большей химической активностью обладает металл, тем легче он растворяется, тем отрицательней потенциал;*

2. *От концентрации ионов металла в растворе* – с увеличением концентрации катионов в растворе потенциал становится более положительным;
3. *От температуры* – с повышением температуры потенциал становится более положительным.

## Уравнение Нернста

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{2,3 RT}{zF} \lg[Me^{z+}]$$

$\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал металла при стандартных условиях (T=298 К, [Me<sup>z+</sup>]=1 моль/л) характеризует химическую активность металла, чем активнее металл, тем отрицательней его стандартный электродный потенциал;

***R** – универсальная газовая постоянная,*

$$R=8,314 \text{ Дж}/(\text{моль К});$$

***T**- абсолютная температура, К;*

***z** – число электронов, участвующих в  
электродном процессе;*

***F** – число Фарадея,  $F= 96500$  Кл;*

***$[Me^{z+}]$**  – молярная концентрация ионов  
металла в растворе, моль/л.*

$R=8,314$  Дж/(моль К)

$T = 298$  К

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{0,059}{z} \lg[Me^{z+}]$$

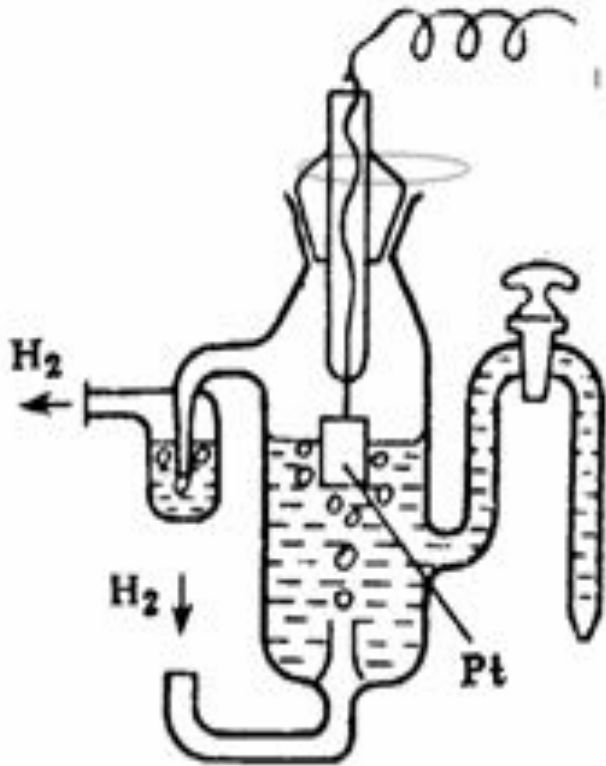
# Измерение электродных потенциалов.

## Стандартный водородный электрод

Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно.

Относительные значения измеряют в сравнении с некоторыми эталонными электродами - *стандартными* или *электродами сравнения*.

# Стандартный водородный электрод



Платиновая пластина, покрытая для увеличения поверхности электрода платиновой чернью, и погруженная в водный раствор серной кислоты с  $[H^+] = 1$  моль/л.

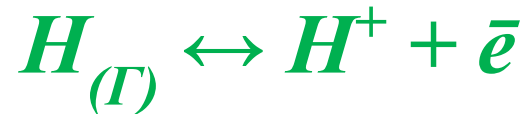
Через раствор пропускается газообразный водород.



Часть поглощенного платиной водорода переходит в атомарное состояние и в поверхностном слое платины устанавливается равновесие:



На границе  $Pt - H_2SO_4$  устанавливается равновесие:



*Водородный электрод ведет себя подобно металлу, погруженному в раствор своей соли.*

*Металлическая платина выполняет роль носителя атомов водорода и проводника электронов, к раствору она безразлична.*

$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$  - эталонный процесс для создания численной шкалы электродных потенциалов.

$$\varphi^0_{2H^+/H_2} = 0$$

*Не стандартные условия:*

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 \text{pH}$$

## Электрохимический ряд напряжений металлов

По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов - собирают гальванический элемент из стандартного водородного электрода и металла, потенциал которого измеряют.

*Измеренная ЭДС равна стандартному электродному потенциалу металла, если концентрация его катионов равна 1 моль/л.*

Расположив все металлы в порядке возрастания значений стандартных электродных потенциалов получают электрохимический ряд напряжений металлов:

<i>Me</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Pt</i>
$\varphi^0, В$	-2,92	-2,38	-1,66	-0,76	-0,44	-0,23	-0,14	-0,13	0	0,34	0,8	1,2

*Положение металла в Ряду характеризует его способность к окислительно - восстановительному взаимодействию в водных растворах при стандартных условиях.*

*Из ряда напряжений следует:*

- Восстановительная активность свободных металлов убывает слева направо;*

- *Восстановительная активность катионов металлов возрастает слева направо;*
- *Каждый металл вытесняет из растворов солей все другие металлы, стоящие в Ряду правее него;*
- *Первые члены Ряда (до Mg включительно) вытесняет водород из воды;*

- *Металлы, стоящие в Ряду от Mg до H, вытесняют водород из разбавленных растворов кислот (за исключением  $\text{HNO}_3$ );*
- *Металлы, стоящие в Ряду после водорода, не способны вытеснять водород из раствора кислот;*
- *Самопроизвольно могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет более отрицательный потенциал, чем окислитель;*



## Гальванические элементы

ОВР связаны с переносом электронов, поэтому их можно использовать для получения электрического тока.

*Приборы, преобразующие химическую энергию в электрическую, называются гальваническими элементами (ГЭ) или химическими источниками электрической энергии (ХИЭЭ).*

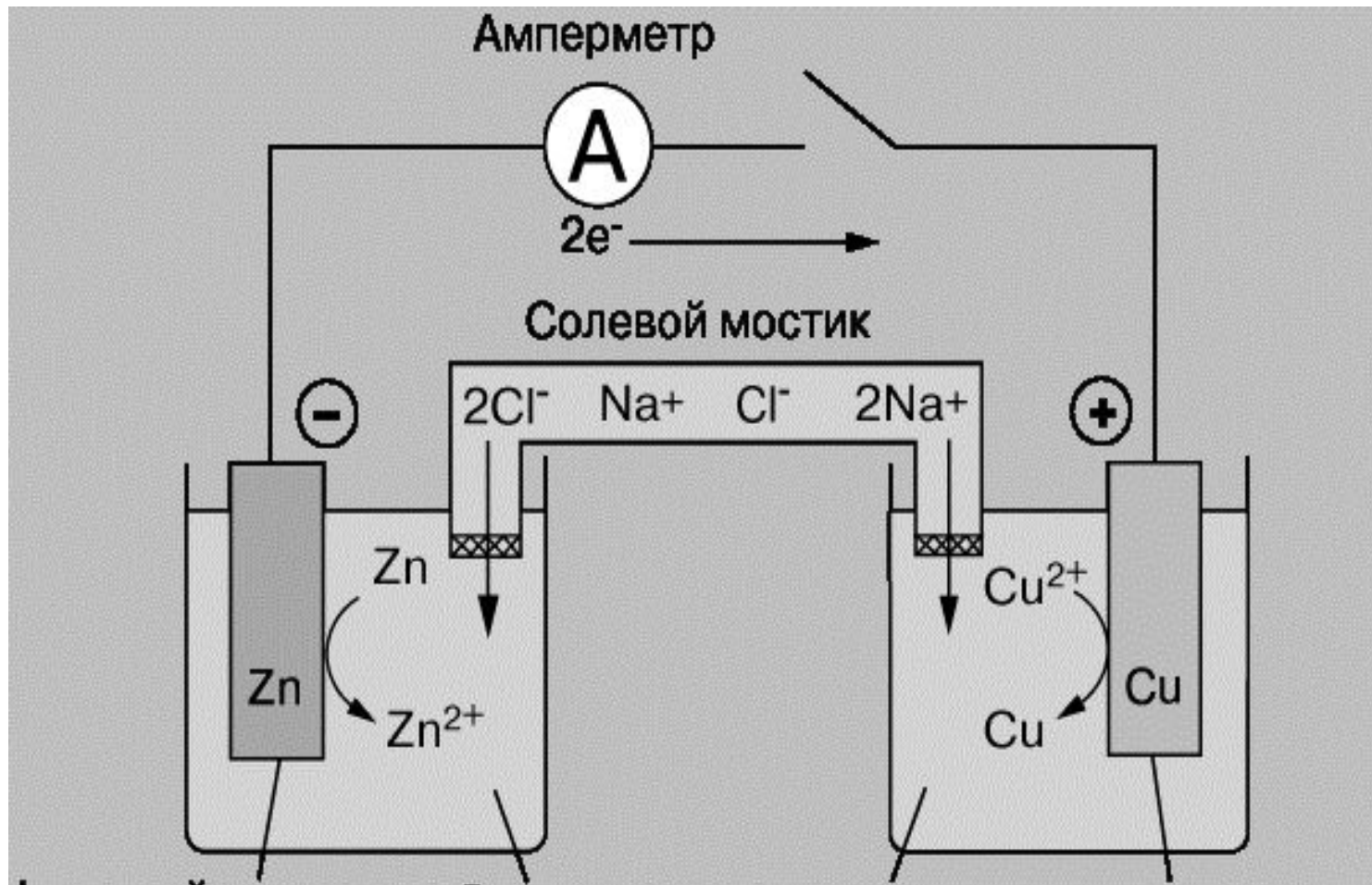
# *ХИЭЭ:*

- *Гальванические элементы;*
- *Аккумуляторы;*
- *Топливные элементы.*

*ГЭ – система, в которой происходит самопроизвольная ОВР ( $\Delta G < 0$ ), энергия которой превращается в электрическую.*

**ГЭ** - электрохимическая система, из 2 *электродов*, растворы которых между собой соединены с помощью *солевого мостика* – стеклянной трубки, заполненной раствором соли (KCl или NaCl).

**Солевой мостик** (электрохимический ключ) препятствует смешиванию растворов, проводит электрический ток.



**I**  $ZnSO_4$

**II**  $CuSO_4$

# *Медно-цинковый гальванический элемент (элемент Якоби-Даниэля)*

Если электрическая цепь замкнута, то в области I происходит окисление цинка, на поверхности пластины атомы **Zn** превращаются в ионы и переходят в раствор, *цинковая пластина постепенно растворяется.*

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом.



Образовавшиеся при этом свободные электроны движутся по внешней цепи к медному электроду.

В области II, на *медном электроде*, происходит восстановление ионов меди.

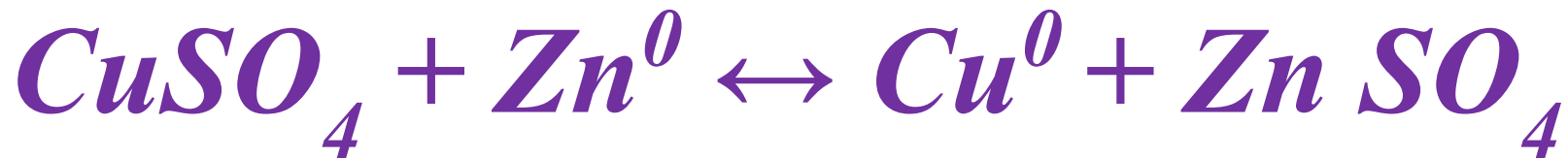
Электроны, переходящие по внешней цепи от цинкового электрода, соединяются с катионами меди из раствора, образуется атомы меди – *масса медной пластины увеличивается.*

Электрод, на котором протекают процессы восстановления, называется катодом.





*Суммарное уравнение  
токообразующей реакции:*



При работе ГЭ *область II* обедняется катионами меди, *область I* обогащается катионами цинка. Раствор в *области II* заряжается «-», а в *области I* – «+».

Создается электрическое поле, в котором катионы движутся к медному электроду, а анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) – к цинковому электроду по солевому мостику.

*В итоге растворы в областях I и II остаются электронейтральными.*

При схематической записи ГЭ *вертикальными линиями* разделяют те фазы, на границе раздела которых возникают скачки потенциалов, *две вертикальные линии*- солевым мостик:



*Максимальное значение напряжения ГЭ, соответствующее обратимому проведению процесса, называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента (E, В).*

$$E = U_{MAX}$$

$$E = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода})$$

Если соблюдаются стандартные условия, ЭДС элемента *называется стандартной* ( $E^0, B$ ):

$$E^0 = \varphi^0(\text{катода}) - \varphi^0(\text{анода})$$

## *Электролиз*

*Электролиз* - окислительно-восстановительные процессы, которые протекают под действием постоянного электрического тока, проходящего через раствор или расплав электролита.

*Электролиз* – процесс, противоположный работе ГЭ, он протекает с поглощением энергии.

## *Электролиз расплава хлорида магния*



*Суммарная реакция электролиза расплава хлорида магния:*



*Электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**, но в электролизе он заряжен «-».*

*Электрод, на котором протекает окисление, называется **анодом**, заряжен он «+».*



# Электролиз водных растворов электролитов

- *На катоде будут восстанавливаться окисленные формы тех систем, которые имеют **наибольшее** значение электродного потенциала.*
- *На аноде будут окисляться те системы, которые имеют **наименьшее** значение электродного потенциала.*

## *Катодные процессы*

При рассмотрении этих процессов необходимо учитывать потенциал процесса восстановления водорода  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ :

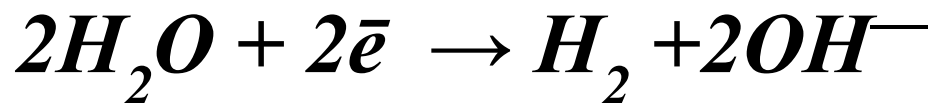
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059\text{pH}$$

*Нейтральная среда (pH=7):*

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{В}$$

- Металлы, стоящие в ряду напряжений до *Al* (*Ti*) включительно не восстанавливаются при электролизе водных растворов, т.к. их потенциал меньше, чем — *0,41В*. В этих случаях на катоде образуется водород:

*Среда нейтральная (pH=7):*



*Среда кислая (pH<7):*



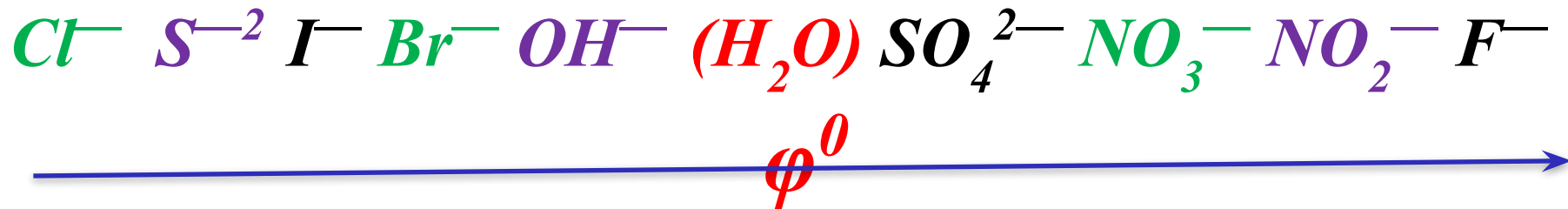
- Металлы, стоящие в Ряду от *Sn до конца* , имеют  $\varphi^0 > -0,41V$ , и из нейтральных растворов электролитов они будут восстанавливаться на катоде.
- Для *металлов средней части Ряда*, у которых  $\varphi^0 \sim -0,41V$ , необходимо учитывать условия проведения электролиза (концентрацию, температуру).

## Анодные процессы

Различают электролиз с **активным** (**растворимым**) и электролиз с **инертным** (материал, которого не претерпевает изменений в ходе электролиза) анодами.

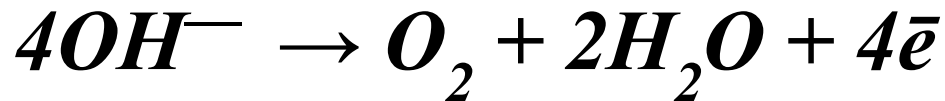
**Инертные аноды:** угольные, графитовые, платиновые аноды, аноды из нержавеющей стали.

*Анионы* образуют собственный ряд напряжений, в котором слева направо увеличивается значение стандартного электродного потенциала:

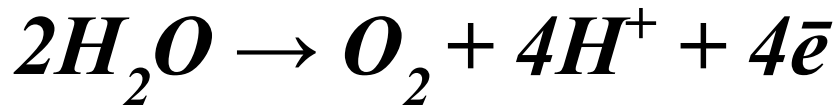


- При электролизе водных растворов *щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, фтороводорода и фторидов* происходит электрохимическое выделение *кислорода*.

*Щелочная среда (pH > 7):*



*Нейтральная среда (pH > 7):*

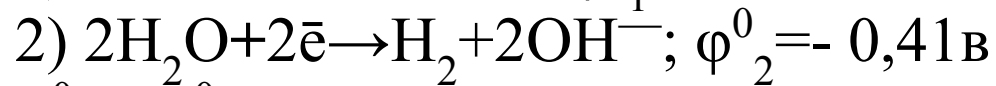
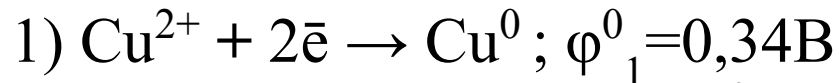


- При электролизе водных растворов *безкислородных кислот и их солей* у анода будут разряжаться анионы этих кислот.
- *Анод растворимый* - в число конкурирующих процессов включают *окисление материала анода*.  
*Будет протекать тот процесс, который характеризуется наименьшим значением электродного потенциала.*



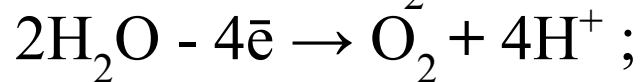
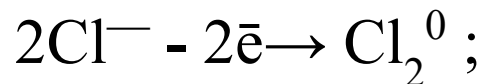
# Электролиз раствора $\text{CuCl}_2$ с инертным анодом

**Катод «-»**



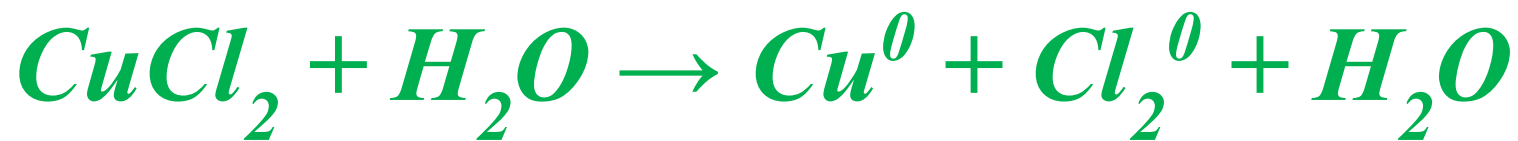
$\varphi^0_1 > \varphi^0_2$  – на катоде будет протекать восстановление меди.

**Анод «+»**



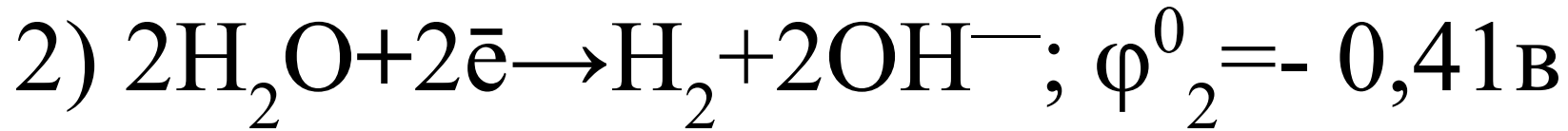
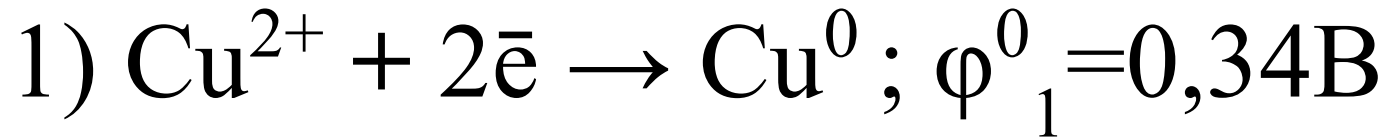
на аноде будут разряжаться хлорид-ионы.

*Суммарное уравнение электролиза:*



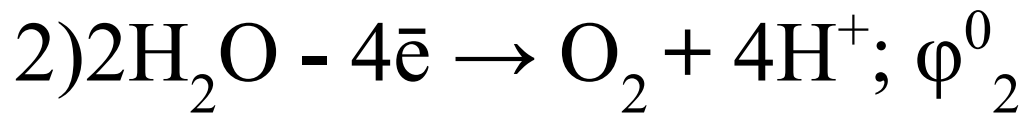
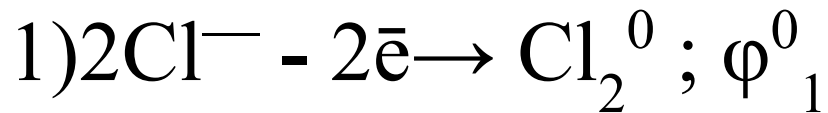
# Электролиз раствора $\text{CuCl}_2$ с медным анодом

**Катод «-»**



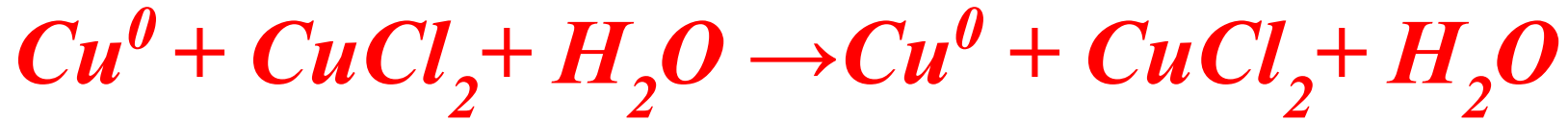
$\varphi^0_1 > \varphi^0_2$  – на катоде будет протекать восстановление меди.

## Анод (Cu) «+»



$\varphi_3^0 < \varphi_1^0 < \varphi_2^0$  - будет окисляться материал анода.

*Суммарное уравнение электролиза:*



*Электролиз сводится к переносу меди с анода на катод, такие процессы применяются для **очистки (рафинирования) металлов.***

## Законы электролиза

С количественной стороны процесс электролиза был впервые изучен в 30-х гг. 19 века английским физиком **Майклом Фарадеем** (1791 г. - 1867 г.)



## *Первый закон Фарадея:*

*Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.*

## *Второй закон Фарадея:*

*Одинаковые количества электричества выделяют на электродах эквивалентные массы различных веществ.*

*Для выделения на электроде 1 эквивалента любого вещества необходимо через электролит пропустить 96500 Кл электричества.*



$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F}$$

*$M_{\text{э}}$  – эквивалентная масса, г/моль;*

*$I$  - сила тока, А;*

*$t$  – время проведения процесса, с;*

*$F = 96500$  Кл - число Фарадея .*

$$1 F = 96500 \text{ Кл} = 96500 \text{ А} \cdot \text{с} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$$

*1 Фарадей* – это заряд, который несет на себе 1 моль электронов или 1 моль однозарядных ионов.

Количественной характеристикой полноты использования тока является *выход по току ( $\eta$ )*:

$$\eta = \frac{m_{\text{ПР}}}{m_{\text{ТЕОР}}} \cdot 100\%$$

# *Применение электролиза*

- *Получение металлов* – выделение в чистом виде алюминия и щелочных, щелочноземельных металлов производится электролизом расплавов, а остальных металлов – электролизом водных растворов.

- *Очистка металлов* – электролиз проводят с активным (растворимым) анодом.
- *Получение различных химических веществ*
- *Зарядка аккумулятора* – при разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент, а зарядка -это процесс электролиза.

- *Получение металлических покрытий*

– в декоративных целях, для защиты от коррозии, повышения твердости и электропроводности производят осаждение металла электролизом водного раствора соли, покрываемое изделие выполняет роль катода.

- *Защита от коррозии* – защита основана на электролизе, при котором защищаемый объект играет роль катода, на котором происходит восстановление ВОДЫ.

# Коррозия металлов

*Коррозия* - разрушение металлов под воздействием окружающей среды.

Коррозия металлов - процесс окисления:



*Коррозия – процесс самопроизвольный ( $\Delta G < 0$ ) и не может быть полностью предотвращен, однако существует ряд методов, позволяющих ее замедлить.*



По механизму коррозия делится на *химическую* и *электрохимическую*.

*Химическая коррозия* – разрушение металлов в результате химического взаимодействия с окружающей средой.

*Химическая коррозия делится:*

- газовая (протекает при высоких температурах на воздухе, в присутствии газов-галогенов);
- коррозия в агрессивных средах – неэлектролитах (сернистая нефть).

При нагревании стальных изделий на воздухе их поверхность покрывается темным слоем окалина — *продуктов окисления* (оксида или гидраксида), которые препятствуют дальнейшей диффузии окислителя к металлу и замедляет коррозию.

## Пример:

Предметы из меди и ее сплавов при длительном хранении покрываются зеленым налетом основной соли:



*Скорость химической коррозии* зависит от свойств пленки и окислителя, и температуры.

Сплошную оксидную пленку, предотвращающую дальнейшую коррозию, дают такие металлы как

*Al, Zn, Cr.*

Если *пленка рыхлая*, то замедляется процесс отвода тепла от металла, металл разогревается - *скорость коррозии увеличивается.*

Электрохимическая коррозия –  
разрушение металла под действием  
окружающей среды в результате  
возникновения гальванических пар.

*Характерна для сред, проводящих  
электрический ток - протекает в  
электролитах, в атмосфере влажного  
газа, в почве.*

Чаще всего причиной электрохимической коррозии является *вода и растворенный в ней кислород*, электродный потенциал этой системы равен *0,815 В*, и она может окислять многие металлы.

## Закономерности электрохимической коррозии:

- *разрушается более активный металл;*
- *в кислой среде на поверхности менее активного металла выделяется водород;*
- *в нейтральной и щелочной средах на менее активном металле происходит восстановление молекулярного кислорода с образованием гидроксид - ионов.*



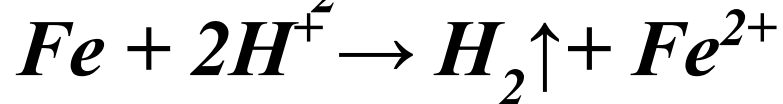
Используемые в технике металлы, как правило, химически неоднородны, содержат примеси других металлов. *Это является причиной возникновения микроГЭ, и следовательно, электрохимической коррозии.*

*Железо* – активный металл и по отношению ко многим примесям (Sn, Pb, Ni, Cu и др.) выступает в роли анода.

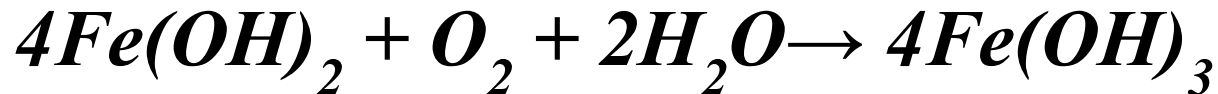
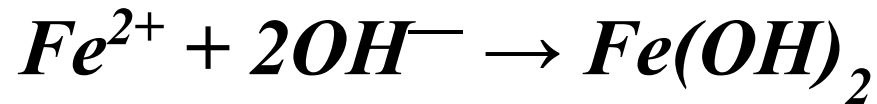
**Пример:** коррозии железа в контакте с медью в кислой среде.

**Образуется ГЭ:**  $(-) Fe | HCl | Cu (+)$ .

Железо более сильный восстановитель, чем медь, оно будет окисляться. Электроны переходят от железа к меди, перемещаются к поверхности меди, где будут восстанавливаться ионы водорода



Пример: коррозия (ржавление) железа в нейтральной среде



## *Методы защиты от коррозии:*

- *Окраска* металлических изделий, покрытие полимерными пленками (полиэфирными, эпоксидными);
- *Оксидирование* – получение на металлической поверхности плотного оксидного слоя (анодирование алюминия);

- *Нанесение металлических покрытий* –  
*катодные покрытия* - покрытие менее активным металлом, для железа используют покрытия оловом, никелем, медью;
- *анодные покрытия* - покрытие более активным металлом, который при нарушении целостности покрытия будет разрушаться, а основной металл останется невредимым;

- **Протекторная защита** – для защиты подземных трубопроводов, паровых котлов, корпусов кораблей – *на некотором расстоянии от защищаемого металла устанавливается анод из более активного металла – искусственно создается ГЭ, в котором окисляться будет более активный металл, а защищаемое изделие останется невредимым.*

***Эффективный метод, металлическое изделие сохраняется в течение многих лет***

- **Электрозащита (катодная защита)** – защищаемый объект присоединяют к «-» полюсу источника постоянного тока, «+» полюс присоединяют к расположенному вблизи куску металла – используется процесс электролиза;
- **Применение ингибиторов коррозии** – веществ, которые, адсорбируясь на поверхности металла, делают потенциал более положительным, тем самым замедляя коррозию.