Окислительно-восстановительные процессы

К окислительно-восстановительным относятся реакции, сопровождающиеся перемещением электронов от одних частиц к другим, в результате чего изменяются степени окисления (С.О.) элементов.

Степень окисления. Под степенью окисления понимается условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие правила:

1. степень окисления элемента в простом веществе, например, металле или H_2, N_2, O_2 равна нулю;
2. алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю;
3. постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы, цинк и кадмий (+2);
4. степень окисления кислорода в соединениях равна (-2), за исключением пероксидов, где С.О.= -1, например, H_2O_2, Na_2O_2, CaO_2; и фторида кислорода OF_2 (+2) (С.О.=+2);
5. для водорода степень окисления равна (+1), за исключением солеобразных гидридов, например, NaH, где С.О. = -1.

Большинство элементов могут проявлять переменную С.О. в соединениях. В качестве примера рассчитаем С.О. серы в соединениях Na_2SO_4 и Na_2SO_3. Степень окисления водорода и щелочных металлов в соединениях равна +1, а С.О. кислорода –2. Соответственно С.О. серы равна:

Na_2SO_4 $2(+1) + X + 4(-2) = 0$; $X = +6$

Na_2SO_3 $2(+1) + X + 3(-2) = 0$; $X = +4$

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления.

Окисление — это процесс отдачи электронов веществом, приводящий к повышению степени окисления элемента:

$Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{+2}$

Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называются ***восстановителями***. К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых имеют малую электроотрицательность (ЭО), например, металлы, водород, углерод, анионы элементов, атомы которых находятся в низшей степени окисления, например, Cl^-, S^{-2}, а также углеводороды, азотоводороды, бороводороды и др.

Восстановление — это процесс присоединения электронов веществом, в результате чего степени окисления понижается:

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$

Вещество, принимающее электроны, называется ***окислителем***. К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются высокой ЭО, например, галогены и кислород, соединения кислорода, например, пероксиды, соединения благородных газов, например, KrF_6, катионы и анионы, содержащие атомы с высокой степенью окисления, например, Fe^{3+}, $Pв^{4+}$, S^{6+}, NO_3, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления может только понизить ее, т.е. в окислительно-восстановительной реакции он может быть только окислителем. Если же элемент находится в своей низшей степени окисления, то он может только повышать ее, т.е. быть только восстановителем. Если элемент находится в соединении в своей промежуточной степени окисления, то он может ее как понижать, так и повышать, т.е. в зависимости от напарника он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например:	HNO_3	у азота степень окисления +5, т.е. высшая, проявляет только окислительные свойства $N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$
	HNO_2	у азота степень окисления +3, т.е. промежуточная, он может проявлять, как окислительные $N^{+3} + 3e \rightarrow N^{0}$, так и восстановительные свойства $N^{+3} - 2e \rightarrow N^{+5}$
	NH_3	у азота степень окисления -3, т.е. низшая, азот может быть только восстановителем $N^{-3} - 8e \rightarrow N^{+5}$

Высшую степень окисления элемента, как правило, определяет номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки (nS^2np^6).

Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, и, следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только восстановительными свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов.

Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону и, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы.

Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой различные вещества, называются межмолекулярными:

$Zn^0 + Cu^{+2}SO_4 = Zn^{+2}SO_4 + Cu^0$

$Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{+2}$ восстановитель

$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu^0$ окислитель

Реакции, в которых окислителями и восстановителями могут быть атомы одной и той же молекулы, называются внутримолекулярными.

Обычно это реакции разложения:

$2H_2^{+1}O^{-2} = 2H_2^0 + O_2^0$

$H^{+1} + 1e \rightarrow H^0$ окислитель

$O^{-2} - 2e \rightarrow O^0$ восстановитель

Окислительно-восстановительные реакции, в которых происходит окисление и восстановление атомов или ионов одного и того же элемента, называются реакциями самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования):

$3H_2Mn^{+6}O_4 = 2HMn^{+7}O_4 + Mn^{+4}O_2 + 2H_2O$

$Mn^{+6} - 1e \rightarrow Mn^{+7}$ восстановитель

$Mn^{+6} + 2e \rightarrow Mn^{+4}$ окислитель

В окислительно-восстановительных реакциях наряду с окислителями и восстановителями могут участвовать ионы или молекулы среды. Например, в реакции окисления сульфита калия перманганатом калия участвует серная кислота:

$5K_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2S^{+6}O_4 + 2Mn^{+2}SO_4 + 3H_2O$

$S^{+4} - 2e \rightarrow S^{+6}$ восстановитель

$Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2}$ окислитель

Гальванический элемент

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

> **Гальванический**[2] **элемент** – устройство, в котором осуществляется превращение энергии химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию.

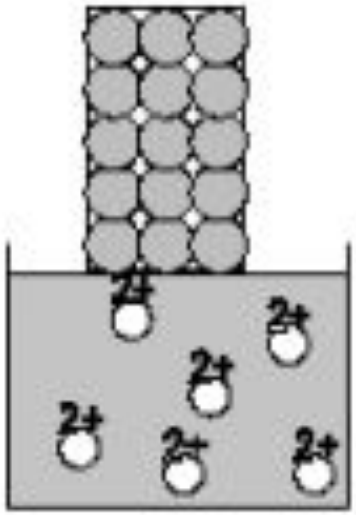


Рис. 1. Цинковая пластинка в растворе сульфата меди.

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

$$Zn^0 + Cu^{+2}SO_4 = Zn^{+2}SO_4 + Cu^0;$$
$$Zn^0 + Cu^{+2} = Zn^{+2} + Cu^0.$$

Запишем уравнения полуреакций:

$Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$ окисление
$Cu^{+2} + 2e = Cu^0$ восстановление.

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

В каждом гальваническом элементе есть два электрода[3], один из которых является поставщиком электронов, а другой их принимает. При этом на одном электроде возникает избыток электронов (в данном примере – на цинке), а на другом – недостаток электронов (на меди).

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

Катод – электрод, на котором происходит восстановление.

Анод – электрод, на котором происходит окисление.

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

Электродный потенциал

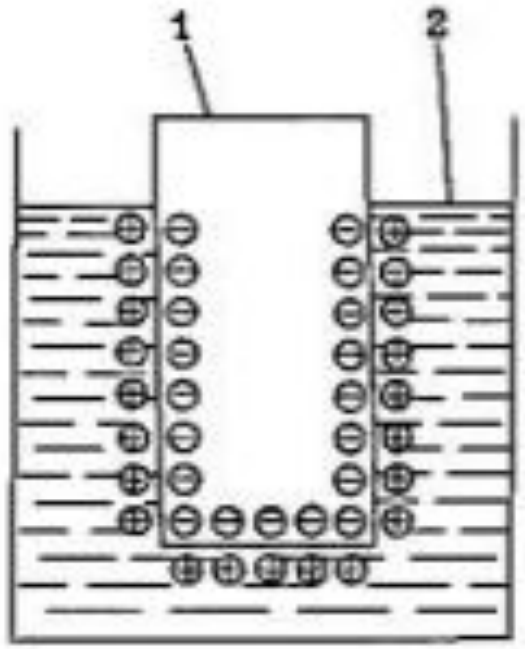


Рис. 3. Двойной электрический слой на границе металл – водный раствор его соли: 1 – металлическая пластина, 2 – раствор.

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

$$M + mH_2O \rightarrow M^{n+} \cdot mH_2O + ne.$$

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

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

$$M + mH_2O \rightleftharpoons M^{n+} \cdot mH_2O + ne.$$

Этот равновесный процесс можно записать условно и без гидратной воды:

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne.$$

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

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

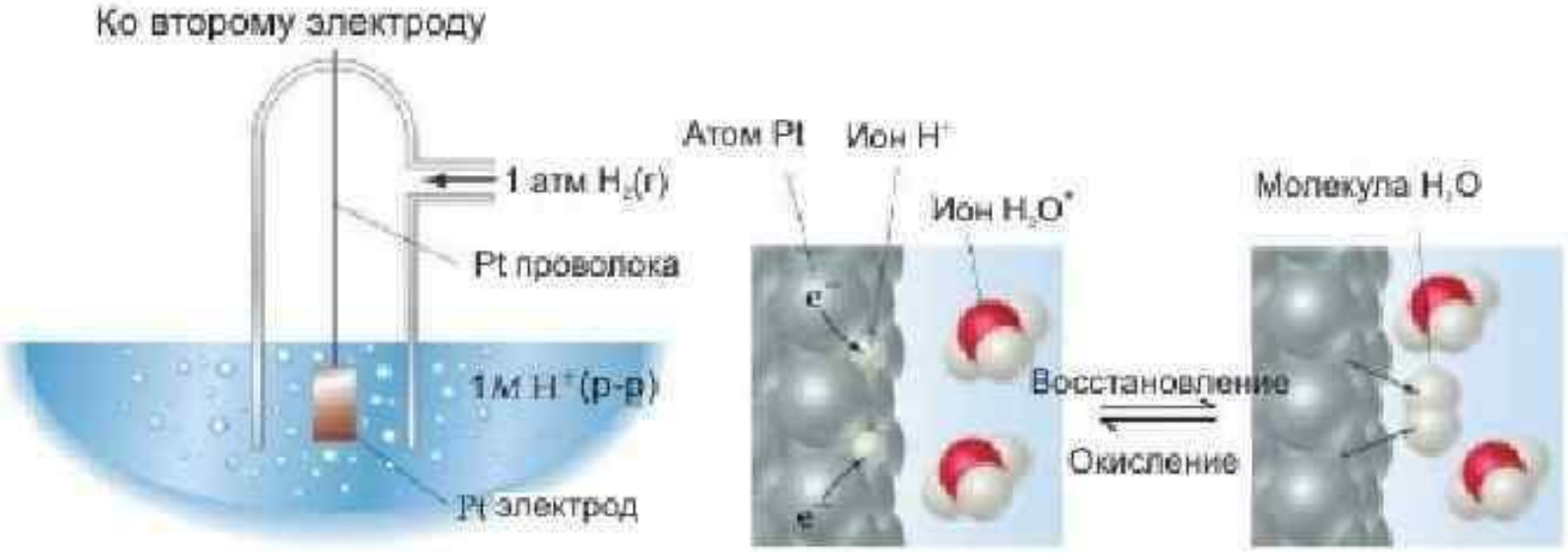
Разность электрических потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли, называется **электродным потенциалом**.

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

В качестве электрода сравнения можно использовать любой электрод. Традиционно принято приводить значения электродных потенциалов по отношению к стандартному водородному электроду ($H^+/H_{2\,(г)}$), предложенному Нернстом [4].

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

Стандартный водородный электрод



$2H^+$ (р-р, 1М) + 2е = H_2 (г, 1 атм) $E°= 0{,}000$ В

Потенциал водородного электрода легко воспроизводится, поэтому стандартный водородный электрод служит эталоном[5]. Стандартный водородный электрод вводят в электрический контакт с исследуемым электродом, получая гальванический элемент. Солевой мостик обычно заполнен раствором KCl. В этом гальваническом элементе измеряют разность потенциалов между электродами, иначе говоря, электродвижущую силу (ЭДС).

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

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

$$M^{n+} + ne = M.$$

Стандартные электродные потенциалы металлов

катион/металл	E^0, В	катион/металл	E^0, В	катион/металл	E^0, В
Li^+/Li	–3,045	Al^{3+}/Al	–1,66	(Fe^{3+}/Fe)	–0,058
Rb^+/Rb	–2,924	Ti^{2+}/Ti	–1,63	H^+/H_2	0,000
K^+/K	–2,923	V^{2+}/V	–1,18	Sb^{III}/Sb	0,20
Cs^+/Cs	–2,923	Mn^{2+}/Mn	–1,17	Bi^{III}/Bi	0,317
Ra^{2+}/Ra	–2,916	Cr^{2+}/Cr	–0,91	Cu^{2+}/Cu	0,345
Ba^{2+}/Ba	–2,905	Zn^{2+}/Zn	–0,764	Ru^{2+}/Ru	0,45
Sr^{2+}/Sr	–2,888	(Cr^{3+}/Cr)	–0,74	(Cu^+/Cu)	0,531
Ca^{2+}/Ca	–2,79	Ga^{3+}/Ga	–0,560	(Tl^{3+}/Tl)	0,734
Na^+/Na	–2,713	Fe^{2+}/Fe	–0,473	Hg_2^{2+}/Hg	0,792
Ac^{3+}/Ac	–2,600	Cd^{2+}/Cd	–0,403	Ag^+/Ag	0,799
La^{3+}/La	–2,522	Tl^+/Tl	–0,357	(Hg^{2+}/Hg)	0,850
Y^{3+}/Y	–2,372	In^{3+}/In	–0,338	Os^{2+}/Os	0,85
Mg^{2+}/Mg	–2,370	Co^{2+}/Co	–0,29	Pd^{2+}/Pd	0,915
Sc^{2+}/Sc	–2,077	Ni^{2+}/Ni	–0,228	Ir^{3+}/Ir	1,15
Pu^{3+}/Pu	–2,03	Mo^{3+}/Mo	–0,2	Pt^{2+}/Pt	1,2
Be^{2+}/Be	–1,97	Sn^{2+}/Sn	–0,140	Au^{III}/Au	1,498
U^{3+}/U	–1,80	Pb^{2+}/Pb	–0,126	(Au^+/Au)	1,68

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

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

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

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

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

$$\tfrac{1}{2}\,H_2 \rightleftharpoons H^+ + e,$$

а также

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O;$$

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-;$$

$$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e \rightleftharpoons S^{2-} + 8OH^-$$

и т.д.

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

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы различных систем приведены в справочниках.

Электродвижущая сила

Электродвижущая сила (ЭДС) процесса складывается из потенциалов полуреакций:

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

Так, для рассматриваемого ранее элемента Якоби-Даниэля

$$Zn^0 + Cu^{+2} = Zn^{+2} + Cu^0$$

$Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$ $\quad E^0_1 = -E^0(Zn^{2+}/Zn) = -(-0{,}764) = 0{,}764$ В;

$Cu^{+2} + 2e = Cu^0$ $\quad E^0_2 = E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}345$ В;

$E_{\Sigma} = E^0_1 + E^0_2 = 0{,}764 + 0{,}345 = 1{,}109$ В.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Cu^{2+} + e = Cu^{+}; \quad (1)$$

$$Cu^{+} + e = Cu, \quad (2)$$

суммой которых является полуреакция:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu, \quad (3)$$

мы можем записать:

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

что эквивалентно:

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

Выразим E_3 через E_1 и E_2:

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

Проверим:

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

что совпадает со справочным значением стандартного электродного потенциала.

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

$$E_3 \neq E_1 + E_2.$$

Уравнение Нернста

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^x_{окисл.}}{C^y_{восст.}},$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(К·моль), T – абсолютная температура, n – число электронов, участвующих в полуреакции, F – число Фарадея, C – молярные концентрации[7], соответственно, окисленной и восстановленной форм, x и y – коэффициенты в уравнении полуреакции перед представителями окисленной и восстановленной форм.

Например, уравнение Нернста для потенциала полуреакции

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

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

$$E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

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

$$E = E^0 + \frac{1{,}984 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \lg \frac{C^x_{окисл.}}{C^y_{восст.}},$$

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

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C^x_{окисл.}}{C^y_{восст.}}.$$

Электролиз

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

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

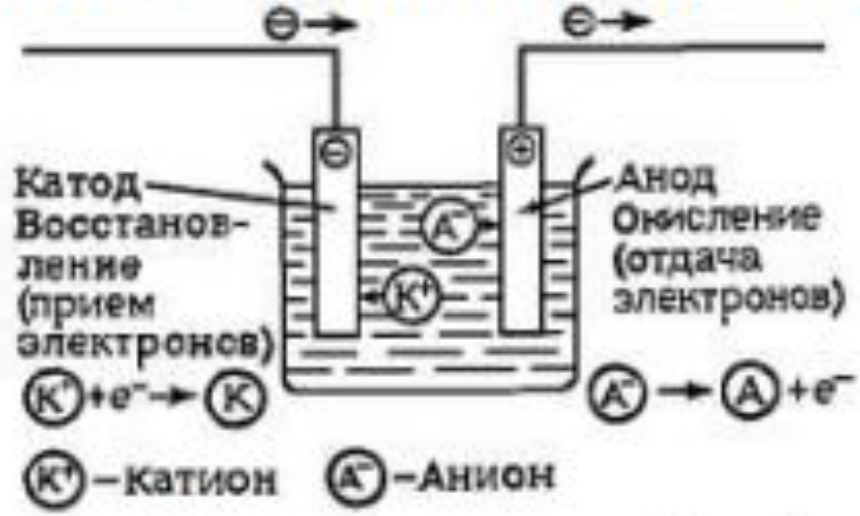


Схема электролитической ячейки.

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

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

Напряжение разложения

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

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

Напряжение разложения численно равно и противоположно по знаку ЭДС реакции:

$$E_{разл} = -E_{\Sigma}.$$

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

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

Катод:	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	$E_1 = E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}345$ В;
Анод:	$2Cl^- - 2e = Cl_2$	$E_2 = -E^0(Cl_2/Cl^-) = -1{,}359$ В.

$$CuCl_{2\,(р\text{-}р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Cu + Cl_2.$$

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 0{,}345 + (-1{,}359) = -1{,}014 \text{ В};$$

$$E_{разл} = -(-1{,}014) = 1{,}014 \text{ В}.$$

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

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

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

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

Законы электролиза

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

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

$$m = k \cdot Q,$$

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

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

$$k = \frac{Э}{F} = \frac{M}{nF}.$$

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

$$\frac{m_1}{Э_1} = \frac{m_2}{Э_2} = \frac{m_3}{Э_3} = const$$

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

Иными словами, равные количества электричества выделяют эквивалентные массы веществ.

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

Число Фарадея *F* равно произведению числа Авогадро на заряд электрона:

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

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

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

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

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

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

$$\alpha = \frac{\nu_{пр}}{\nu_{теор}} = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} \ (\cdot 100\%).$$

Правила электролиза растворов

Катодные процессы

E^0	Металлы	Катодный процесс
<<–0.414 В	До Ti	Выделение водорода
≈–0.414 В	От Ti до Sn	Водород + металл
>>–0.414 В	После Sn	Выделение металла

Анодные процессы

Анион	Анодный процесс
Бескислородный (кроме F^-)	Окисление до свободного неметалла
Кислородсодержащий	Выделение O_2

Участие материала анода

Только металлы до Cu включительно

А) Окисление электрическим током

$$Cu - 2\bar{e} = Cu^{2+}$$

А на катоде – обратный процесс!

Б) Окисление продуктами электролиза

Электролиз Al_2O_3, графитовые аноды

$O^{2-} + 2\,\bar{e} = O$ $\qquad$ $2O + C = CO_2$

Коррозия

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды, например образование ржавчины из железа. Потери металлов от коррозии очень велики и только в США оцениваются в 70 миллиардов долларов в год.

В процессе коррозии происходит переход из металлического состояния в ионное. Коррозия – самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии ($\Delta G<0$), увеличением энтропии системы и определенным энергетическим эффектом.

Электрохимическая коррозия

Это окислительно-восстановительная реакция, которая происходит в токопроводящей среде(электролите) с возникновением внутри системы электрического тока

Процесс проходит при соприкосновении двух металлов или на поверхности металла, содержащего включения, которые являются менее активными проводниками (это может быть и неметалл)

На аноде (более активном металле) идет окисление атомов Ме с образованием катионов (растворение)

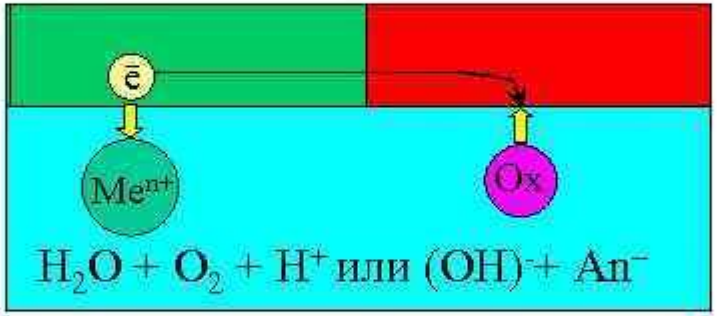
На катоде (менее активном металле) идет восстановление ионов H^+ или молекул кислорода с образованием соответственно H_2 или гидроксид-ионов OH^-

MyShared

8.3 Электрохимическая коррозия

- **контакт металла с электролитом** (водные растворы)
- **образование участков с различными значениями электродных потенциалов**

$$(\varphi)E_A < (\varphi)E_K$$



- **короткозамкнутый гальванический элемент (гальванопара)**
- **электродные реакции разделены в пространстве и времени**

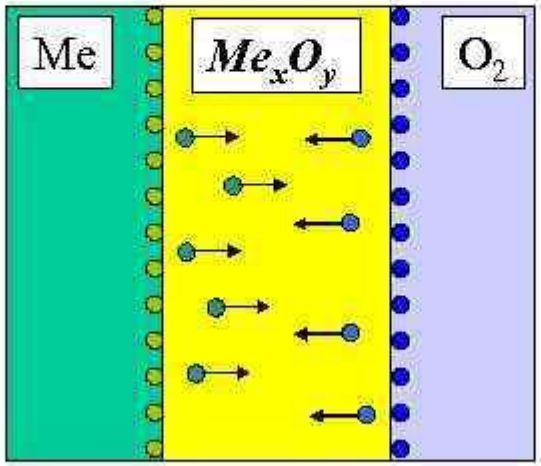
окисление Me (А: $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$) – <u>анод(А)(-)</u>

восстановление (К: $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$) – <u>катод(К)(+)</u>
компонетов окружающей среды

Схема роста оксидной пленки

1. Переход в оксидную пленку иона Me^{n+}; $\bar{e}$
2. Диффузия ионов Me^{n+}; $\bar{e}$

1. Сорбция молекул O_2, диссоциация и ионизация
   $O + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-}$
2. Диффузия ионов O^{2-}



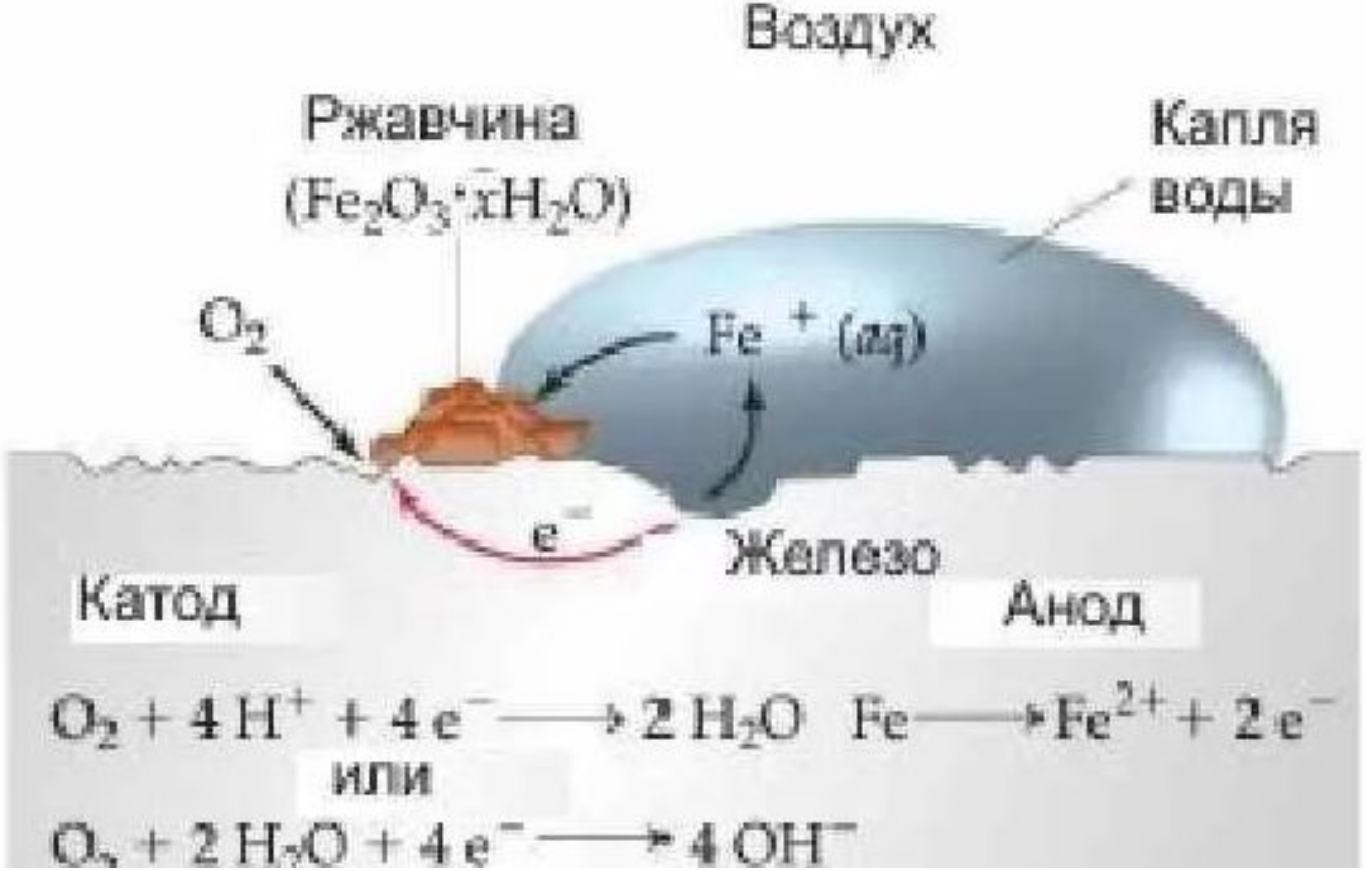
ион Me^{n+} Ион O^{2-}

Пример

$Cu|Cu_2O|CuO|O_2$

Коррозия железа

В качестве анода служит само железо, катодом, являются примеси содержащиеся в металле, например, зерна графита



Способы защиты от коррозии

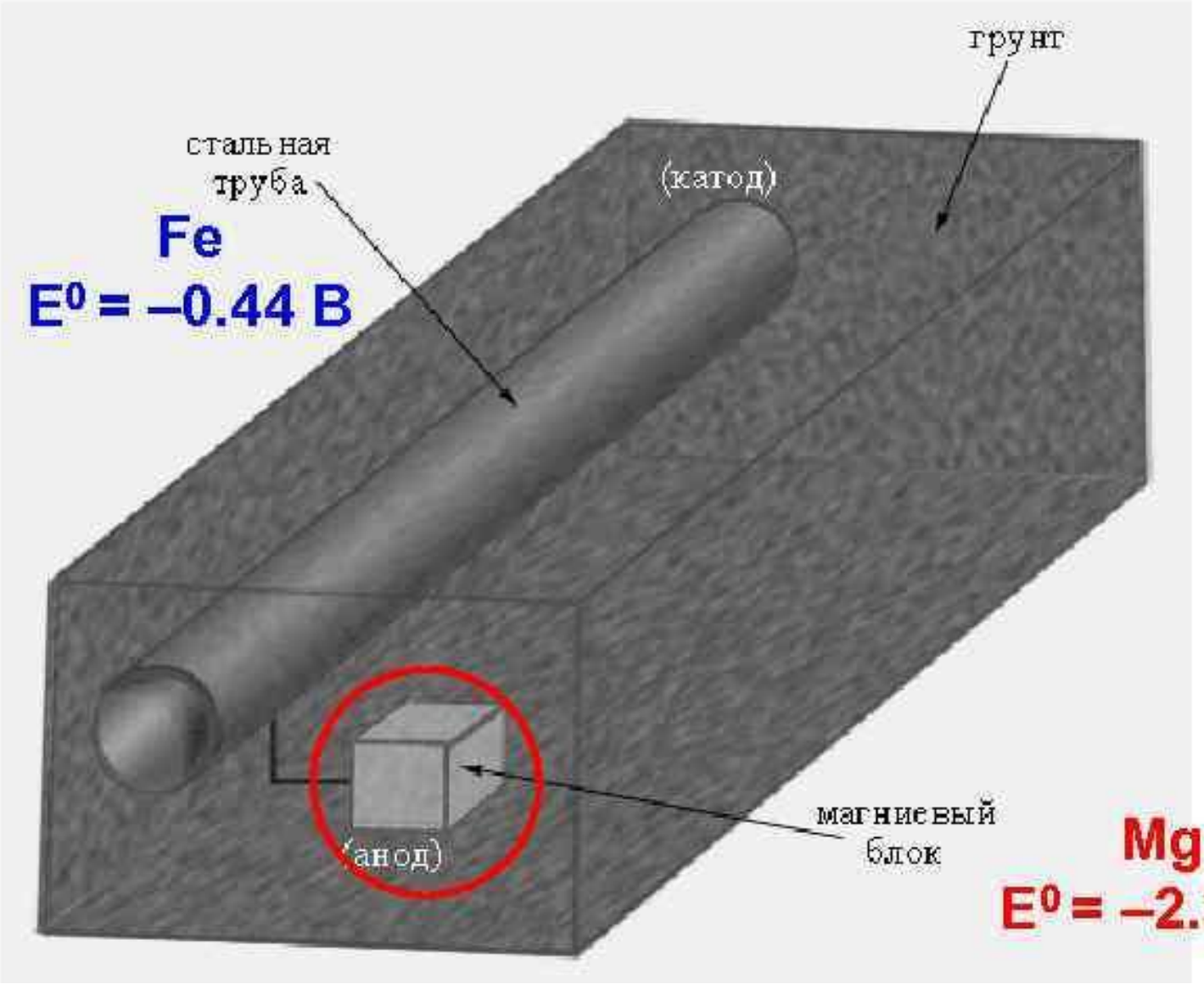
Электрохимическая защита

Активный

Образование оксидной пленки

Катодная защита

Анодная защита

В основном для Al

Практическое применение протекторов