

Тема «Окисно-відновні реакції. Основи електрохімії. Електроліз. Закони Фарадея»

План

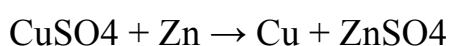
1. Окисно-відновні реакції
2. Основи електрохімії
3. Електроліз
4. Закони Фарадея

Окисно-відновні реакції

Більшість реакцій є окисно-відновними реакціями (ОВ-реакціями). Вони широко зустрічаються в природі, техніці, побуті, мають велике біологічне значення. Фотосинтез, дихання, гниття - все це ОВ-реакції. Багато ОВ-реакцій протікає в живих організмах.

В основі сучасних уявлень про ОВ-реакціях лежать електронні уявлення, які були запропоновані російським ученим Пісаржевським в 1913р.

ОВ-реакції - це такі реакції, які протікають з переходом електронів від одних частинок (відновника) до інших (окислювача), наприклад, при витісненні цинком міді з розчину сульфату міді (II).



При цьому два електрона від атома цинку переходять до іонів міді, тому дана реакція буде ОВ-реакцією.

Можна дати і інше визначення: **ОВ-реакція** - це реакція, що протікає зі зміною ступеня окислення атомів реагуючих речовин.

Наприклад, $\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 + \text{Zn}^0 = \text{Zn}^{+2}\text{SO}_4 + \text{Cu}^0$. У цій реакції змінюють ступені окиснення атоми цинку і міді, тому вона буде ОВ-реакцією.

При протіканні ОВ-реакції відбувається процес окислення і процес відновлення.

Окислення - це процес віддачі електронів часткою (молекулою, атомом, іоном). Частка, віддаючи електрони, окислюється, а сама є відновником по відношенню до іншої частинки.



При окисленні ступінь окислення атома підвищується (цинк підвищує ступінь окислення від нуля до +2, тобто переходить з менш окисленого стану Zn^0 в більш окислене стан Zn^{2+}).

Відновлення - це процес приєднання електронів часткою. Частка, приєднуючи електрони, відновлюється, а сама є окислювачем по відношенню до іншої частинки.

$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ - процес відновлення, а іон Cu^{2+} буде окислювачем. При відновленні ступінь окислення атома зменшується (мідь знижує ступінь окислення з +2 до нуля).

Окислення і відновлення - це два нерозривно пов'язаних процесу, тобто єдиний процес в ОВ- реакції. Один без іншого протікати не можуть, тобто в ОВ - реакції одночасно з процесом окислення відбувається і процес відновлення. При цьому скільки електронів віддає відновник при окисленні, стільки ж електронів приймає окислювач при відновленні і, таким чином, у всій ОВ-реакції не може бути ні зайвих, ні відсутніх електронів. Так в реакції одночасно з процесом окислення Zn , що віддає електрони, відбувається процес відновлення іонів Cu^{2+} , що приймає два електрона. Таким чином, окислення і відновлення - це два сполучених процесу в ОВ-реакції, а окислювач і відновник (Cu^{2+} і ZnO) складають пов'язану пару в вищенаведеної ОВ-реакції.

Окислювально-відновні властивості елементів залежать від будови атома даного елемента і визначаються положенням елемента в ПТЕ. У періоді зліва направо (\rightarrow) відновні властивості елементів зменшуються, а окисні властивості збільшуються. У головних підгрупах зверху вниз відновні властивості елементів збільшуються. Тому чим правіше і вище знаходиться елемент в ПТЕ, тим буде проявляти сильніші окисні властивості. Найсильнішими окислювачами тому є галогени (крім йоду) і кисень. І навпаки,

чим лівіше і нижче знаходиться елемент в ПТЕ, тим сильніше проявляє відновні властивості. Тому найсильнішими восстановителями є лужні (Na, K, Cs і ін.) і лужноземельні (Ca, Sr, Ba) метали.

Окислювально-відновні властивості залежать також від ступеня окислення елемента в речовині:

- 1) Якщо елемент (наприклад, Mn і Cr) знаходиться в надзвичайно окислення (наприклад, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і ін.), То він може тільки знижувати ступінь окислення, тобто тільки приймати електрони, будучи тільки окислювачем.
- 2) Якщо елемент (наприклад, йод і сірка) знаходиться в нижчого ступеня окислення (KI , Na_2S і ін.), То може тільки підвищувати ступінь окислення, будучи тільки відновником.
- 3) Якщо елемент може проявляти в з'єднаннях різну ступінь окислення і при цьому в даному з'єднанні має проміжну ступінь окислення (Na_2SO_3 , NaNO_2 , MnO_2), то даний елемент може і підвищувати ступінь окислення, і знижувати, тобто може і окислюватися, і відновлюватися, проявляючи окислювально-відновну двоїстість (тобто може бути і окислювачем, і відновником). Наприклад, в KNO_2 азот має проміжну ступінь окислення, рівну +3 і може підвищувати її до +5 (окислюючись до KNO_3), і знижувати до +2 (NO), тобто KNO_2 може бути і окислювачем, і відновником.

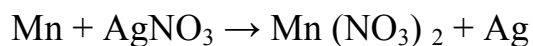
Спочатку підбирають вихідні реагують речовини, серед яких повинен бути окислювач і відновник (A + B). Потім записують продукти реакції (D + E), в які перетворюються вихідні речовини. В результаті отримали схему ОВ-реакції: $A + B \rightarrow D + E$.

Потім розставляються коефіцієнти в рівнянні ОВ-реакції. Для складання рівнянь ОВ-реакцій використовуються два методу:

- 1) Метод електронного балансу;
- 2) Іонно-електронний метод або метод напівреакцій.

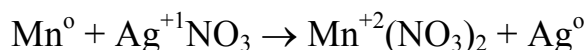
Розберемо обидва методи окремо.

Дана молекулярна схема реакції:



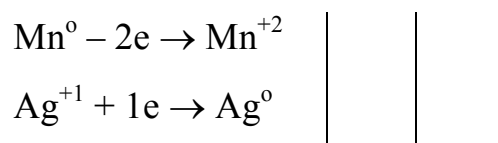
Необхідно розставити коефіцієнти.

1) Визначаємо ступінь окислення всіх елементів у всіх вихідних і утворюються речовини і відзначаємо (тобто пишемо) ступеня окислення тільки тих елементів, у яких ступінь окислення змінилася (тобто у срібла і марганцю):

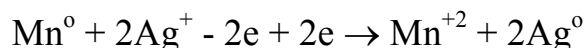


2) Визначаємо окислювач і відновник. Марганець підвищує ступінь окислення від нуля до +2, тобто віддав два електрона, тому окислюється, будучи відновником. Срібло знижує ступінь окислення від +1 до нуля, тому відновлюється, приймаючи один електрон, будучи окислювачем.

3) Складаємо схему переміщення електронів від відновника до окислювача, тобто складаємо рівняння процесів окислення і відновлення:

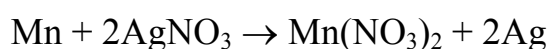


Так як повинен бути електронний баланс у всій ОВ-реакції (тобто скільки електронів віддає відновник, то стільки ж електронів повинен прийняти окислювач), то на один атом марганцю Mn^0 потрібно два іона срібла Ag^+ , тобто отримуємо:



Один атом марганцю віддає два електрони, а два іона Ag^+ приєднують ці два електрона. Таким чином, буде електронний баланс у всій ОВ-реакції і не буде ні зайвих електронів, ні відсутніх електронів.

В результаті отримуємо рівняння ОВ-реакції (разом з коефіцієнтами):



2. Основи електрохімії

Електрохімія – розділ хімії, що вивчає процеси, які виникають на межі двох фаз за участю іонів та електронів. Металевий стан умовно можна позначити як $M^+ e^-$, де M^+ – іон металу, e^- – вільний електрон. При зануренні металевої пластини у воду іони, що знаходяться в поверхневому шарі металу, під дією полярних молекул води гідратуються. Як наслідок, їх зв'язок з іншими іонами послаблюється і певна кількість іонів металу переходить у розчин. Відповідно, пластинка металу набуває негативного заряду. Між позитивно зарядженими іонами металу, що перейшли у розчин, та негативно зарядженою пластинкою виникає електростатичне притягання, що заважає подальшому протіканню процесу, і в системі встановлюється рівновага. На межі дотику металу з розчином утворюється подвійний електричний шар і виникає стрибок потенціалу. Цей потенціал, який виник на межі дотику металу з рідиною, називають електродним потенціалом. Практично електродні потенціали визначають за допомогою гальванічних елементів – приладів з двох електродів, занурених у розчини електролітів. Величина електродного потенціалу, що виникає на межі метал – розчин солі, визначається рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C$$

де z – валентність металу в даній сполуці (кількість електронів, яку втрачає атом, перетворюючись на іон); C – концентрація іонів металу в даному розчині; R – газова стала; F – число Фарадея; T – абсолютна температура; E^0 – стала, що входить до складу потенціалу для даного металу та розчину при даній температурі. Це рівняння виражає залежність потенціалу металу від концентрації його іонів у розчині і називається рівнянням електродного потенціалу. Різницю потенціалів цих електродів називають електрорушійною силою (ЕРС) гальванічного елемента. При визначенні стандартного

електродного потенціалу одним з електродів беруть водневий. Розміщуючи метали у ряд за величиною їх нормальних електродних потенціалів, ми одержимо так званий ряд стандартних електродних потенціалів металів, який ще називають рядом напруг металів (Бекетов): Li, K, Ca, Na, Al, Zn, Cd, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au. В електрохімічному ряді напруг кожний попередній метал активніший за наступний і може витіснити його з розчину солі; метали, що розміщені до водню, витіснюють його з кислот-неокисників. Чим далі один від одного розміщуються метали, тим більше значення ЕРС гальванічного елемента, який з них побудований. Цей ряд справедливий для водного середовища.

Пристрій, у якому у хімічна енергія перетворюється в електричну, називається гальванічним елементом. Гальванічний елемент складається з одного, двох або декількох розчинів електролітів, у які занурені металеві пластинки (електроди), сполучені між собою зовнішнім провідником. Прикладом такого гальванічного елемента є мідно-цинковий елемент Якобі-Данієля, який складається з мідного та цинкового електродів, занурених відповідно у розчини CuSO_4 та ZnSO_4 . Схематично елемент Якобі зображають таким чином: $(+) \text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{ZnSO}_4 | \text{Zn} (-)$, де вертикальні риси відповідають границі поділу двох фаз. У цьому елементі електрична енергія утворюється за рахунок хімічної реакції: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$. При цьому негативно заряджені електрони рухаються від цинкового електрода до мідного (тобто створюють електричний струм), а позитивно заряджені іони переміщуються в розчині від мідного електрода до цинкового.

3. Електроліз

Електролізом називають сукупність хімічних процесів, що протікають на електродах, занурених у розчин або розплав електроліту, під дією електричного струму. Сутність електролізу полягає в тому, що при пропусканні електричного струму через розчин (або розплав) електроліту позитивно заряджені іони (катіони) переміщуються до катода, а негативно заряджені (аніони) – до анода. Досягши електродів, іони розряджаються, у

результаті чого на електродах виділяються складові частини розчиненого електроліту або водень і кисень з води.

Прилад, в якому проводять електроліз, називають електролізером. Для здійснення електролізу необхідно мати джерело струму з достатньою різницею потенціалів, яка називається потенціалом розкладання.

Сутність електролізу міститься в тому, що на аноді відбувається процес окиснення, а на катоді - процес відновлення. На характер та течію електродних процесів при електролізі значно впливає склад електроліту, розчинник, матеріал електродів, режим електролізу (напруга, густина струму, температура, рН та інше). Необхідно розпізнавати електроліз розплавлених електролітів та їх розчинів. В останньому випадку в процесах будуть брати участь, окрім іонів електроліту, також молекули води. При електролізі водних розчинів на катоді можуть відновлюватись гідратовані катіони розчинених речовин, а також молекули води. Аналогічно, на аноді можуть окиснюватись гідратовані аніони електроліту, молекули води, а також може підлягати електрохімічному окисненню матеріал анода. Які саме електрохімічні процеси відбуватимуться біля електродів, насамперед залежить від відносних значень електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем.

З кількох можливих процесів буде протікати той, здійснення якого зв'язане з мінімальною затратою енергії.

На катоді протікає той відновлювальний процес, електродний потенціал якого найбільший, а на аноді той окиснювальний процес, електродний потенціал якого найменший з усіх можливих у даному випадку.

Величина потенціалу металу залежить також і від концентрації його іонів у розчині, тому так само змінюється і легкість розряду іонів кожного металу в залежності від їхньої концентрації: збільшення концентрації полегшує розряд іонів, зменшення – утруднює. Тому при електролізі розчину, що містить іони декількох металів може статися, що виділення більш активного металу буде відбуватися раніше, ніж виділення менш активного (якщо концентрація іонів першого металу значна, а другого – дуже мала). У

водних розчинах солей, крім іонів солі, завжди існують ще й іони H^+ і OH^- (внаслідок незначної дисоціації H_2O). Іони H^+ будуть розряджатися легше, ніж іони всіх металів, що стоять в ряді напруг до H . Однак через незначну Рис. .

Схема роботи електролізера концентрацію іонів H^+ при електролізі всіх солей, крім солей найбільш активних металів, на катоді відбувається виділення металу, а не водню. Тільки при електролізі солей натрію, кальцію й інших металів до алюмінію включно розряджаються іони H^+ і виділяється водень. На аноді можуть розряджатися іони кислотних залишків, а також гідроксильні іони OH^- . Якщо іони кислотних залишків не містять кисню (Cl^- , S^{2-} , CN^- і ін.), то звичайно розряджаються саме ці іони, і на аноді виділяються Cl_2 , S і т.д. Навпаки, якщо електролізу піддається сіль кисневмісної кислоти чи сама кислота, то розряджаються гідроксильні іони, а не іони кислотних залишків. Нейтральні групи, що утворюються при розряді гідроксильних іонів OH^- миттєво розкладаються по рівнянню:



У результаті на аноді виділяється кисень. Електролізу можна піддавати як водні розчини електролітів, так і їх неводні розчини, зокрема розплави. При проходженні електричного струму через розплав $NaCl$ катіони Na^+ рухаються до негативно зарядженого електрода, де відновлюються: $Na^+ + e = Na^0$. Аніони хлору рухаються до позитивно зарядженого електрода, де окиснюються: $2Cl^- - 2e = Cl_2$. Сумарне рівняння окисно-відновної реакції під час електролізу розплаву $NaCl$: $2Na^+ + 2Cl^- = 2Na + Cl_2$. Електроліз розплаву магній хлориду $MgCl_2$. Розплав містить іони Mg^{2+} і Cl^- . При протіканні струму іони Mg^{2+} переміщуються до катода, а іони Cl^- – до анода. Приймаючи від катода два електрони, іони Mg^{2+} перетворюються в нейтральні атоми, на катоді виділяється магній. Іони хлору, досягаючи анода, віддають йому електрони і перетворюються в атоми хлору, що, з'єднуючись попарно, утворюють молекули хлору. На аноді виділяється хлор. –К: $Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg^0$ +А: $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$

Електроліз розчину калій йодиду KI . Йодид калію знаходиться в розчині у виді іонів K^+ і I^- . При пропусканні струму іони K^+ переміщуються до катода, іони

I⁻ – до аноду. Але оскільки калій стоїть в ряді напруг набагато лівіше водню, то на катоді розряджаються не іони калію, а молекули води. Атоми водню, що утворюються при цьому, з'єднуються в молекули H₂, і в такий спосіб на катоді виділяється водень. –К: 2H₂O + 2 e → H₂ ↑ + 2OH⁻ +А: 2I⁻ – 2e → I₂ В міру розряду іонів водню відбувається дисоціація нових молекул води, внаслідок чого біля катода накопичуються гідроксильні іони (що звільняються з молекули води), а також іони K⁺ , що безупинно переміщуються до катода. Утвориться розчин КОН.

4. Закони Фарадея

Залежність між кількістю речовини, яка виділилася при електролізі, та кількістю електрики, яка пройшла через електроліт, вперше відкрив у 1833 р. видатний англійський фізик Фарадей. Зв'язок між ними відображений у двох законах електролізу.

1. Маса речовини, що утворилась під час електролізу на електроді або у розчині, прямо пропорційна кількості електрики, пройденої через розчин електроліту:

$$m = k Q$$

де m - маса речовини, окисленої або відновленої на електроді, або утвореної в катодному чи анодному просторі; k - коефіцієнт пропорційності, який зветься електрохімічним еквівалентом; Q - кількість електрики, пройденої через електроліт:

$$Q = I t,$$

де I - сила струму в амперах; t - тривалість електролізу в секундах або годинах

Електрохімічний еквівалент чисельно дорівнює масі речовини, утвореної при проходженні через електроліт Кл електрики. 2. Однакові кількості електрики виділяють при електролізі на електродах еквівалентні маси різних речовин. Отже, для виділення на електроді одного моль еквівалентів будь-якої речовини необхідно затратити одну і ту ж кількість електрики, а саме 96485, або приблизно 96500 Кл(А·с), або $96500:3600=26,8$ А·год. Це число називають числом Фарадея. Із законів Фарадея витікає рівняння :

$$m = m_e / F \cdot Q;$$

$$m = m_e I t / F$$

де m_e - еквівалентна маса речовини, окисненої або відновленої на електроді. Якщо на електроді утворюється проста речовина, то еквівалентна маса її дорівнює:

$$m = A / n$$

де A - атомна маса елемента; n - число електронів, які беруть участь в елементарному акті в процесі на електроді. У такому разі формулу можна подати у вигляді:

$$m = A \cdot I \cdot t / n \cdot F$$

Щоб обчислити об'єм газоподібної речовини, виділеної на електроді, у рівнянні слід замінити масу речовини на 10 об'єм, а еквівалентну масу на еквівалентний об'єм газу (V_e).

$$V = V_e \cdot i \cdot t / F$$

Відношення маси, дійсно отриманої в даних умовах речовини ($m_{пр}$), до маси ($m_{теор}$) теоретично обчисленої за формулою (6), (8), або (9), називається коефіцієнтом виходу за струмом (BC):

$$BC = \frac{m_{i \delta}}{m_{\text{о} \hat{a} i \delta}} \cdot 100\%$$

Підсумуємо:

- Окисно-відновні реакції відбуваються зі зміною ступенів окиснення зазвичай двох елементів, які входять до складу вихідних і кінцевих продуктів.
- Зміна ступенів окиснення елементів обумовлюється переходом (зміщенням) електронів від одних атомів до інших.
- Віддавання електронів, тобто окиснення, завжди супроводжується приєднанням електронів, тобто відновленням. І навпаки, відновлення завжди супроводжується окисненням.
- Окисно-відновні реакції — це єдність двох протилежних процесів — окиснення і відновлення.
- Речовини, що приєднують електрони, — окисники, під час реакції вони відновлюються, а речовини, що віддають електрони, — відновники, вони окиснюються.
- Електроліз - фізико-хімічне явище, що полягає у виділенні на електродах складових частин розчинених речовин при проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту. Електроліз включає два процеси: міграція реагуючих частинок під дією електричного поля до поверхні електрода та перехід заряду з частки на електрод або з електрода на частку. Електроліз включає два процеси: міграція реагуючих частинок під дією електричного поля до поверхні електрода і перехід заряду з частки на електрод або з електрода на частку.
- електрохімічний еквівалент, як і маса виділеної на катоді речовини буде залежати від самої речовини, а саме від молярної маси і валентності.
- Електрохімічні еквіваленти різних речовин прямо пропорційні їхній молярній масі M та обернено пропорційні їх валентності n .

$$K = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

Список використаних джерел

1. Кириченко В.І. Загальна хімія.- К.:Вища школа, 2005.- 639с.
2. Глінка М.Л. Загальна хімія.- К.: Вища школа, 1992.- 608с.
3. В.С.Телегус, О.І.Бодак, О.С.Заречнюк, В.В.Кінжибало. Основи загальної хімії. Львів: Світ, 2000.
4. Котур Б.Я. Хімія Практикум: Навчальний посібник.Львів: ЛНУ, 2004.- 237с.
5. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.:Вища школа,1988.-432 с.
6. Григор'єва В.В.,Самійленко В.М., Сич А.М.Загальна хімія.- К.: Вища школа, 1991.- 431с.
7. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Высшая школа, 1990. - 648 с.
8. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высшая школа, 1988. - 380 с.
9. Поторій М.В. Методичні вказівки до вивчення курсу загальної хімії для студентів фізичного факультету. Ч .1, 2001 р.
10. Поторій М.В., Кохан О.П., Гавриленко Н.П., Методичні розробки до проведення лабораторних робіт з курсу «Загальна хімія».Навч.- метод.посібник для студентів фізичного факультету.Ужгород, Видавництво УжНУ 2002 Ч.1-79с,Ч.2-94с.
11. Зубака О.В., Переш Є.Ю., Кохан О.П., Сідей В.І., Барчій І.Є.. Методичні вказівки з курсу “Загальна хімія” для самостійної роботи студентів інженерно-технічного факультету заочної форми навчання. Ужгород, 2007 р. – 65 с.
12. О.О.Семрад, Є.Ю.Переш. Методичні вказівки до вивчення курсу неорганічної хімії (в схемах і таблицях) для студентів І курсу хімічного факультету. Ужгород: УЖДУ, 1984 (ч.1), 1985 (ч.2), 1985 (ч.3), 1989 (ч.4).