

Лекція 2.8

Окислювально-відновні реакції

План

1. Електроліз
2. Напрямок окисно-відновних процесів і вплив на нього кислотності середовища
3. Вправи

1. Електроліз

Розкладання електроліту (у розчині або розплаві) при проходженні через нього електричного струму називають електролізом.

Приладове оформлення процесу електролізу зводиться до того, що два електроди, підключені до джерела струму, опускають у посудину з розчином або розплавом електроліту (рис. 1.1).

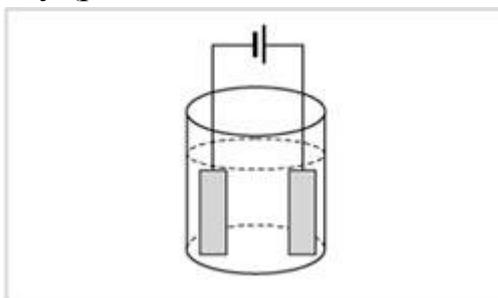
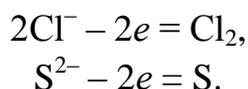


Рис. 511. Схема приладу для проведення електролізу

Негативно заряджений електрод називається катодом (до нього притягуються катіони), а позитивно заряджений електрод - анодом (він притягує аніони). Електричний ланцюг замикається за рахунок окисно-відновних процесів, що проходять на електродах. На катоді відбувається відновлення катіонів, а на аноді - окислення аніонів.

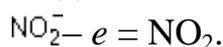
Почнемо розгляд процесу з найбільш простого випадку - електролізу розплавів. При електролізі розплавів на катоді відновлюються катіони металу до чистого металу, а на аноді прості аніони окислюються до простої речовини, наприклад:



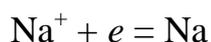
Якщо аніон має складну будову, то в цьому випадку протікає процес, що вимагає найменших витрат енергії. Якщо сіль стійка до нагрівання і атом елемента в аніоні знаходиться у найвищій мірі окиснення, то зазвичай окислюється кисень до простої речовини:



Якщо атом елемента знаходиться в проміжній ступені окиснення, то найбільш імовірно, що в цьому випадку буде окислюватися не кисень, а атом іншого елемента в аніоні, наприклад:

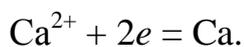


Електроліз в розчинах складніший з точки зору визначення продуктів. Пов'язано це з появою ще одного компонента - води. Метали зі стандартними електродними потенціалами від -1,67 В (Al) і нижче (що знаходяться лівіше марганцю в ряді напруг металів) з водних розчинів, як правило, не відновлюються. У таких системах на катоді виділяється водень. Пов'язано це насамперед з тим, що зазначені метали (у тому числі магній і алюміній без захисної окисної плівки) реагують з водою. Але це аж ніяк не означає, що електродні процеси типу

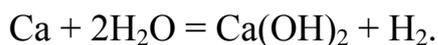


у водних розчинах не відбуваються. Один із способів отримання металевого натрію - електроліз водного розчину NaCl (розсолу). Секрет даного процесу криється у використанні ртутного катода. Атоми натрію, що відновилися, поглинаються шаром ртуті, що оберігає їх від контакту з водою. Подальше розділення на компоненти амальгами натрію (амальгама - сплав, один з компонентів якого ртуть), що утворилася, досягається ректифікацією. Звільнена ртуть потім повертається в робочий цикл.

Про неможливість отримання взаємодіючих з водою металів за допомогою електролізу водних розчинів відповідних електролітів свідчить також наступне міркування. Нехай при електролізі водного розчину на катоді відбулося відновлення кальцію:



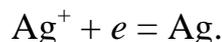
Метал, відновившись, вступить в реакцію з водою:



Отже, замість металу на катоді виділиться водень.

Метали зі стандартними електродними потенціалами в інтервалі від -1,05 В до 0 В (що знаходяться в електрохімічному ряду між алюмінієм і воднем) з водних розчинів відновлюються паралельно з воднем. Співвідношення продуктів (метал і водень) визначається концентрацією розчину, його кислотністю і деякими іншими чинниками (наявність інших, особливо комплексних, солей у розчині; матеріал, з якого виготовлений електрод). Чим

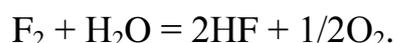
вище концентрація солі, тим більше частка металу, що виділився. Чим більш кисле середовище, тим більш імовірно виділення водню. Метали з позитивними стандартними електродними потенціалами (що знаходяться в ряді напруг металів правіше водню) виділяються при електролізі розчинів в першу чергу. Наприклад:



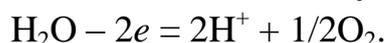
На аноді при електролізі водних розчинів окислюються всі прості аніони, за винятком фториду. Наприклад:



Фтор не можна отримати електролізом водних розчинів, тому що він реагує з водою:



Якщо сіль, яку піддають електролізу, містить складний аніон, в якому гетероатомом (не кисень) знаходиться у найвищій мірі окиснення, то в цьому випадку на аноді утворюється кисень, тобто відбувається розкладання води:



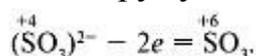
Джерелом кисню може також служити сам складний аніон:



при цьому ангідрид кислоти, що утворився, тут же прореагує з водою:

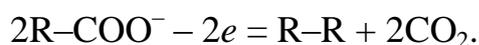


Коли гетероатомом знаходиться у проміжному ступені окиснення, окислюється він, а не атом кисню. Прикладом такого процесу є окислення сульфат-іона під дією електричного струму:



Утворений при цьому сірчаний ангідрид SO_3 тут же реагує з водою.

Аніони карбонових кислот в результаті електролізу декарбоксілюються, утворюючи вуглеводні:



2. Напрямок окисно-відновних процесів і вплив на нього кислотності середовища

Мірою окисно-відновної здатності речовин у водних розчинах служать окисно-відновні або стандартні електродні потенціали. Визначимо, наприклад, чи може катіон заліза Fe^{3+} окислити аніони галогенів в KCl , KBr і KI . Знаючи стандартні електродні потенціали (0), можна обчислити електрорушійну силу (ЕРС) процесу. Вона визначається як різниця таких

потенціалів окисника і відновника, причому реакція протікає при позитивному значенні ЕРС:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{відн}}^0$$

Таблиця 2.1

Визначення можливості протікання окисно-відновних процесів на основі стандартних електродних потенціалів

Процес	$\varphi^0, \text{В}$	$\Delta\varphi^0, \text{В}$
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ ок-к в-ч	+ 0,77	0
$2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ ок-к в-ч	1,36	-0,59
$2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$ ок-к в-ч	1,07	-0,30
$2\text{I}^- - 2e = \text{I}_2$ ок-к в-ч	0,54	0,23

Табл. 2.1 показує, що тільки один з досліджуваних процесів можливий. Дійсно, з усіх зазначених вище галогенідів калію з трихлоридом заліза реагує тільки KI:



Існує й інший простий спосіб визначення напрямку процесу. Якщо записати одне під іншим два рівняння напівреакцій процесу так, щоб стандартний електродний потенціал верхньої напівреакції був менше, ніж нижньої, то написана між ними буква Z (рис. 2.2) вкаже своїми кінцями напрямки стадій дозволеного процесу (правило Z).

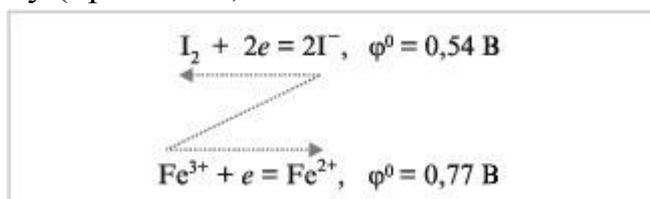
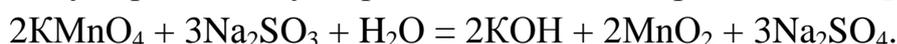


Рис. 2.2. Правило Z для визначення напрямку окисно-відновного процесу

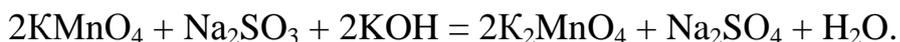
З одних і тих же речовин, змінюючи рН середовища, можна отримати різні продукти. Наприклад, перманганат-аніон MnO_4^- в кислому середовищі відновлюється з утворенням сполуки марганцю (II):



У нейтральному середовищі утворюється діоксид марганцю MnO_2 :



У лужному середовищі перманганат-аніон відновлюється до манганат-аніону:



3. Вправи

1. Запишіть рівняння електролізу водних розчинів таких сполук: кальцій хлориду, залізо (III) сульфату, купрум броміду, натрій ацетату, калій гідроксиду.

2. Закінчіть складання рівнянь наступних окисно-відновних реакцій:

