

Лекция №7

Окислительно-восстановительные реакции

Химические реакции классифицируются по различным признакам. Реакции, в ходе которых степени окисления атомов или ионов изменяются, называются *окислительно-восстановительными*.

При переходе электронов от одних атомов к другим происходит изменение степени окисления. Под *степенью окисления* понимают условный заряд атома элемента в соединении, который вычисляется из предположения, что молекула состоит из ионов и ее суммарный заряд равен нулю.

Определение степени окисления элемента основано на следующих правилах:

- электронейтральности – сумма произведений степени окисления каждого элемента на число атомов этого элемента равна общему заряду частицы: в случае молекул – нулю, в случае ионов – его заряду;
- степень окисления элементов в простых веществах равна нулю;
- водород имеет степень окисления +1 в соединениях с более электроотрицательными элементами. 0 – в простых веществах. Только в гидридах металлов, например, NaH, AlH₃, его степень окисления равна –1.
- степень окисления кислорода в соединениях принимают равной –2.

Исключение составляют пероксидные соединения (Na₂O₂, BaO₂ и др.), где степень окисления кислорода –1. Во фториде (OF₂) степень окисления кислорода положительна +2.

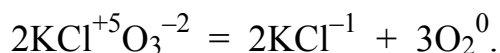
Процесс отдачи электронов называется *окислением*, а процесс присоединения электронов – *восстановлением*. В реакциях эти два процесса протекают одновременно: одни частицы окисляются, другие – восстанавливаются. Вещества, присоединяющие электроны, называются *окислителями*, а вещества, отдающие электроны, – *восстановителями*.

Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

Межмолекулярные реакции – реакции, которые идут с изменением степеней окисления атомов в различных молекулах. Например:



Внутримолекулярные реакции – реакции, в которых атомы, изменяющие свои степени окисления, находятся в одной молекуле. Например:



Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) – реакции, которые идут одновременно с увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. Например:



Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Эквивалентом окислителя называют такое массовое количество окислителя, которое соответствует одному присоединённому электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалент окислителя, надо его молярную массу разделить на число электронов, присоединённых одной молекулой окислителя.

Эквивалентом восстановителя называют такое массовое количество восстановителя, которое соответствует одному отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения эквивалента восстановителя надо его молярную массу разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя. В общем виде эквивалент определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = M / n ,$$

где \mathcal{E} – эквивалент окислителя или восстановителя, M – молярная масса окислителя или восстановителя, г/моль; n – число электронов, полученных или отданных атомами или ионами каждой молекулы окислителя или восстановителя.

Эквивалент окислителя (восстановителя) не является постоянной величиной (как, например, молярная масса), а может принимать различные значения в зависимости от реакции. Например, перманганат калия KMnO_4 . В зависимости от условий проведения реакции марганец восстанавливается в различной мере.

В кислой среде процесс восстановления характеризуется следующим электронным уравнением: $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$. Эквивалент окислителя для этой реакции определяется: $\mathcal{E}_{\text{Mn}} = M/5$. Влияние кислоты на характер процесса можно объяснить тем, что ионы H^+ связывают кислород иона MnO_4^- в малодиссоциированные молекулы воды.

В нейтральной и слабощелочной средах процесс восстановления характеризуется следующим электронным уравнением: $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$. Эквивалент KMnO_4 в этой реакции определяется: $\mathcal{E}_{\text{Mn}} = M/3$.

В сильнощелочной среде степень окисления марганца изменяется в соответствии с уравнением: $\text{Mn}^{+7} + 1\bar{e} = \text{Mn}^{+6}$; эквивалент KMnO_4 определяется: $\mathcal{E}_{\text{Mn}} = M/1$.

Электронно-ионный метод подбора коэффициентов в ОВР (метод полуреакций). В сложных реакциях реакционная способность веществ зависит от их химического строения и условий взаимодействия, большое влияние оказывает характер среды.

Для создания в растворе кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту. Соляная и азотная кислота применяются реже, так как первая способна окисляться, а вторая сама является сильным окислителем (даже разбавленная) и потому может вызывать побочные процессы. Для создания щелочной среды применяют главным образом NaOH, KOH.

При составлении уравнений в левой части следует написать исходные вещества – восстановитель (окисляющееся вещество), окислитель (восстанавливаемое вещество), а затем кислоту (щелочь) или воду. В правой части записывают продукты реакции.

Кроме того, следует помнить, что сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, газы и осадки – в виде молекул. В ионную схему включают те частицы, которые подвергаются изменению, т.е. проявляют восстановительные или окислительные свойства, а также частицы, характеризующие среду: кислую – ион H^+ , щелочную – ион OH^- и нейтральную – молекула H_2O .

Если исходные вещества содержат больше (меньше) кислорода («О»), чем продукты, то следует воспользоваться данными таблицы 1.

Таблица 1

Схема подбора частиц в полуреакция окисления-восстановления

Среда	убрать «О»	добавить «О»
Кислая	$+ 2H^+ \rightarrow H_2O$	$+ H_2O \rightarrow 2H^+$
Нейтральная	$+ H_2O \rightarrow 2OH^-$	$+ H_2O \rightarrow 2H^+$
Щелочная	$+ H_2O \rightarrow 2OH^-$	$2OH^- \rightarrow H_2O$

Электродные потенциалы. Гальванические элементы (ГЭ)

Переход ионов металла с электрода в раствор приводит к равновесию реакции окисления-восстановления. Этому равновесному состоянию отвечает потенциал, называемый электродным потенциалом, величина которого зависит от свойств металла, активности его ионов в растворе (приблизительно концентрации $[M^{n+}]$) и температуры.

Величина равновесного электродного потенциала для различных электрохимических систем рассчитывается по уравнению Нернста. Для металлического электрода ($M^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons M^0$) имеет вид:

$$E^P(M^{n+}/M^0) = E^0(M^{n+}/M^0) + (RT/nF) \cdot \ln a(M^{n+}),$$

где $E^0(M^{n+}/M^0)$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

F – постоянная Фарадея, 96487 (96500) Кл/моль;

T – температура, К;

n – заряд иона или число электронов;

$a(M^{n+})$ – активность ионов металла, моль/л.

Подставим в формулу значения R , F , $T = 298,15$ К и, переведя натуральный логарифм в десятичный (коэффициент перевода 2,303), получим

$$\begin{aligned} E^P(M^{n+}/M^0) &= E^0(M^{n+}/M^0) + \cdot \lg a(M^{n+}) = \\ &= E^0(M^{n+}/M^0) + \cdot \lg a(M^{n+}). \end{aligned}$$

Если $[M^{n+}] = 1$ моль/л, то $E^P = E^0$.

Абсолютное значение потенциала измерить невозможно. В связи с этим измеряют разность потенциалов между данным электродом и некоторым электродом сравнения, потенциал которого условно принимают равным нулю. В качестве стандартного электрода сравнения используют стандартный водородный электрод.

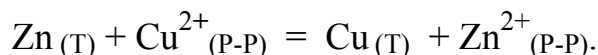
Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях, называются *стандартными электродными потенциалами* (E^0). В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в ряд, который фактически представляет собой ряд активности.

На основании ряда стандартных электродных потенциалов можно сделать два практически важных заключения:

1. Металлы, обладающие более отрицательным электродным потенциалом (более активные металлы), способны вытеснять металлы с менее отрицательным электродным потенциалом (менее активные металлы) из водных растворов солей.

2. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, то есть находящиеся в электрохимическом ряду напряжений металлов выше водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Например, цинк ($E^0 = -0,76 \text{ В}$) более сильный восстановитель, чем медь ($E^0 = +0,337 \text{ В}$) и, следовательно, будет вытеснять ее из растворов, содержащих ионы Cu^{2+} :



Для водородного электрода уравнение Нернста имеет вид:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = (RT/nF) \cdot \ln (a^2/p(\text{H}_2)),$$

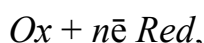
где $p(\text{H}_2)$ – относительное парциальное давление водорода (безразмерная величина). С учетом того, что $\lg a = -\text{pH}$, после подстановки постоянных для температуры 298 К, уравнение принимает вид:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,02951 \cdot \lg p(\text{H}_2) - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Для кислородного электрода ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) уравнение Нернста (после подстановки постоянных для температуры 298 К) имеет вид:

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 + 0,0417 \cdot \lg p(\text{O}_2) - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Равновесие на простом редокси-электроде записывается уравнением:



где *Ox* – окисленная форма вещества; *Red* – восстановленная форма вещества. Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид:

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + (RT/nF) \cdot \ln (a(\text{Ox}) / a(\text{Red})),$$

где $E^0(\text{Ox}/\text{Red})$ – стандартный потенциал.

Гальванический элемент представляет собой устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую энергию.

Непременное условие работы гальванического элемента – разделение единого окислительно-восстановительного процесса на процесс окисления и процесс восстановления, которые протекают на различных пространственно разделённых электродах. Электрод, на котором идёт процесс окисления,

называют *анодом*. Электрод, на котором идёт процесс восстановления, называется *катодом*.

Реакция, поддерживающая протекающий во внешней цепи электрический ток, называется токообразующей (или токоопределяющей).

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента ($E_{\text{Э}}$) равна разности потенциалов катода (E_K) и анода (E_A) при отсутствии тока в цепи:

$$E_{\text{Э}} = E_K - E_A.$$

Чем дальше в ряду стандартных электродных потенциалов находятся друг от друга два металла, тем больше ЭДС созданного ими гальванического элемента. Но какие бы металлы ни брали для создания электродов гальванического элемента, электродвижущая сила элемента всегда должна иметь положительное значение.

Для электродов гальванического элемента можно использовать один металл. Возможно создание так называемого концентрационного гальванического элемента. В этом случае две пластины из одного и того же металла погружаются в растворы одного и того же электролита, но с различной активностью потенциалопределяющих ионов. Токообразующим процессом в таком элементе является процесс выравнивания активностей ионов у обоих электродов.

Стандартную ЭДС гальванического элемента можно рассчитать по известным значениям стандартной энергии Гиббса реакции:

$$E^0 = - \Delta G^0 / nF.$$

Напряжение гальванического элемента меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь:

$$U = E_{\text{Э}} - I \cdot r - \Delta E_{\text{Э}},$$

где I – сила тока; r – омическое сопротивление; $\Delta E_{\text{Э}}$ – поляризация элемента, равная сумме поляризаций катода и анода.

С увеличением плотности тока возрастают поляризация и омическое падение напряжения. Таким образом, при увеличении плотности тока напряжение элемента падает. По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением

Нернста ЭДС элемента уменьшается. Кроме того, возрастает поляризация элемента. Поэтому при разряде элемента напряжение его постепенно падает.

Коррозия металлов и сплавов

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате химического, электрохимического и биологического взаимодействия их окружающей средой.

Коррозионные процессы являются окислительно-восстановительными и протекают, как правило, на границе раздела фаз твёрдого вещества с газом или жидкостью, т.е. взаимодействие происходит по гетерогенному механизму.

Коррозионные процессы классифицируют по:

– *механизму процесса*: химическая коррозия; электрохимическая коррозия; биологическая коррозия;

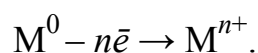
– *условиям протекания*: газовая коррозия; коррозия в жидкостях-неэлектролитах; коррозия в водных растворах электролитов (солевая, кислотная, щелочная и т.п.); атмосферная коррозия; аэрационная коррозия; подземная коррозия; коррозия под действием блуждающих токов; коррозия под напряжением;

– *характеру коррозионных поражений*: равномерная; неравномерная; структурно-избирательная; пятнами; язвами; межкристаллитная; транскристаллитная; подповерхностная.

Химическая коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов под действием газов и органических жидкостей-неэлектролитов, не проводящих электрический ток.

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металла с электропроводящей средой (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей; расплавленными солями и щелочами). Разрушение металла происходит в результате образования на поверхности металла гальванических пар. Причиной образования гальванических пар является наличие в металле примесей других металлов или неметаллов. В гальванических парах анодом является металл, а катодом – примеси. В такой системе анод (основной металл) растворяется (окисляется), а катод восстанавливается.

На анодных участках происходит процесс окисления металла:



На катодных участках – процесс восстановления окислителя:

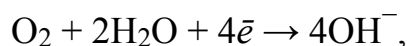


Электроны по металлу перемещаются от анодных участков к катодным; внутренняя цепь коррозионного микрогальванического элемента замыкается ионами, движущимися в растворе электролита (анионы перемещаются в растворе от катода к аноду).

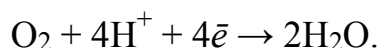
Наиболее распространёнными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы кислорода и ионы водорода, имеющиеся в электролите.

Коррозия с участием кислорода в катодном процессе называется коррозией с поглощением кислорода или коррозией с кислородной деполяризацией. Реакция на катодных участках микрогальванических элементов можно представить следующими уравнениями:

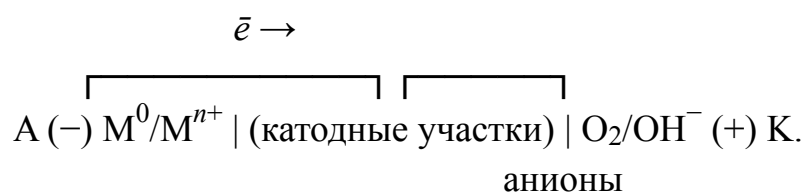
в нейтральной и щелочной средах



в кислой среде



Схему работы микрогальванических элементов в данном случае можно записать следующим образом:



Если электроны с катодных участков снимаются ионами водорода, то процесс называют коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией:

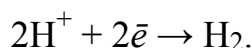
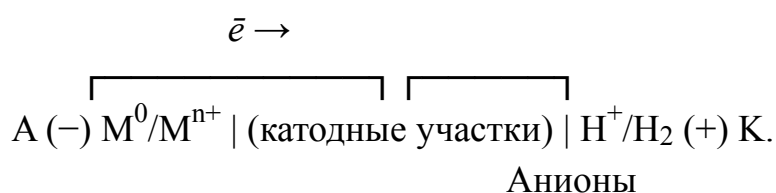


Схема работы микрогальванических элементов:

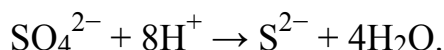


Электрохимическая коррозия протекает в местах:

- контакта двух разных металлов;
- контакта металла с продуктом коррозии;
- разной концентрации окислителя на поверхности металла;
- механических напряжений, где происходит изменение потенциала металлов.

Биологическая коррозия. Ее рассматривают как процесс, протекающий под воздействием биологических факторов и как вторичный процесс. Под влиянием микроорганизмов коррозия металла протекает в местах, где на поверхности изделия имеются органические загрязнения, на которых могут поселяться споры плесневых грибов, и в зоне контактов металла с неметаллом, способным быть пищей для грибов. В местах поселения грибов образуются органические кислоты, которые и усиливают процесс коррозии металла. К разрушителям металлов относятся водородные бактерии, железобактерии, нитрифицирующие бактерии, серобактерии, метанобразующие бактерии и другие.

Например, сульфатредуцирующие бактерии для восстановления сульфатов и других солей используют водород, который выделяется при водородной деполяризации катода по схеме:



Ион S^{2-} образует сероводород, который затем может окисляться до свободной серы и взаимодействуя с кислородом воздуха и водой образовывать серную кислоту. Сероводород и серная кислота являются окислителем многих металлов:



Защита металлов от коррозии осуществляется различными методами. Выбор того или иного метода определяется его эффективностью в данном конкретном случае, экономической целесообразностью, а также назначением изделия. Все многочисленные методы защиты металлов от коррозии можно объединить в три условные группы: изменение свойств коррозионной среды; изменение свойств корродирующего металла; защитные покрытия.

Основные методы защиты металлов от коррозии

Защитные покрытия	Приготовление сплавов, стойких к коррозии	Электрохимические методы защиты	Добавление ингибиторов
-------------------	---	---------------------------------	------------------------

<p><i>Неметаллические покрытия:</i> оксидирование, фосфатирование, азотирование; плёнки из высокополимерных веществ (каучук, пластмассы), лаки, краски, эмали.</p> <p><i>Металлические покрытия</i> (катодные, анодные): никелирование, хромирование, меднение и т.д.</p>	<p>Части машин, инструменты и предметы быта изготавливают из нержавеющей стали и других сплавов, стойких к коррозии</p>	<p><i>Протекторная защита:</i> используют анод – протектор (старые железные детали, магниевые сплавы и т.д.) с более отрицательным потенциалом, чем потенциал металла защищаемой конструкции.</p> <p><i>Электрозащита:</i> защищаемая конструкция присоединяется к катоду внешнего источника электричества.</p>	<p><i>Анодные замедлители:</i> карбонат натрия, фосфаты, силикаты, хроматы, нитраты и др.</p> <p><i>Катодные замедлители:</i> соли магния, цинка, никеля и др.</p> <p><i>Ингибиторы работающие в кислотах:</i> тиомочевина, уротропин, производные аминов и др.</p>
---	---	---	---