

Задача 41. Могат ли да се съхраняват разтвори на разредени солна и сярна киселина в съдове, изработени от: Zn, Ag, Cu, Fe и Al? Отговора си подкрепете с подходящи уравнения.

Решение:

За теоретичните положения по окислително-редукционни процеси и степен на окисление – виж решенията на Задачи 030 и 037.

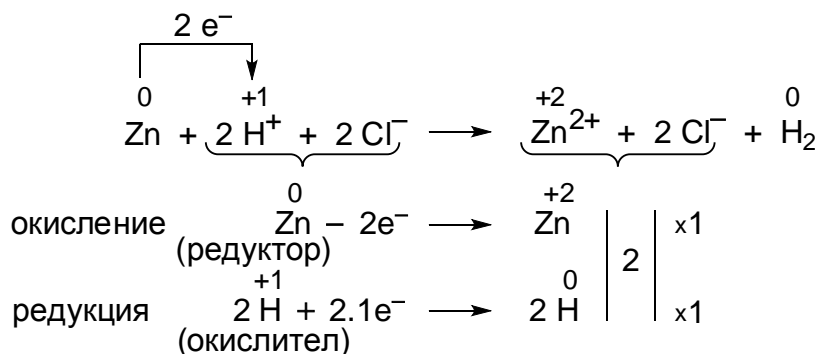
Разтвори на разредена солна и сярна киселина могат да се съхраняват в съдове от сребро. В съдове от мед могат да се съхраняват при условие, че липсва достъп на кислород до разтвора.

В съдове от цинк, желязо и алуминий разтвори на горепосочените киселини не могат да се съхраняват.

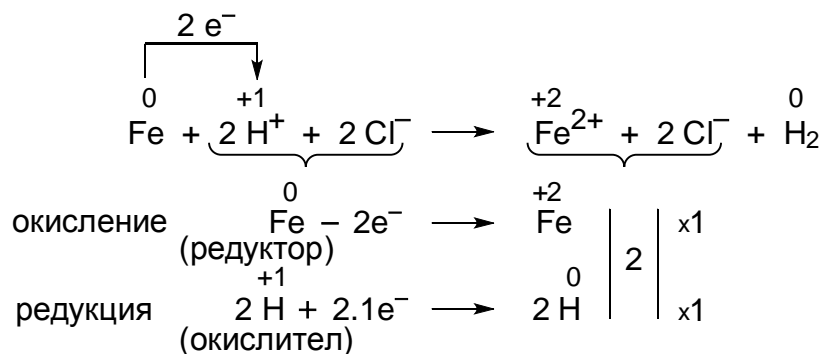
Някои метали могат да реагират с водни разтвори на електролити (киселини, соли) чрез окислително-редукционни процеси, в зависимост от комбинацията метал / йони във водния разтвор. В зависимост от силата на редукционната способност на метала, сравнена с тази на водорода, може да се прецени дали между даден метал и разредена киселина ще протече химична реакция.

Тъй като металите цинк, желязо и алуминий имат по-голяма редукционна способност от водорода (намираат се по-наляво от него в реда на относителната активност на металите (РОАМ)) тяхното взаимодействие с разредена солна и сярна киселина е възможно. От тук следва, че в съдове от тези метали киселините не могат да се съхраняват, защото между метала и киселината ще протече химична реакция.

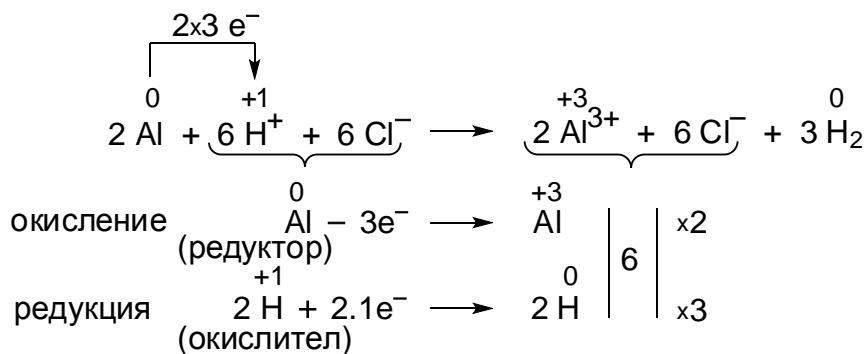
Взаимодействието между цинк и разредена солна киселина води до получаване на цинков дихлорид и газ водород. Цинкът е редуктор в този процес, отдавайки 2 електрона и повишавайки степента си на окисление от 0 до +2. Окислител е водородът, който приема един електрон и понижава степента си на окисление от +1 до 0. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.



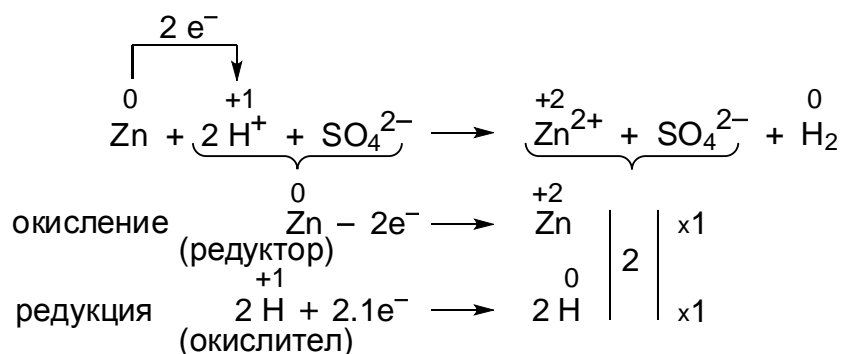
Простото вещество желязо при взаимодействието си със солна киселина образува железен дихлорид и простото вещество водород. Желязото е редутор в този процес, отдавайки 2 електрона и повишавайки степента си на окисление от 0 до +2. Окислител е водородът, който приема един електрон и понижава степента си на окисление от +1 до 0. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.



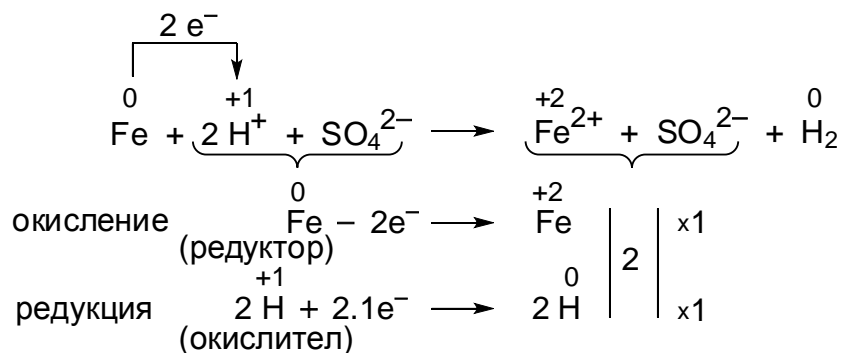
Взаимодействието между алуминий и разрежена солна киселина води до получаване на алуминиев трихлорид и газ водород. Алуминият е редутор в тази реакция, отдавайки три електрона и повишавайки степента си на окисление от 0 до +3. Окислител е водородът, който приема един електрон и понижава степента си на окисление от +1 до 0. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.



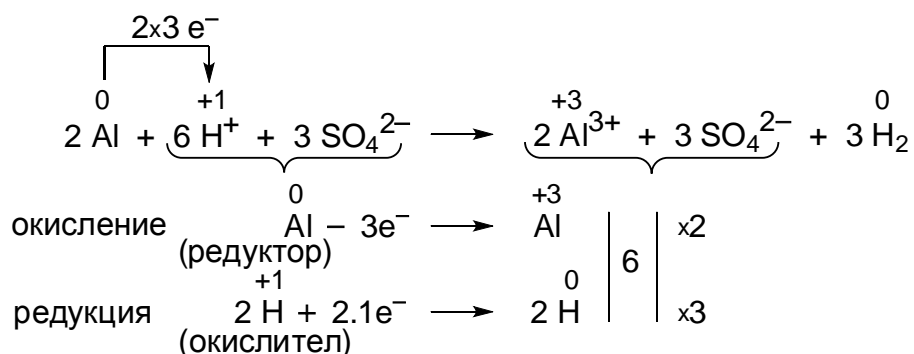
Взаимодействието между цинк и разрежена сярна киселина води до получаване на солта цинков сулфат и газ водород. Цинкът е редутор в този процес, отдавайки два електрона и повишавайки степента си на окисление от 0 до +2. Окислител е водородът, който приема един електрон и понижава степента си на окисление от +1 до 0. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.



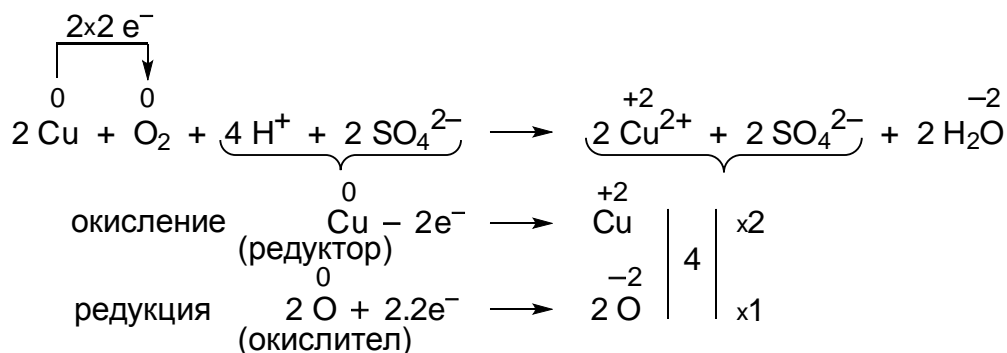
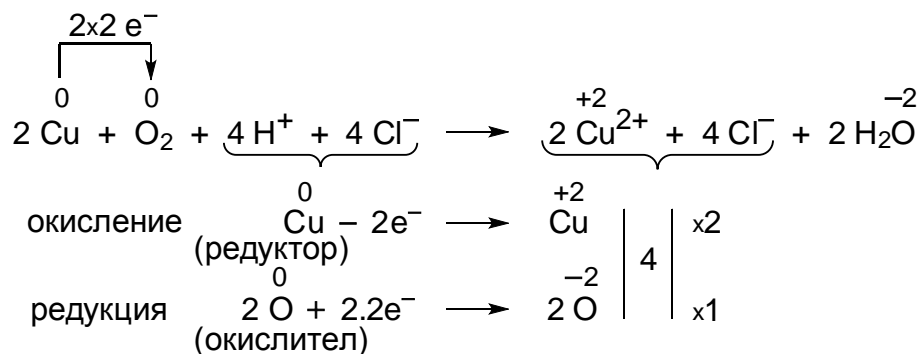
Простото вещество желязо при взаимодействието си със сярна киселина образува солта железен сулфат и газа водород. Желязото е редуктор в този процес, отдавайки два електрона и повишавайки степента си на окисление от 0 до +2. Окислител е водородът, който приема един електрон и понижава степента си на окисление от +1 до 0. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.



Взаимодействието между алуминий и разредена сярна киселина води до получаване на кислородсъдържащата сол диалуминиев трисулфат и газ водород. Алуминият е редуктор в този процес, отдавайки три електрона и повишавайки степента си на окисление от 0 до +3. Окислител е водородът, който приема един електрон и понижава степента си на окисление от +1 до 0. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.



При обикновени условия медта не реагира с разредени солна и сярна киселини, тъй като медта е по-слаб редуктор от водорода (намира се след него в РОАМ) и не може да го измести от негови съединения. В присъствие на кислород, обаче медта се окислява и полученият основен оксид реагира с киселините. Тези реакции се изразяват със следните уравнения:



В реакциите редуктор е медта, която повишава степента си на окисление от 0 до +2, отдавайки два електрона. Окислител е кислородът, който приема по два електрона и понижава степента си на окисление от 0 до -2. Броят на отдадените в окислението електрони е изравнен с броя на приетите в редукцията чрез метода на електронния баланс.

В съдове от мед киселините може да се съхраняват само ако липсва достъп на кислород.

Разтвори на разредена солна и сярна киселина могат да се съхраняват в съдове от сребро, защото среброто има по-слабо изразени редукционни свойства от водорода (намира се след него в РОАМ). Поради това среброто не може да измества водорода от разредени киселини.

Окислително-редукционни са процесите, които протичат с промяна в степените на окисление на някои от участващите атоми, вследствие преход на електрони от едни атоми или йони към други. Редуктор е атом или йон, който отдава електрони и повишава степента си на окисление. В хода на реакцията редукторът се окислява.

Окислител е атом или йон, който приема електрони и понижава степента си на окисление. Окислителят се редуцира в процеса. Окисление е процесът на отдаване на електрони, а редукция – процесът на приемане на електрони. Двата процеса са неразривно свързани. Посоката на електронния преход е от редуктора към окислителя.

Разтвори на електролити могат да участват не само в йонни, но и в окислително-редукционни процеси. Най-често това са реакции между метали и водни разтвори на соли, но в тях могат да участват и други електролити (киселини, вода) или неметали. Посоката на електронния преход в тези реакции зависи не само от окислителната или редукционна активност на атомите на елемента, но и от хидратацията на йоните в разтвора, участници в окислително-редукционния процес. За да се отчете влиянието на средата е въведена величината окислително-редукционен потенциал (E). Тя представлява мярка за способността на даден елемент да приема или отдава електрони. Всеки химичен елемент има различна и характерна за него стойност на окислително-редукционния потенциал. Той се изчислява за редокс-двойки от вида Zn/Zn^{2+} , Fe/Fe^{2+} , Cu/Cu^{2+} и др. (метал, потопен в разтвор на своя сол) по уравнението на Нернст.

Когато редуктори са чисти метали уравнението на Нернст придобива опростения вид:

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \times \lg C(Me^{n+})$$

където $C(Me^{n+})$ е моларната концентрация на йоните на метала в разтвора.

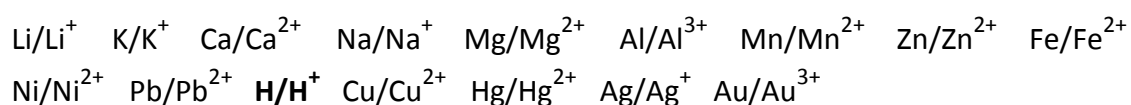
E_0 се нарича стандартен (нормален) окислително-редукционен потенциал. Той е измерен за съответна редокс-двойка при стандартни условия – температура $25^\circ C$ и концентрации на окислената (редуцираната) форма 1 mol/l . За двойката $H_2/2H^+$ стандартният потенциал е приет условно за нула и спрямо него са определени окислително-редукционните потенциали на останалите редокс-двойки. Например:

Редокс-двойки	E_0 във волта (V)	Редокс-двойки	E_0 във волта (V)
Li/Li^+	-3.02	Cu/Cu^{2+}	+0.34
Zn/Zn^{2+}	-0.76	$Cl_2/2Cl^-$	+1.36

На база стойностите на E_0 на съответните редокс-двойки може да се предвижда посоката на окислително-редукционните реакции. Всеки метал с нисък потенциал (например литий) притежава голяма редукционна способност и може да измести метал

с по-висок потенциал от неговите съединения, т.е. да отдаде електроните си на неговите йони.

Редокс-двойките се подреждат по нарастваща стойност на стандартния си окислително-редукционен потенциал в така наречения **ред на относителна активност на металите (РОАМ)**. В него най-вляво се намират елементите с най-голяма редукционна способност. От ляво на дясно в реда редукционната способност на металите отслабва, а окислителната способност на техните йони се засилва. Всеки метал може да измества намиращия се след него в реда от негови съединения, тъй като притежава по-силна редукционна способност.



В РОАМ се намира и водородът, тъй като в своите взаимодействия той най-често се проявява като редуктор. По тази причина с помощта на РОАМ може да се предвиди кои метали ще взаимодействат със съединенията на водорода – разредени киселини и вода.

За окислителната и редукционната способност на анионите и неметалите може да се съди по **реда на относителната активност на анионите (РОАА)**, изведен по аналогичен на РОАМ начин. Най-вляво в реда са анионите с най-голяма редукционна способност. Тя намалява отляво надясно. Окислителната активност на неметалите нараства отляво надясно.

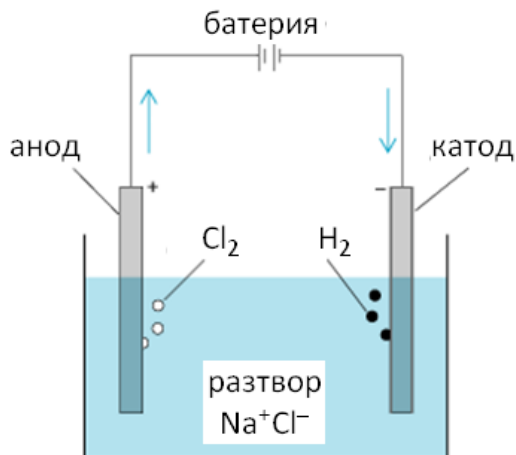


РОАМ и РОАА позволяват да се предвижда посоката на окислително-редукционните реакции. Например: магнезият може да взаимодейства с разтвор на меден сулфат, защото е по-силен редуктор от медта и може да я измества от нейни съединения. Аналогично, хлорът може да измества йода от съединението KI, защото има по-голяма окислителна способност от йода.

РОАМ и РОАА са необходими и при определяне на възможните окислително-редукционни процеси, извършващи се на електродите при електролизни процеси.

Електролиза се нарича неспонтанният окислително-редукционен процес, протичащ в разтвори или стопилки на електролити под действие на постоянен електричен ток. При електролиза на катода (отрицателния електрод) се извършва редукция, а на анода (положителния електрод) – окисление.

Електролизата протича в електролизна вана, пълна с разтвор или стопилка на електролит, в която са потопени два електрода, свързани към източник на постоянен електричен ток.

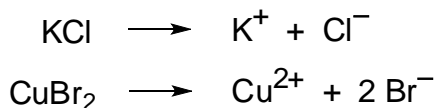


При електролиза на стопилка на сол на катода се отделя съответният метал, а на анода – съответният неметал или редуцираната форма на окисляващия се анион. Например при електролиза на стопилка от меден дихлорид на катода се отделя мед, а на анода – хлор.

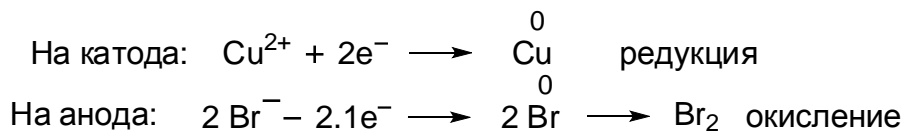
Когато електролизата се провежда в стопилка от смес на две соли, например калиев хлорид и меден дибромид, продуктите получаващи се на катода и анода се определят с помощта на РОАМ и РОАА. На катода протича редукция на онези катиони, които имат по-голяма окислителна способност (намират се по-надясно в РОАМ и са с по-голяма склонност да приемат електрони). В случая това са медните йони и на катода ще се получи простото вещество мед. Едва след изчерпване на медните йони в стопилката може да започне отлагането на метала калий върху катода. На анода първо ще се отдели простото вещество бром, защото бромидните йони имат по-голяма редуциционна способност от хлоридните (намират се по-наляво в РОАА и са по-склонни да отдават електрони). След изчерпване на бромидните йони на анода ще започне отделянето на простото вещество хлор.

Процесите, които протичат в електролизната вана се изразяват с уравненията.

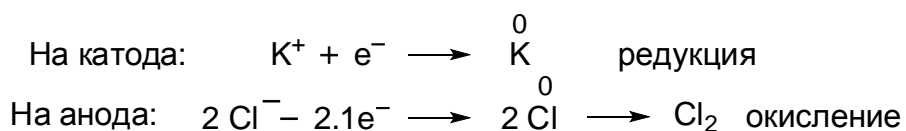
Първоначално в стопилката на солите протича процес на електролитна дисоциация под действие на високата температура:



В електролизната вана се намира смес от тези йони. При пропускане на постоянен електричен ток катионите (положителните йони) се насочват към катода (отрицателния електрод). Анионите (отрицателните йони) се насочват към анода (положителния електрод). На повърхността на катода се извършва катодна редукция и първо се получава простото вещество мед. На анода се извършва анодно окисление и първо се получава простото вещество бром.

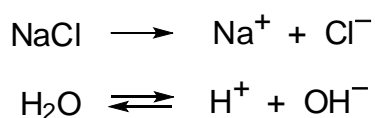


След изчерпване на медните и бромидните йони в сместа, на катода ще се отдели калий, а на анода – хлор, съгласно уравненията:

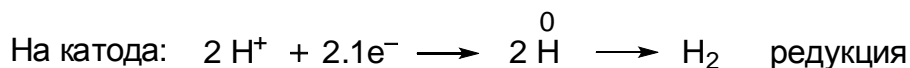


Електролизата на воден разтвор на натриев хлорид е промишлен метод за получаване на натриева основа, наречен хлоралкална електролиза.

В разтвор на натриев хлорид протича процес на електролитна дисоциация:

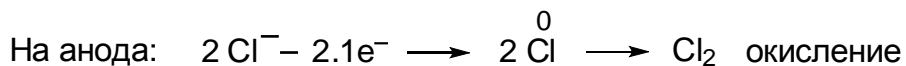


При пропускане на постоянен електричен ток в електролизната вана към катода (отрицателния електрод) се насочват H^+ и Na^+ . На катода се електроненурализират онези йони, които имат по-голяма окислителна способност (стоят по-надясно в РОАМ):



Тъй като водородните йони имат по-голяма окислителна способност от Na^+ на катода ще се отдели простото вещество водород.

Постоянният електричен ток в електролизната вана предизвиква насочено движение на Cl^- и OH^- към положителния електрод (анода). На анода се извършва анодно окисление на онези аниони, които имат по-голяма редукционна способност (стоят по-наляво в РОАА). В случая това са хлоридните йони.



В резултат на анодното окисление се получава простото вещество хлор.

В електролизната вана остават Na^+ и OH^- йони, т.е. получава се натриева основа. За да не взаимодействат помежду си хлорът и натриевата основа се използват вани със специална конструкция – с вертикална диафрагма, разделяща катодното от анодното пространство. По-съвременни електролизни вани са тези с живачен катод.

Разгледаните примери за електролиза са проведени с инертни електроди, които не участват в окислително-редукционния процес. Електролизата може да се проведе и с разтворими аноди. Такъв тип аноди се използват в промишлени методи за рафиниране (пречистване) на метали от примеси, например мед.