

Лекция 7

Окислительно- восстановительные реакции

План лекции

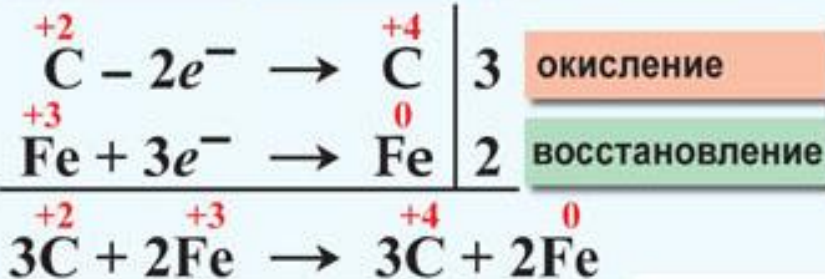
1. Понятия окисления и восстановления.
2. Типичные восстановители и окислители.
3. Метод электронно-ионного баланса.
4. Окислительно-восстановительные потенциалы.
5. Диаграммы Латимера.
6. Уравнение Нернста.
7. Связь ЭДС с термодинамическими свойствами.
8. Химические источники тока.
9. Электролиз.

Окислительно-восстановительные реакции



1. Отдает электроны
2. Повышает степень окисления
3. Окисляется

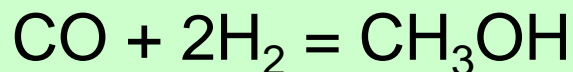
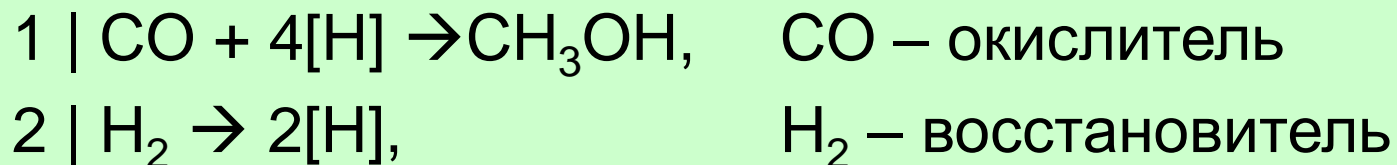
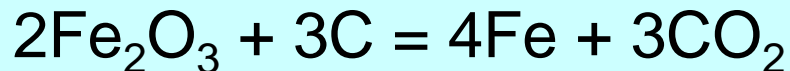
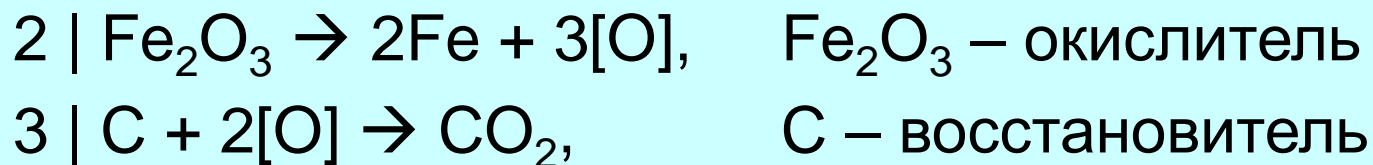
1. Принимает электроны
2. Понижает степень окисления
3. Восстанавливается



Окислитель	Полуреакция восстановления
Hal_2	$\text{Hal}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Hal}^-$
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
H_2SO_4	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
HNO_3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Окислитель и восстановитель

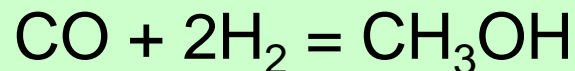
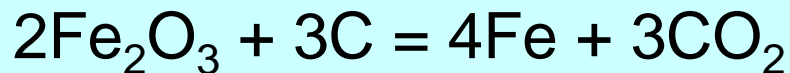
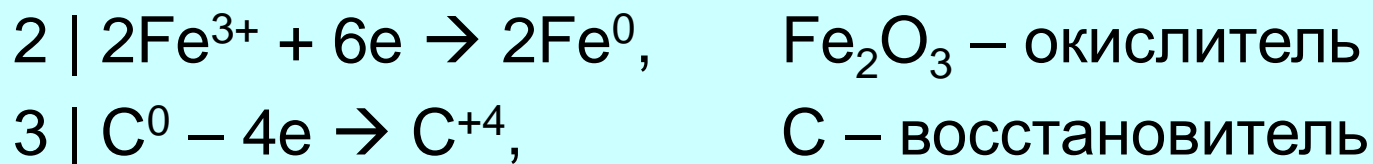
Окислитель отдает O и/или принимает H,
восстановитель принимает O и/или отдает H



Окислитель **восстанавливается**,
восстановитель **окисляется**

Окислитель и восстановитель

Окислитель принимает **e**, понижает ст.ок.
восстановитель отдает **e**, повышает ст.ок.



Важнейшие окислители

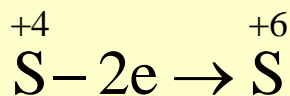
- Кислород O_2
- Озон O_3
- Галогены $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
- Пероксиды H_2O_2 , KO_2
- Азотная кислота HNO_3
- Серная кислота(конц.) H_2SO_4
- Хлорная кислота $HClO_4$
- Царская водка: смесь $HNO_{3(конц.)}$ и $HCl_{(конц.)}$ в соотношении 1:3 об.
- Оксид марганца (IV) MnO_2
- Перманганат калия $KMnO_4$
- Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$
- Фториды благородных газов XeF_6

Важнейшие восстановители

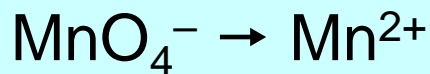
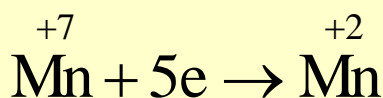
- Углерод: C
- Оксид углерода (II): CO
- Водород: H₂
- Водород в момент выделения, [H]: Zn + HCl, Al + NaOH
- Активные металлы: Na, Ca, Al
- Сероводород и растворимые сульфиды: H₂S, Na₂S
- Гидриды металлов: NaH, CaH₂, Li[AlH₄]
- Соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления: HI, PH₃.
- Аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов

Составление уравнений ОВР

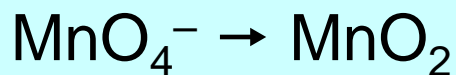
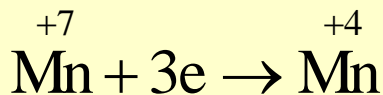
Реакция окисления сульфита натрия перманганатом калия в водном растворе:



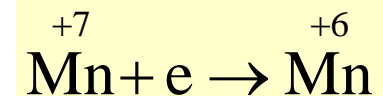
SO_3^{2-}
ВОССТАНОВИТЕЛЬ



в кислой
среде



в нейтральной
среде



в щелочной
среде

MnO_4^-
ОКИСЛИТЕЛЬ

Кислая среда:



Подбор коэффициентов: Метод электронно-ионного баланса

Уравниваем **кислород** в полуреакциях, используя ионы H^+ и воду:

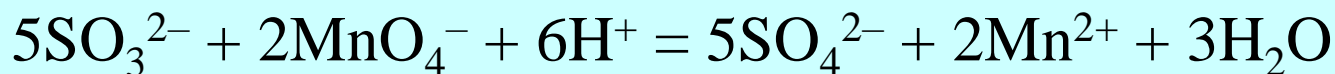
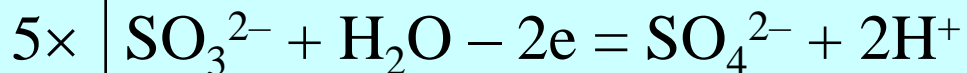
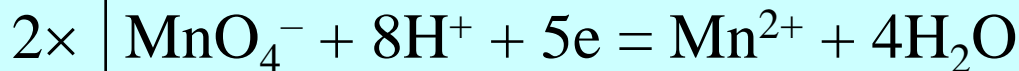


Избыточные атомы кислорода окислителя связываются **в воду**

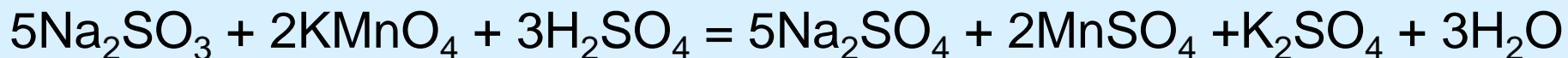


Недостающие атомы кислорода восстановителя берутся **из воды**

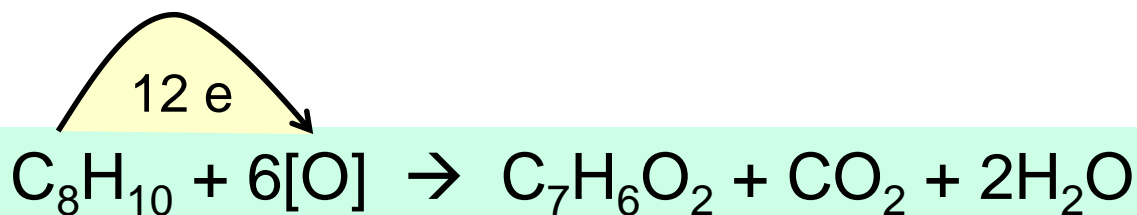
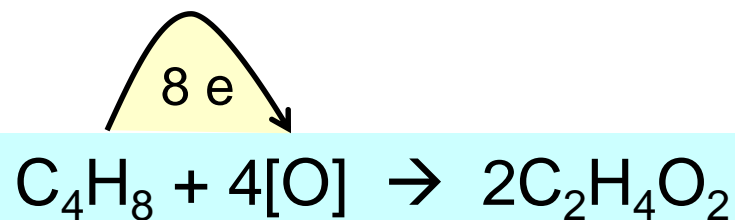
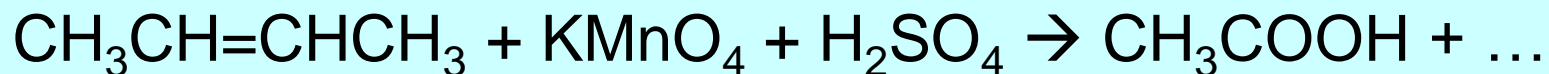
Уравниваем **заряды**, добавляя или отнимая нужное число электронов:



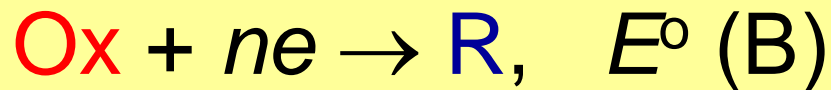
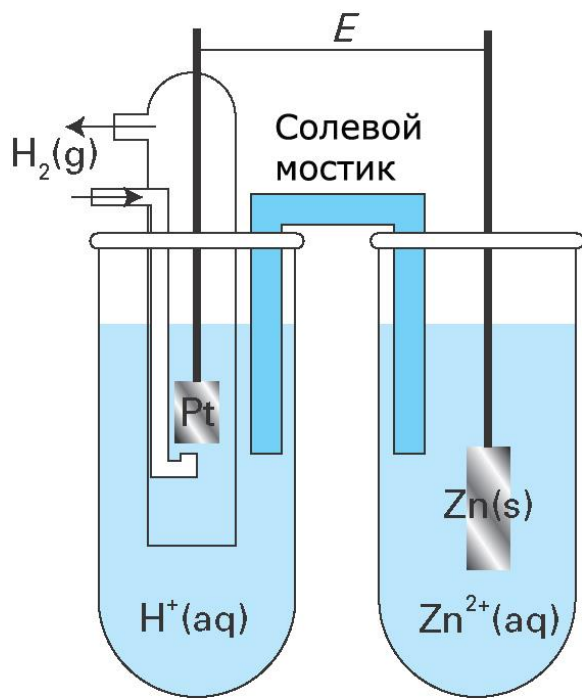
Окончательно
в молекулярном виде



Кислородный баланс (для органических реакций)



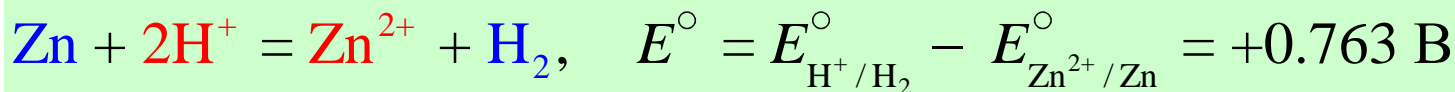
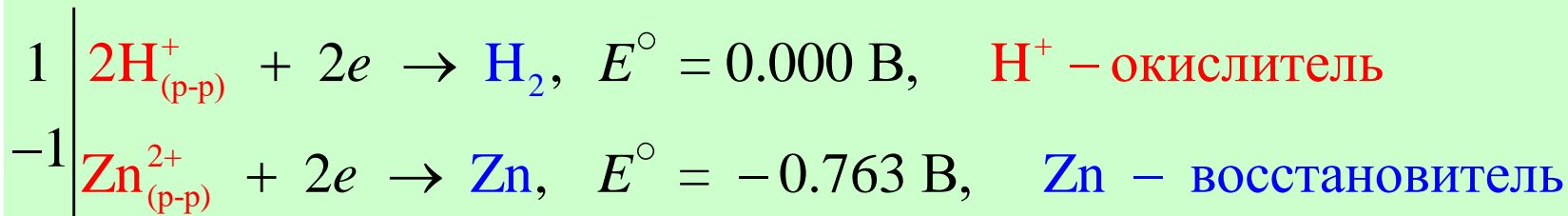
Сопряженные пары «ОКИСЛИТЕЛЬ-ВОССТАНОВИТЕЛЬ»



Ox и **R** – сопряженная пара «окислитель-восстановитель».

Количественная характеристика – **стандартный окислительно-восстановительный потенциал E° (В)**

Чем больше E° , тем сильнее **Ox** как **окислитель** и слабее **R** как **восстановитель**



Полуреакция восстановления

$E^{\circ}, \text{В}$

Сила окислителя



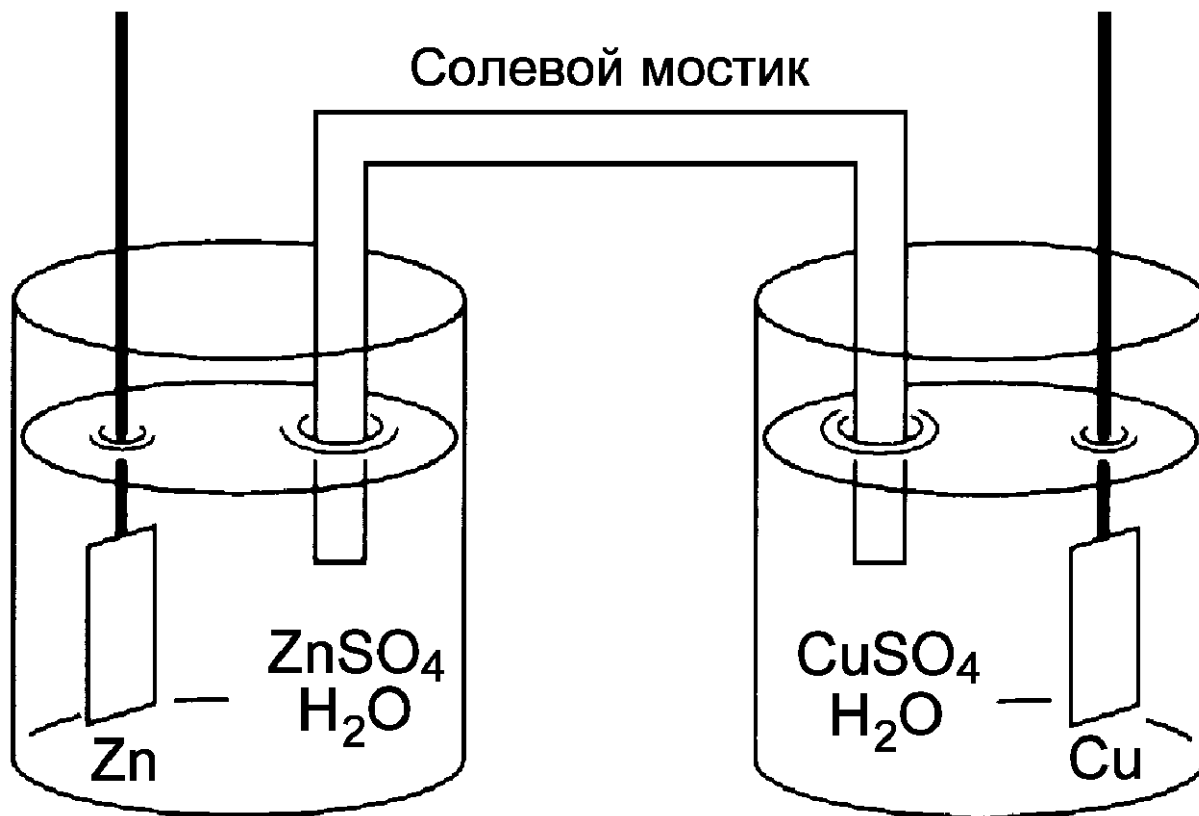
Сила восстановителя



$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	2.87
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1.09
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	0.54
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^-$	$\longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04

Гальванический элемент

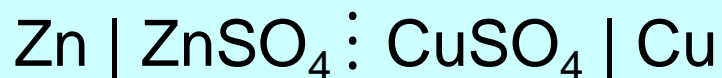
Это – электрохимическая цепь из двух электродов, способная вырабатывать электрическую энергию за счет самопроизвольной ОВР.
Источник энергии – энергия Гиббса ОВР



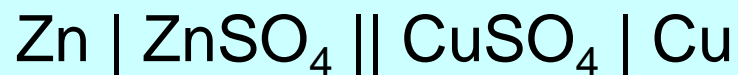
Элемент Даниэля – Якоби

Гальванический элемент

Форма записи
(на примере элемента Даниэля-Якоби):

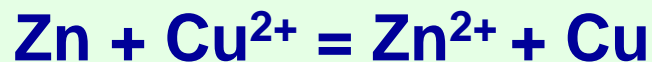


или



Анод должен находиться слева.

Электродные процессы, или
окислительно-восстановительные *полуреакции*:



Электродвижущая сила (ЭДС)

– разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи.

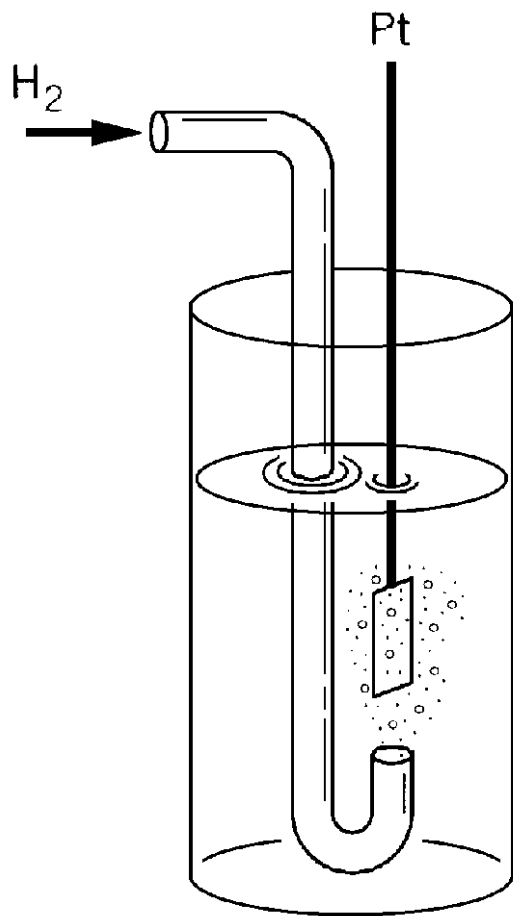
$$E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$$

Если гальванический элемент работает *обратимо* при *постоянных температуре (T) и давлении (p)*, то его ЭДС однозначно связана с ΔG протекающей в нём химической реакции.

Уменьшение ΔG равно электрической работе, которую может совершить гальванический элемент:

$$\Delta G = -nFE$$

Электродные потенциалы



Абсолютное значение потенциала электрода определить невозможно. На практике измеряют *разность потенциалов* исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения.

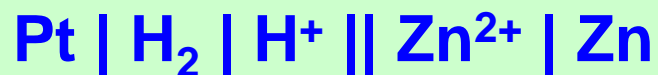
Для водных растворов используют *стандартный водородный электрод*:



$$E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.000 \text{ В}$$

Электродные потенциалы

Электродный потенциал равен ЭДС цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода:



$$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.760 \text{ В}$$



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.337 \text{ В}$$

Стандартный потенциал – активности всех ионов равны 1, а давления всех газов – 1 бар.

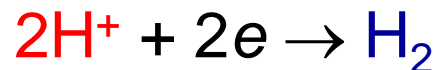
Уравнение Нернста



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}}$$

$R = 8.314$ Дж/(моль К), $F = 96485$ Кл/моль, a – активность.
В разбавленных растворах $a = C / (1 \text{ моль/л})$,
Для идеальных газов $a = p / (1 \text{ бар})$

Пример. Найти потенциал водородного электрода в чистой воде при $T = 298$ К и стандартном давлении водорода.



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0.00 + 0.059 \lg C_{\text{H}^+} = -0.059 \text{pH} = -0.41 \text{ В}$$

Определение термодинамических функций химической реакции методом ЭДС

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать ΔG° и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби

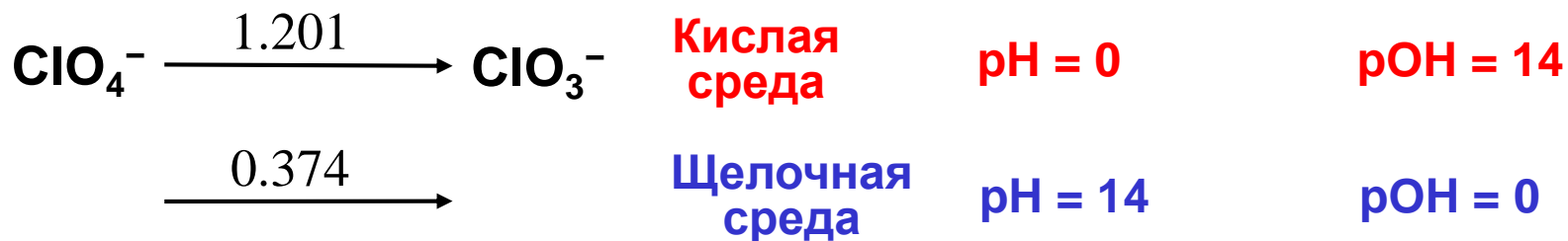
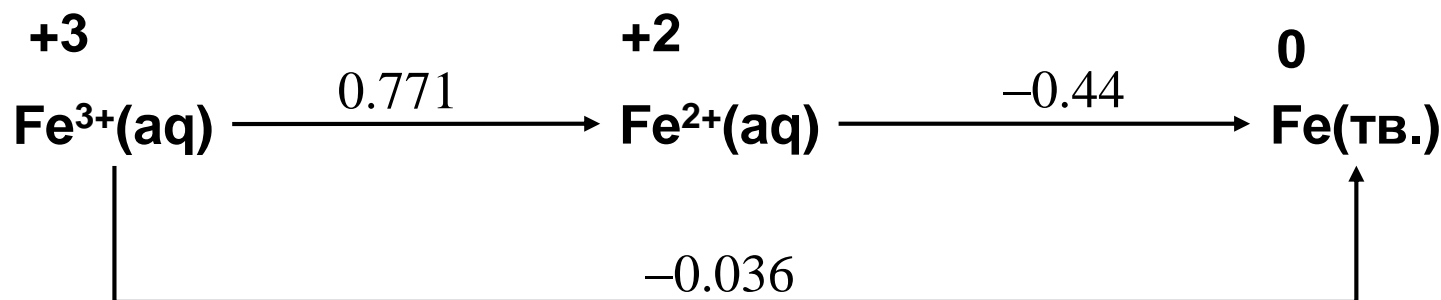
$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1.10}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 1.54 \cdot 10^{37}$$

Диаграммы Латимера. 1

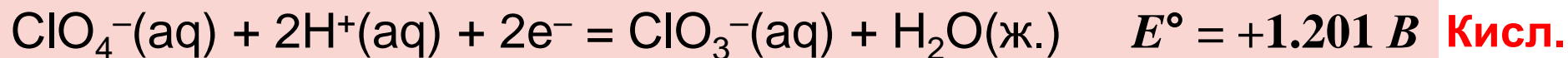
$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$n_3 E_3^\circ = n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ$$

$$\frac{0.771 + 2 \times (-0.44)}{3} = -0.036$$



Означает: $T = 298 \text{ K}$



Диаграммы Латимера. 2

+7

+6

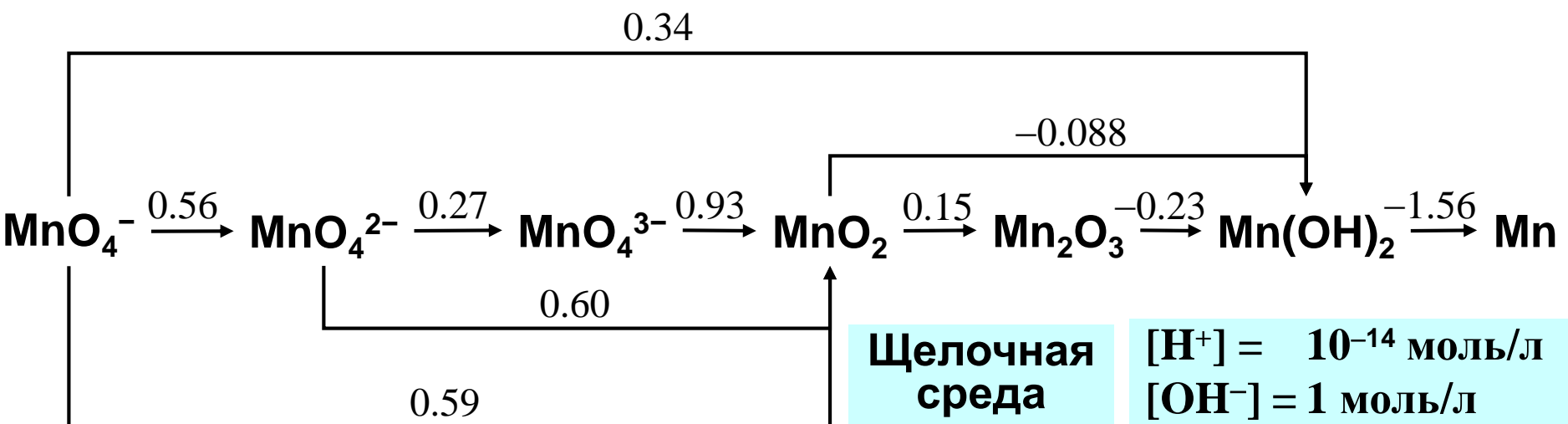
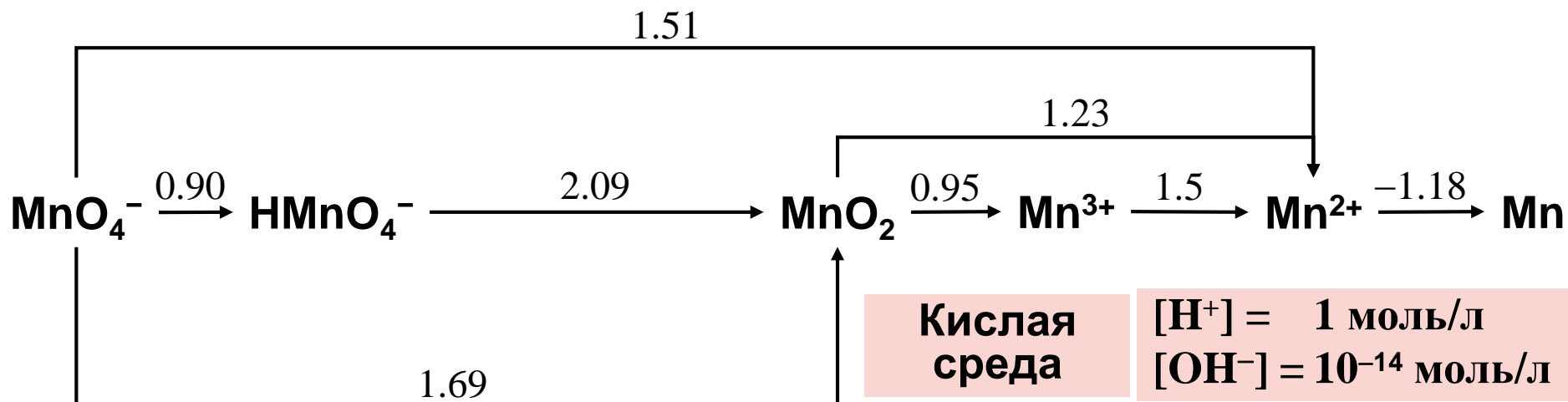
+5

+4

+3

+2

0



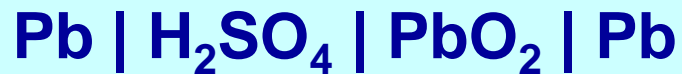
Химические источники тока

- гальванические элементы
- аккумуляторы
- топливные элементы

Гальванические элементы (первичные элементы) – источники тока однократного действия; после расходования реагентов становятся неработоспособными.

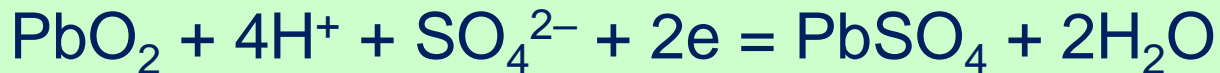
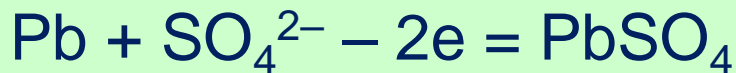
Аккумуляторы (вторичные элементы) можно использовать многократно. При пропускании постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора).

Свинцовый аккумулятор



Электролит – 30 %-ный водный раствор H_2SO_4 .

Электродные процессы :



При разряде аккумулятора реакция протекает слева направо, при заряде – справа налево.

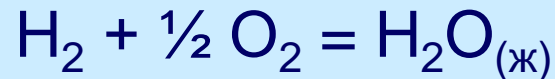
Топливные элементы

способны непрерывно работать в течение длительного времени, пока к электродам подводятся реагенты.

Окислитель – кислород или воздух,

Восстановитель (топливо) – водород, гидразин, метанол, углеводороды и т. п.

Водородно-кислородный топливный элемент

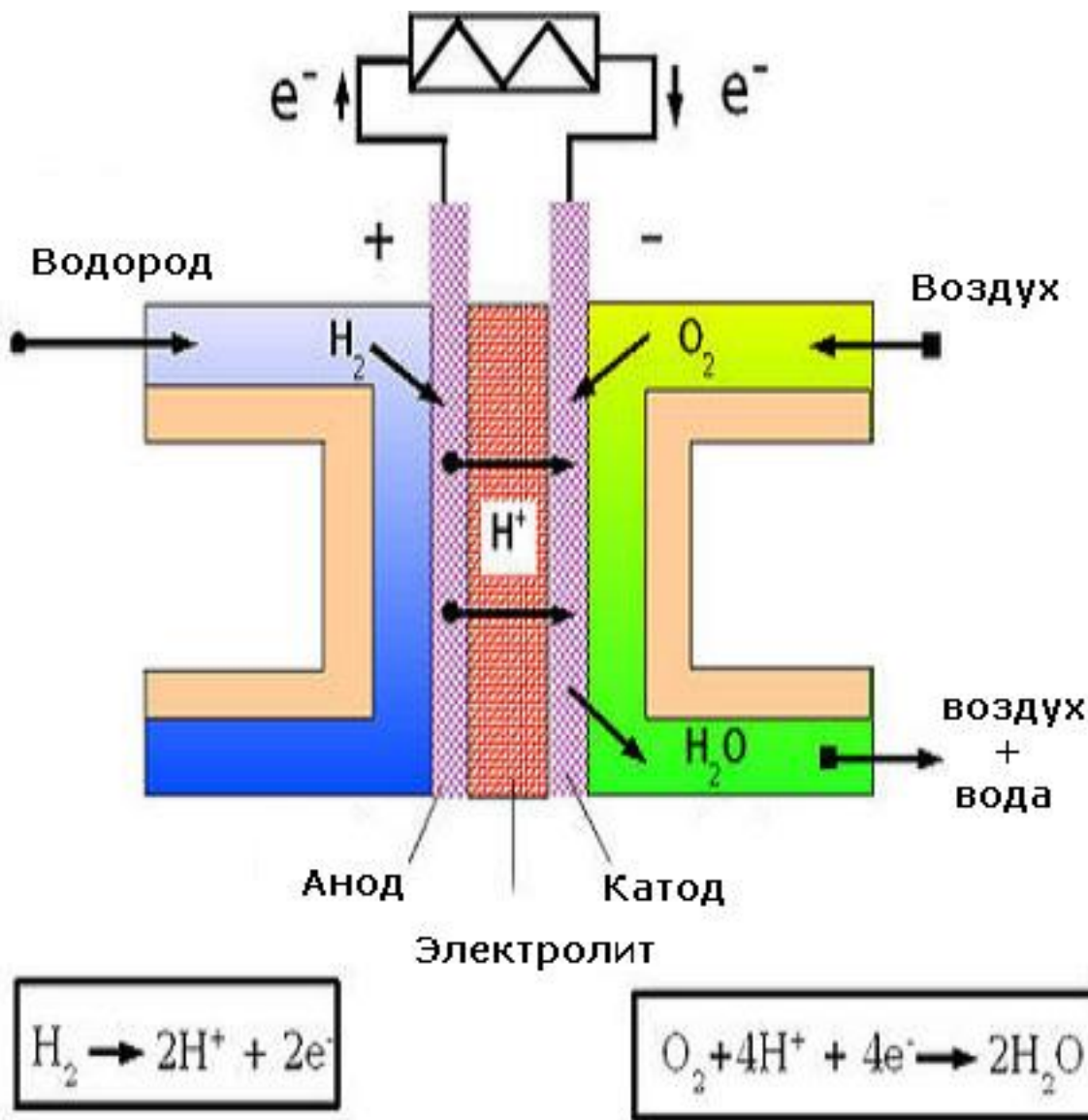


Удельная теплота: $-\Delta H = 143$ кДж/г H_2

Полезная работа: $-\Delta G = 118$ кДж/г H_2

при комнатной температуре

Твердополимерный ТЭ

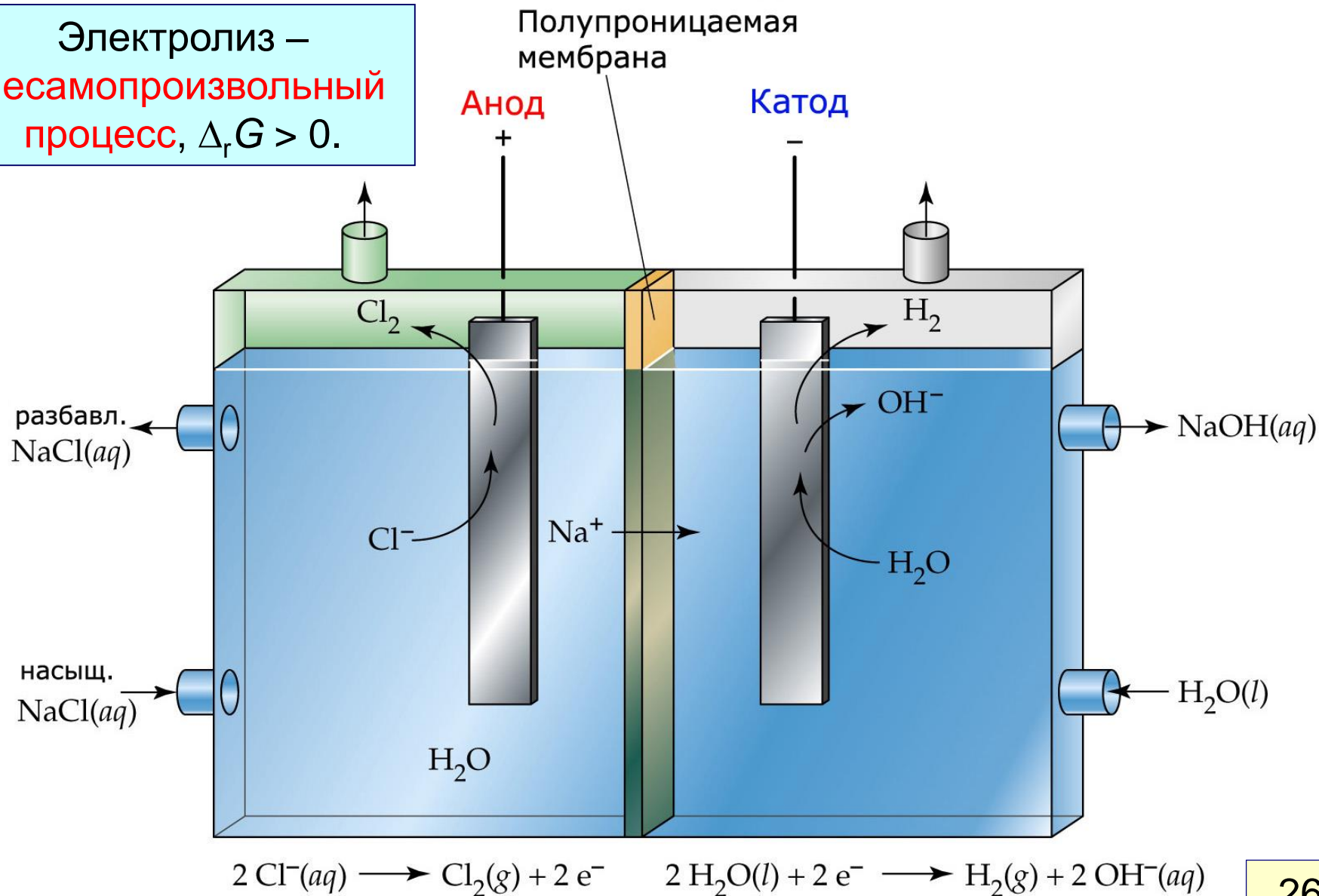


Химические реакции в ТЭ протекают на пористых электродах (аноде и катоде), активированных платиновыми металлами.

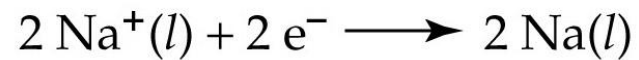
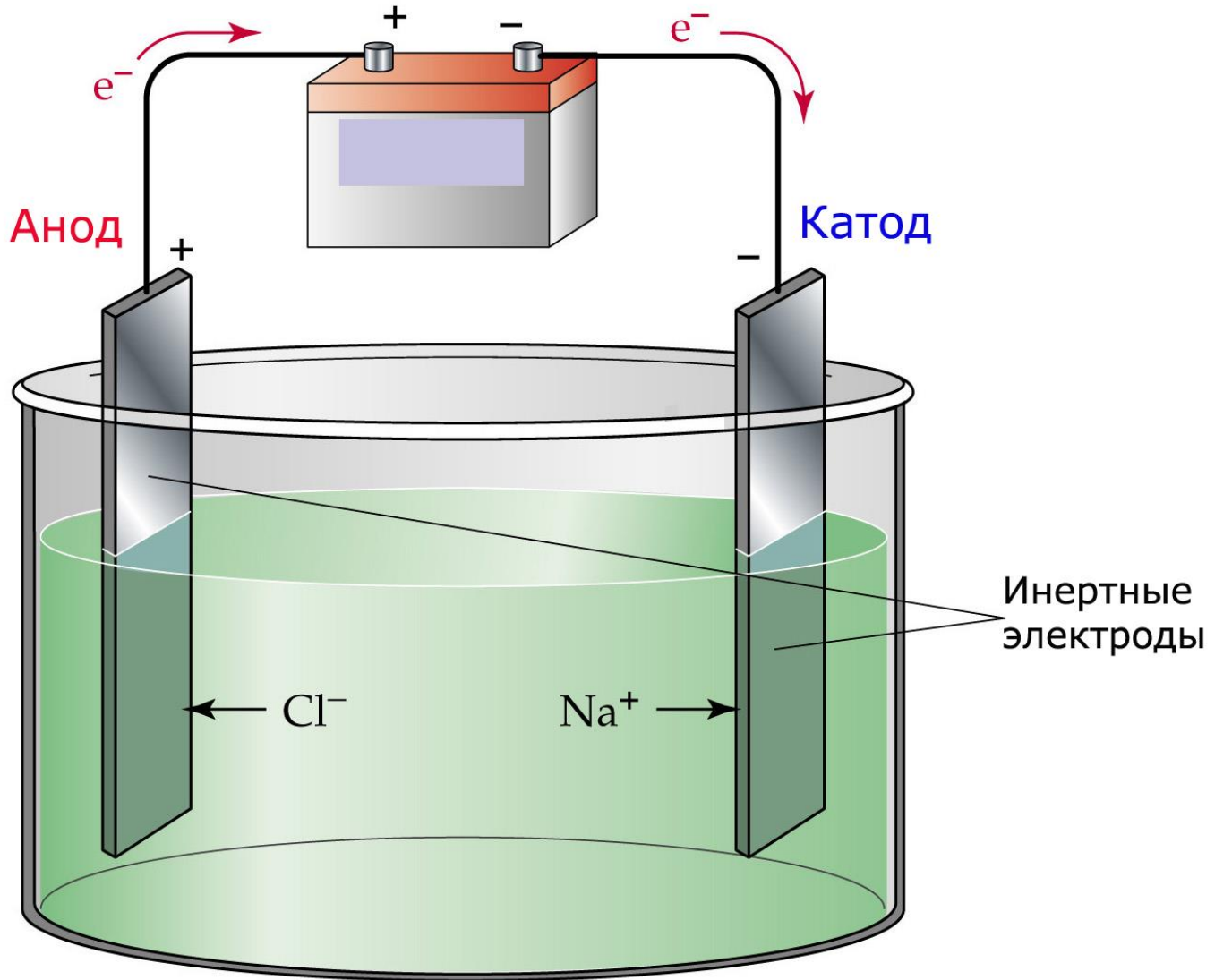
На аноде катализатор ускоряет превращение молекулярного водорода в ионы водорода (H^+) и электроны. Ионы H^+ проходят через мембрану на катод, где при участии катализатора реагируют с кислородом и превращаются в воду. Свободные электроны поступают во внешнюю цепь.

Электролиз раствора NaCl

Электролиз –
несамопроизвольный
процесс, $\Delta_r G > 0$.



Электролиз расплава NaCl



Примеры вопросов для экзамена

1. Составьте уравнение реакции по схеме:
$$\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Назовите окислитель и восстановитель.
2. Назовите восстановитель, сопряженный окислителю:
а) Cl_2 , б) H^+ , в) Cu^{2+} , г) MnO_4^- .
3. Составьте уравнения полуреакций, протекающих в гальваническом элементе с заданной схемой.
4. Рассчитайте потенциал медного электрода в 0.1 М растворе CuSO_4 .
5. По диаграмме Латимера определите потенциал восстановления MnO_2 до Mn в кислой среде.
6. Составьте уравнения полуреакций, протекающих в метано-кислородном ТЭ с кислотным электролитом.

Коротко о главном

1. В окислительно-восстановительных реакциях происходит **перенос электронов** от восстановителя к окислителю. У восстановителя степень окисления увеличивается, а у окислителя — уменьшается. Многие ОВР можно рассматривать как перенос атомов О от окислителя к восстановителю и/или перенос атомов Н от восстановителя к окислителю.
2. Окислитель и продукт его восстановления образуют **сопряженную пару «ОКИСЛИТЕЛЬ-ВОССТАНОВИТЕЛЬ»**. Чем сильнее окислитель, тем слабее сопряженный ему восстановитель, и наоборот.
3. Полуреакции восстановления окислителей характеризуются **окислительно-восстановительными потенциалами**. Сильные окислители характеризуются большими положительными потенциалами. Потенциал полуреакции зависит от концентраций участвующих в полуреакции частиц.
4. ОВР — основа работы **химических источников тока**: гальванических элементов, аккумуляторов и топливных элементов. В химических источниках тока окисление и восстановление разделены в пространстве.
5. **Электролиз** — ОВР, протекающая под действием постоянного тока. С помощью электрического тока осуществляют те химические реакции, которые самопроизвольно протекать не могут.

Основные понятия

- Окислитель, восстановитель (сопряженные)
- Полуреакции окисления и восстановления
- Электронный (электронно-ионный) баланс
- Кислородный баланс
- Электродный (редокс-) потенциал, ЭДС
- Стандартный водородный электрод
- Диаграмма Латимера
- Химические источники тока: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы
- Катод, анод
- Электролиз

Основные формулы



Уравнение Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}}$$

Электродвижущая сила цепи: $E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$

Связь ЭДС с термодинамическими свойствами:

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

Литература

1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. – Главы 4, 26.
2. Кузьменко, Еремин, Попков. Начала химии. – Гл. 8.
3. Глинка. Общая химия. – Глава 9.
4. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. – § 13.
5. Еремин. Теоретическая и математическая химия. – Глава 3, § 6.
6. Шрайвер, Эткинс. Неорганическая химия, т. 1. – Гл. 6.