

# Лекция 7

## Окислительно- восстановительные реакции

# План лекции

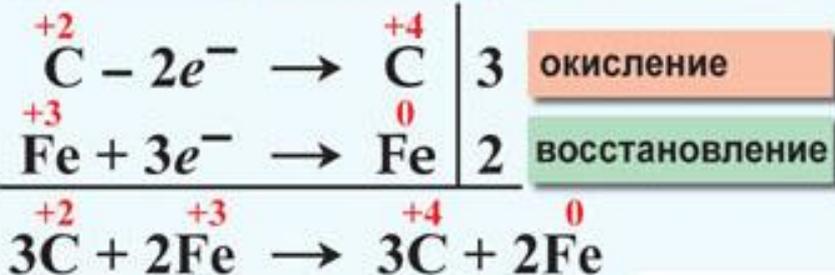
1. Понятия окисления и восстановления.
2. Типичные восстановители и окислители.
3. Метод электронно-ионного баланса.
4. Окислительно-восстановительные потенциалы.
5. Диаграммы Латимера.
6. Уравнение Нернста.
7. Связь ЭДС с термодинамическими свойствами.
8. Химические источники тока.
9. Электролиз.

# Окислительно-восстановительные реакции



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

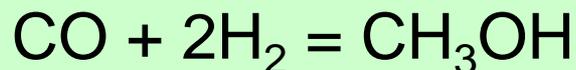
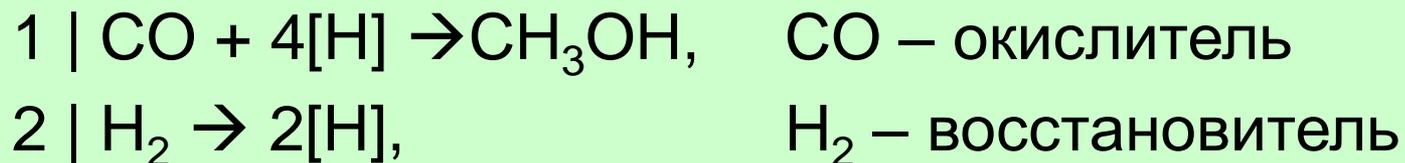
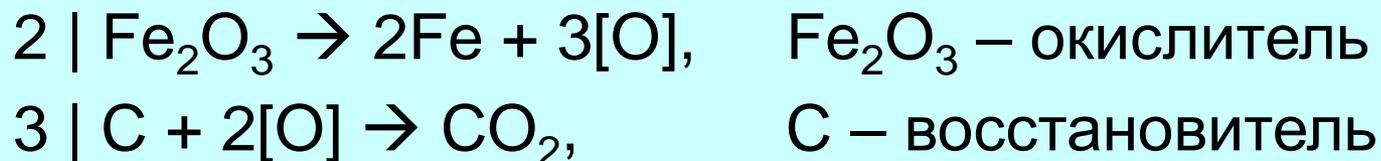
1. Принимает электроны
2. Понижает степень окисления
3. Восстанавливается



Окислитель	Полуреакция восстановления
Hal <sub>2</sub>	Hal <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Hal <sup>-</sup>
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → SO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → NO + 2H <sub>2</sub> O
KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O

# Окислитель и восстановитель

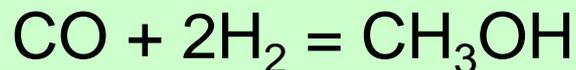
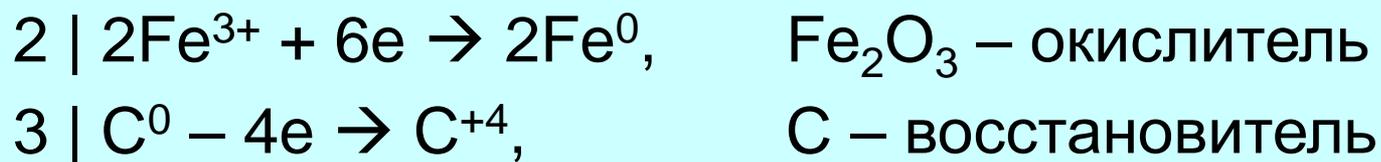
Окислитель отдает O и/или принимает H,  
восстановитель принимает O и/или отдает H



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

# Окислитель и восстановитель

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



# Важнейшие окислители

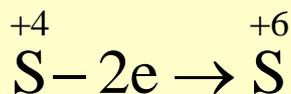
- Кислород  $O_2$
- Озон  $O_3$
- Галогены  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
- Пероксиды  $H_2O_2$ ,  $KO_2$
- Азотная кислота  $HNO_3$
- Серная кислота(конц.)  $H_2SO_4$
- Хлорная кислота  $HClO_4$
- Царская водка: смесь  $HNO_{3(конц.)}$  и  $HCl_{(конц.)}$  в соотношении 1:3 об.
- Оксид марганца (IV)  $MnO_2$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

# Важнейшие восстановители

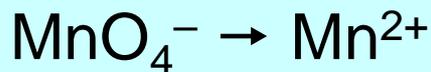
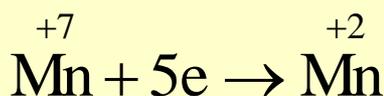
- Углерод: C
- Оксид углерода (II): CO
- Водород: H<sub>2</sub>
- Водород в момент выделения, [H]: Zn + HCl, Al + NaOH
- Активные металлы: Na, Ca, Al
- Сероводород и растворимые сульфиды: H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S
- Гидриды металлов: NaH, CaH<sub>2</sub>, Li[AlH<sub>4</sub>]
- Соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления: HI, PH<sub>3</sub>.
- Аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов

# Составление уравнений ОВР

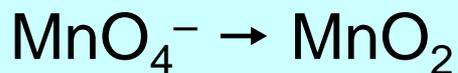
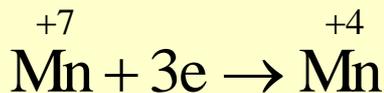
Реакция окисления сульфита натрия перманганатом калия в водном растворе:



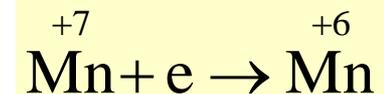
$\text{SO}_3^{2-}$   
ВОССТАНОВИТЕЛЬ



в кислой  
среде



в нейтральной  
среде



в щелочной  
среде

$\text{MnO}_4^-$   
ОКИСЛИТЕЛЬ

Кислая среда:



# Подбор коэффициентов: Метод электронно-ионного баланса

Уравниваем **кислород** в полуреакциях, используя ионы  $\text{H}^+$  и воду:

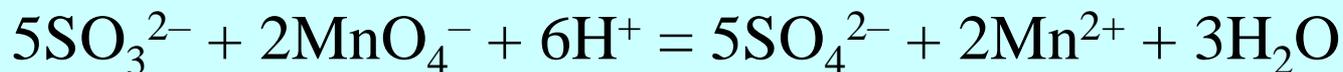
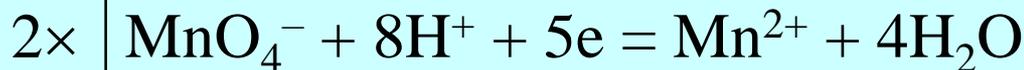


**Избыточные** атомы кислорода окислителя связываются **в воду**



**Недостающие** атомы кислорода восстановителя берутся **из воды**

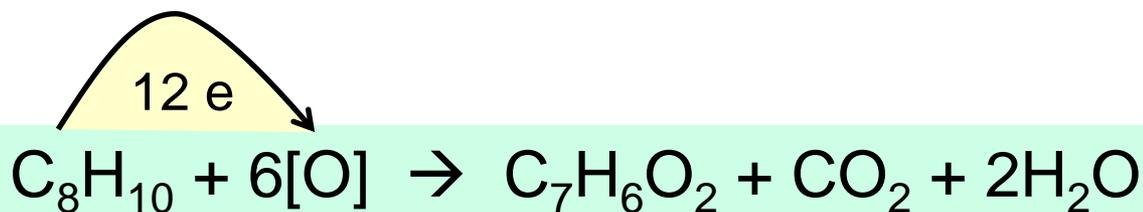
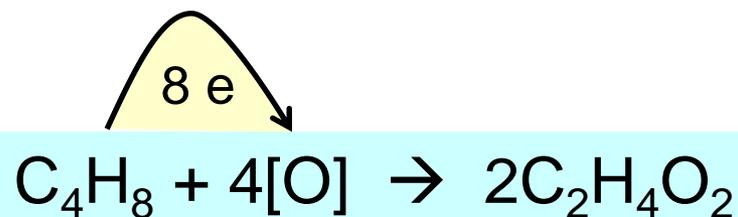
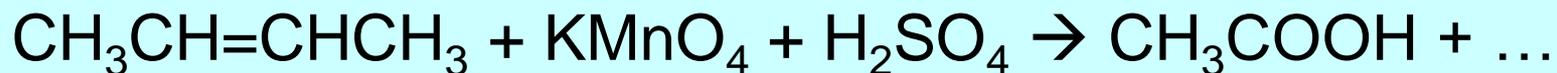
Уравниваем **заряды**, добавляя или отнимая нужное число электронов:



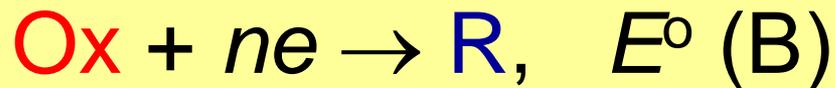
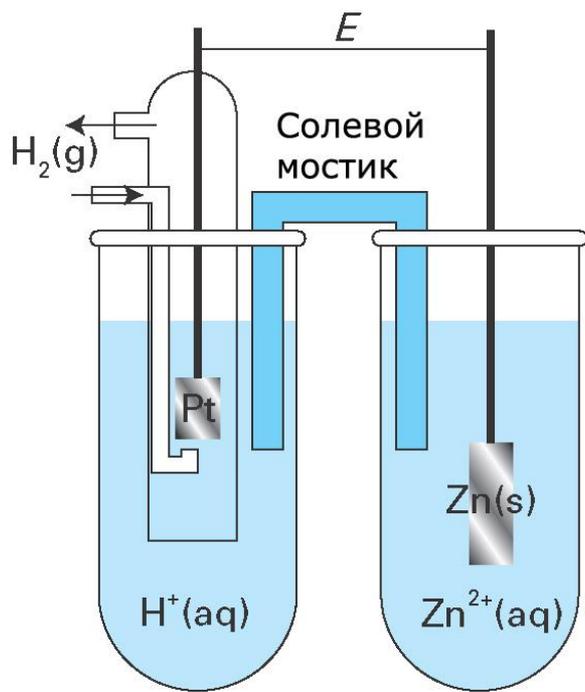
Окончательно  
в молекулярном виде



## Кислородный баланс (для органических реакций)



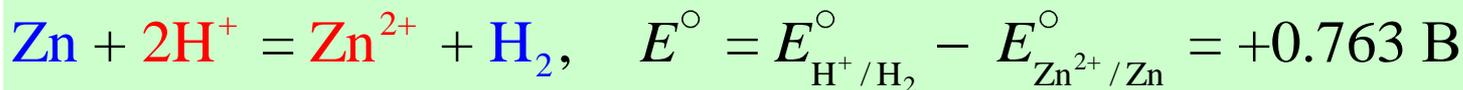
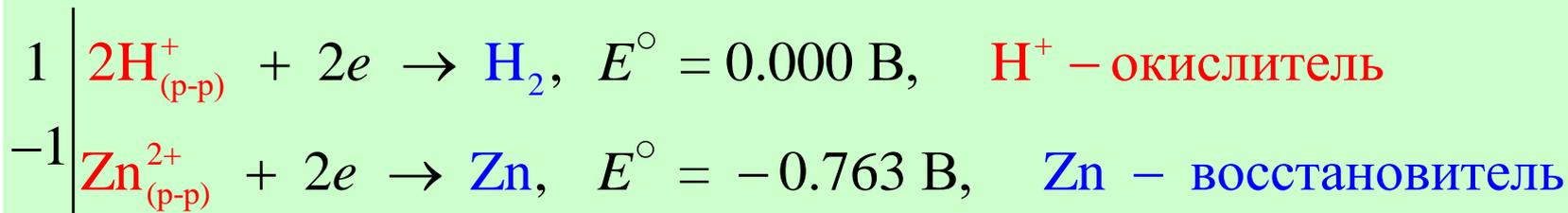
# Сопряженные пары «ОКИСЛИТЕЛЬ-ВОССТАНОВИТЕЛЬ»



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

Количественная характеристика – **стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^\circ$  (В)**

Чем больше  $E^\circ$ , тем сильнее **Ox** как **окислитель** и слабее **R** как **восстановитель**



# Полуреакция восстановления

$E^{\circ}, \text{В}$

Сила окислителя



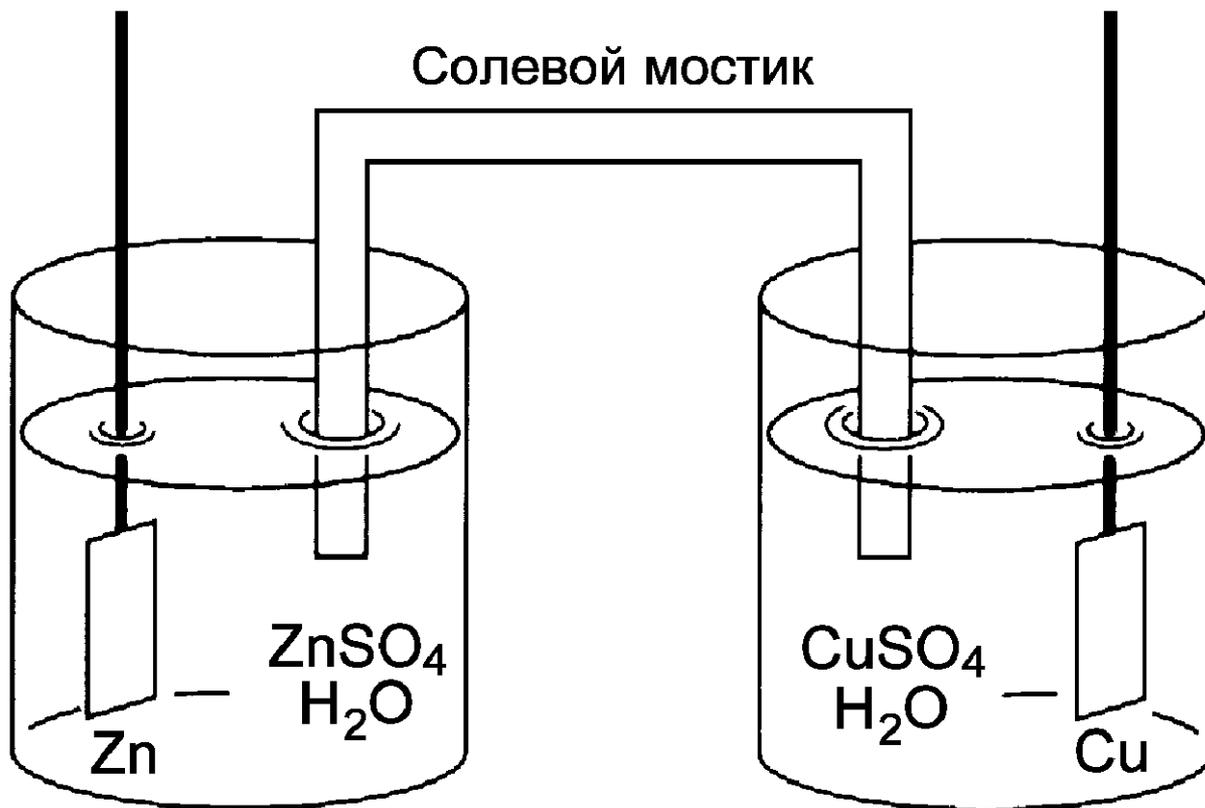
Сила восстановителя



$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	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):

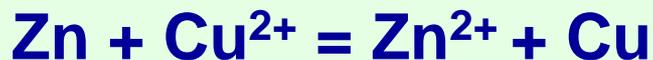


или



*Анод должен находиться слева.*

Электродные процессы, или  
окислительно-восстановительные *полуреакции*:



# Электродвижущая сила (ЭДС)

– разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи.

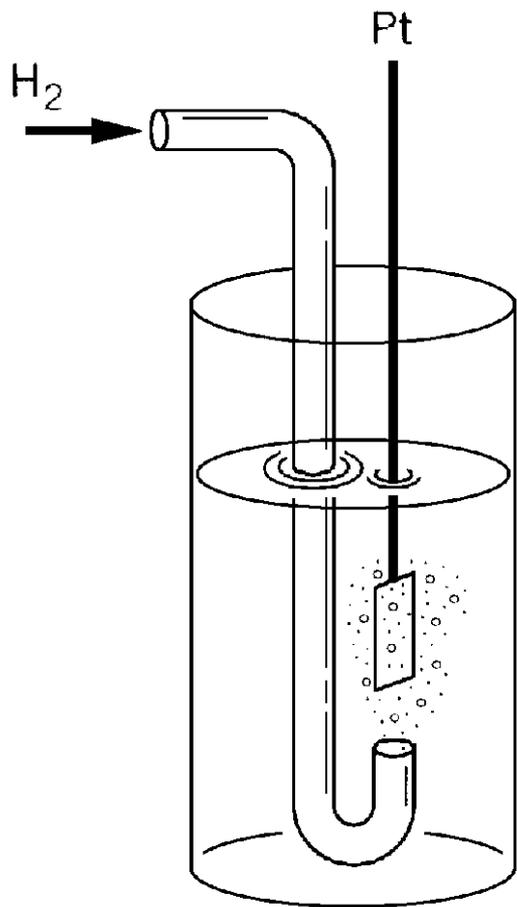
$$E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$$

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

Уменьшение  $\Delta G$  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.

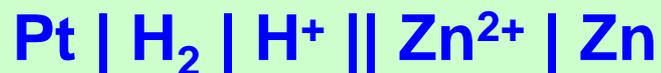
Для водных растворов используют *стандартный водородный электрод*:



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

# 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  $\Delta G^\circ$  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

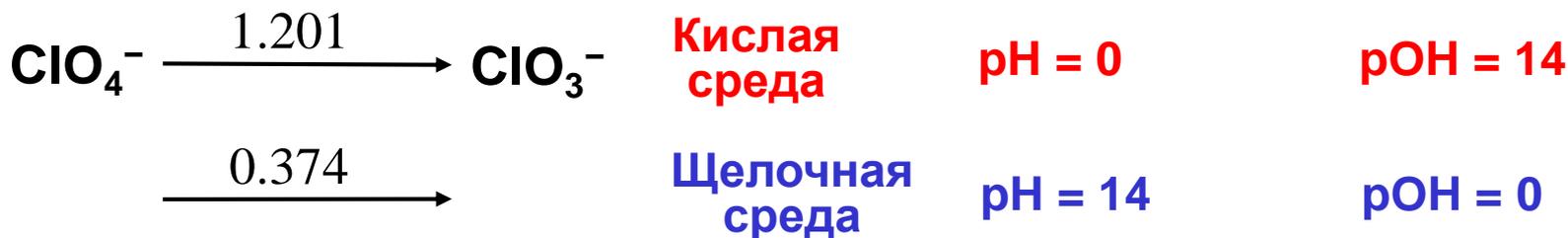
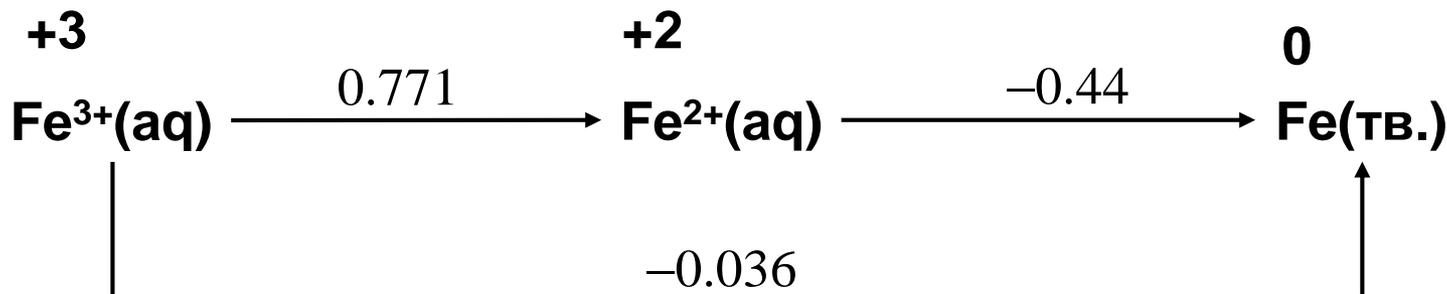
$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1.10}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 1.54 \cdot 10^{37}$$

# 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

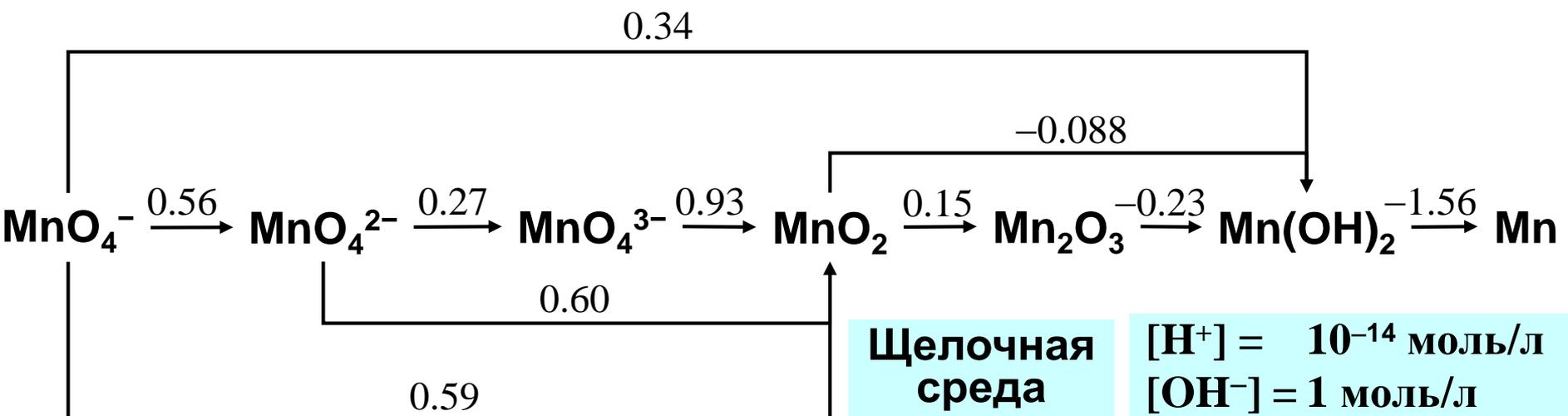
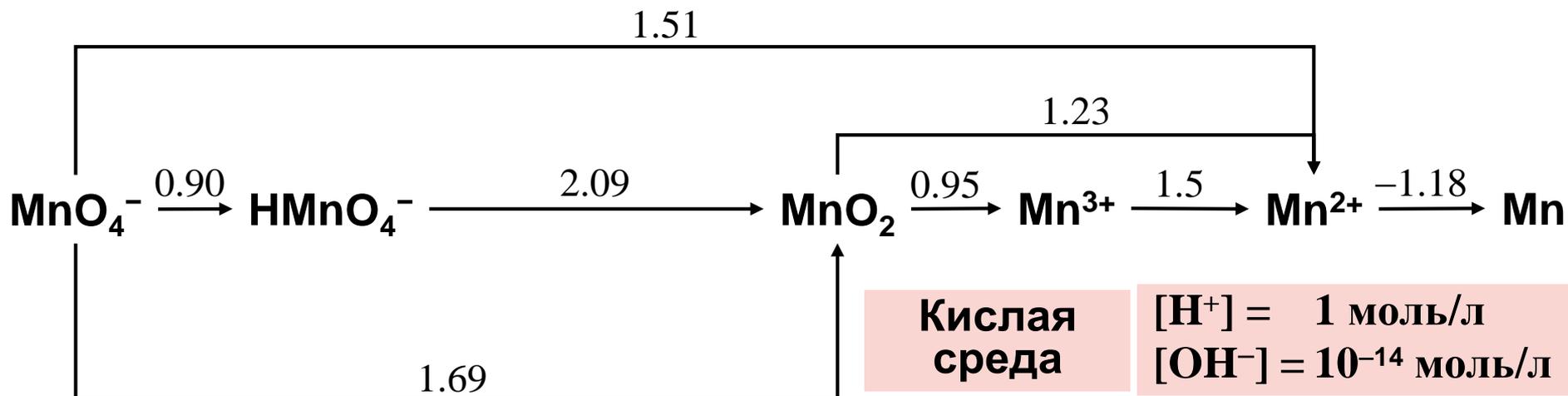
+5

+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.

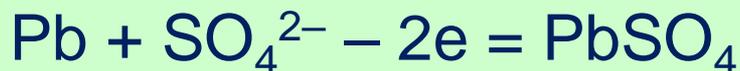
*Аккумуляторы* (вторичные элементы) можно использовать многократно. При пропускании постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора).

# Свинцовый аккумулятор



Электролит – 30 %-ный водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

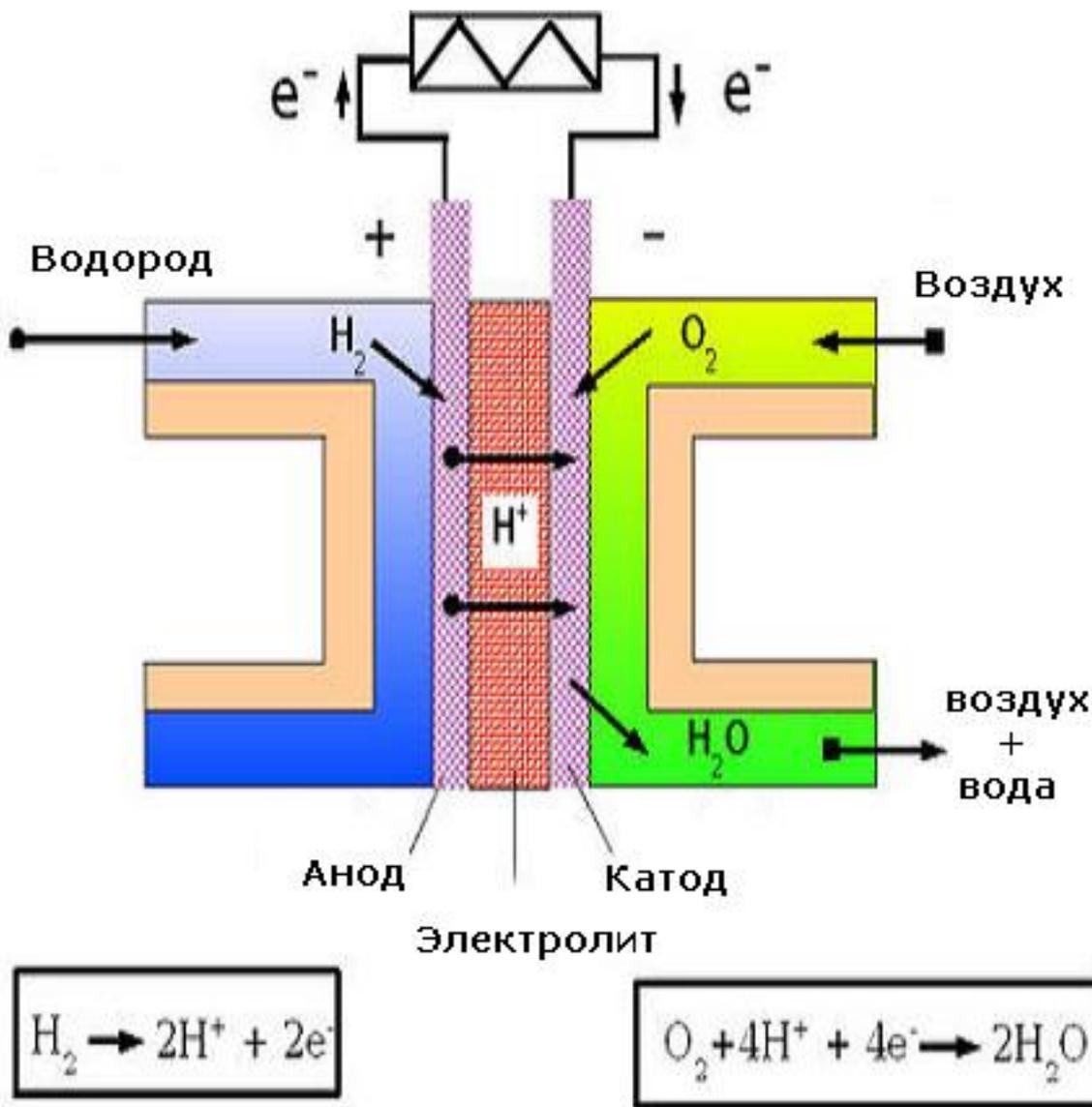


Удельная теплота:  $-\Delta H = 143$  кДж/г  $\text{H}_2$

Полезная работа:  $-\Delta G = 118$  кДж/г  $\text{H}_2$

при комнатной температуре

# Твердополимерный ТЭ

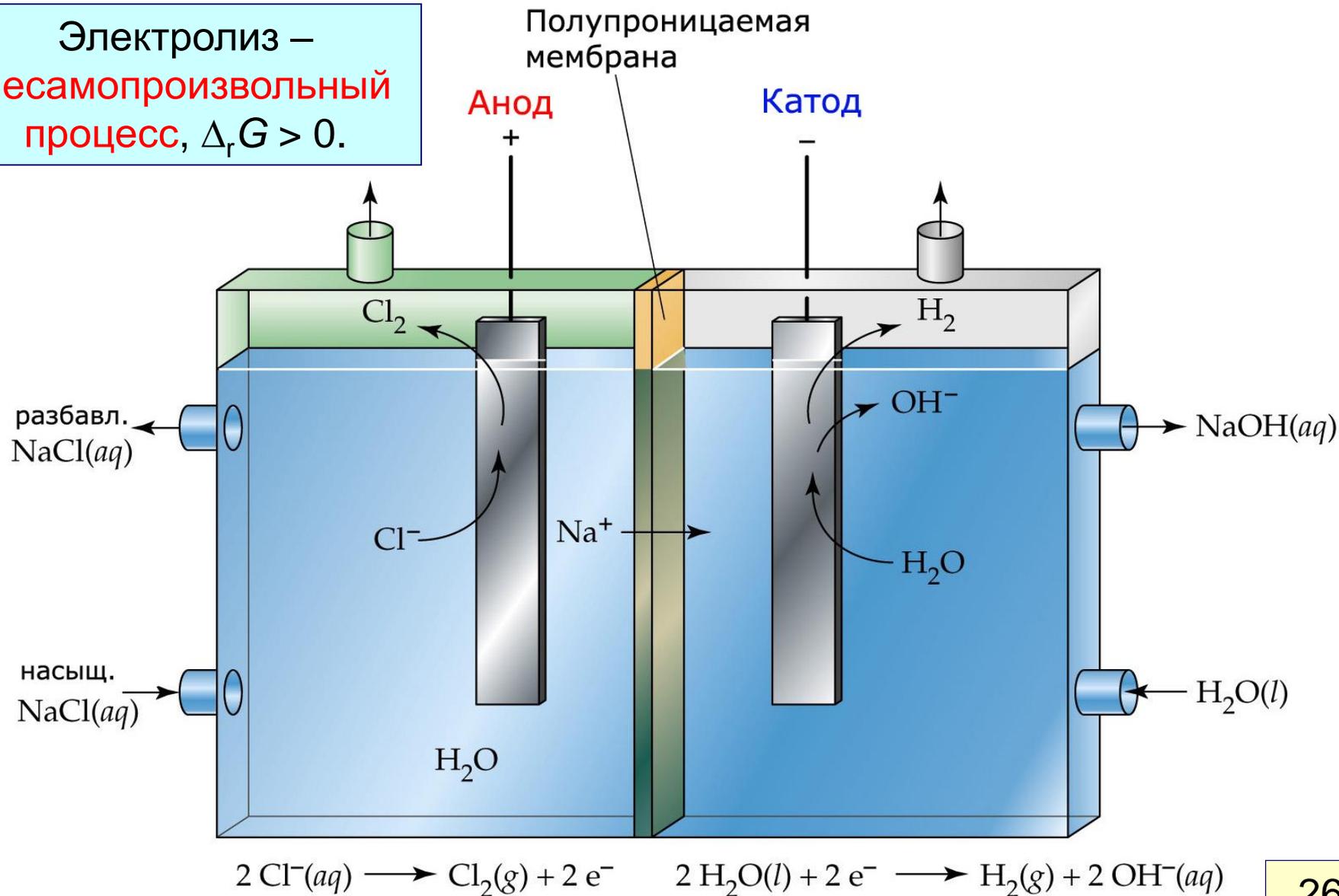


Химические реакции в ТЭ протекают на пористых электродах (аноде и катоде), активированных платиновыми металлами.

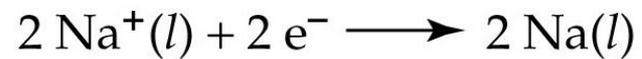
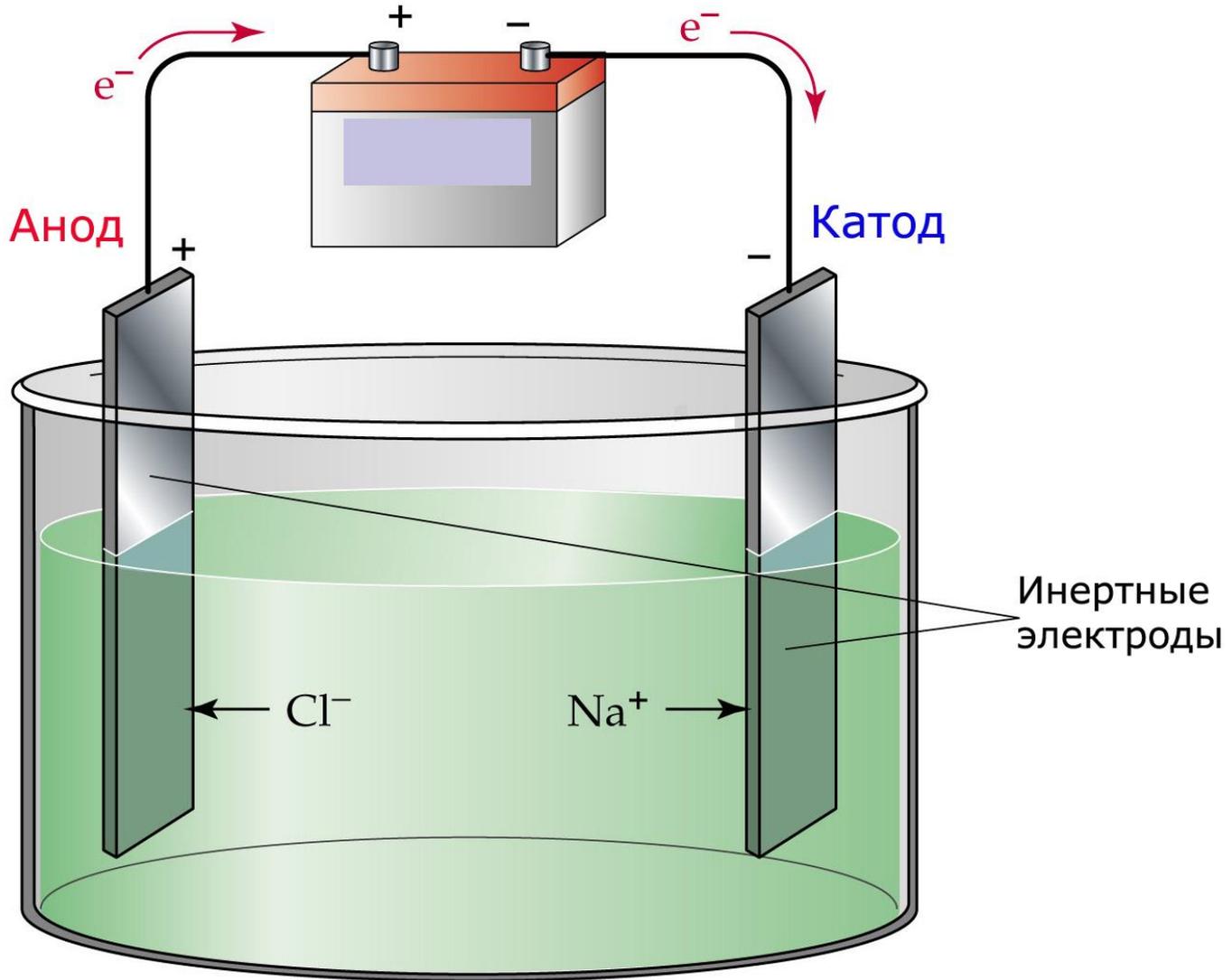
На аноде катализатор ускоряет превращение молекулярного водорода в ионы водорода ( $H^+$ ) и электроны. Ионы  $H^+$  проходят через мембрану на катод, где при участии катализатора реагируют с кислородом и превращаются в воду. Свободные электроны поступают во внешнюю цепь.

# 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)  $\text{Cl}_2$ , б)  $\text{H}^+$ , в)  $\text{Cu}^{2+}$ , г)  $\text{MnO}_4^-$ .
3. Составьте уравнения полуреакций, протекающих в гальваническом элементе с заданной схемой.
4. Рассчитайте потенциал медного электрода в 0.1 М растворе  $\text{CuSO}_4$ .
5. По диаграмме Латимера определите потенциал восстановления  $\text{MnO}_2$  до  $\text{Mn}$  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.