

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

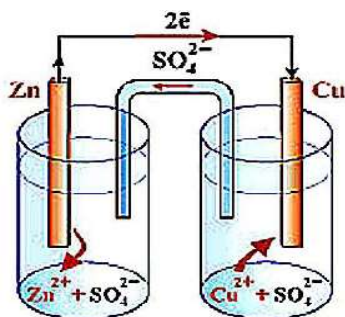
**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**ЛЕКЦИЯ:
ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

Для студентов инженерно-технологического факультета



Гродно 2016

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Р 13

Рецензент: кандидат химических наук, доцент В.И. Кондаков

Апанович, З.В.

Окислительно – восстановительные реакции. Лекция по курсу «Общая химия » для студентов инженерно-технологического факультета / З.В. Апанович. – Гродно : ГГАУ, 2016. – 31 с.

Учебно-методическое пособие включает лекцию по теме «Окислительно – восстановительные реакции» и предназначено для контролируемой самостоятельной работы студентов инженерно-технологического факультета. Использование такого пособия, в котором рассмотрены важнейшие вопросы в доступной и сжатой форме, позволит студентам быстрее и эффективнее изучить материал.

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Рекомендовано учебно-методической комиссией инженерно - технологического факультета УО «ГГАУ» (Протокол №10 от 29.06.2016 г.).

© УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2016

© Апанович З.В., 2016

Содержание:

Стр.

1.Электронная теория окисления-восстановления.....	4
2.Классификация ОВР	8
3.Составление уравнений ОВР	10
4.Влияние среды раствора на протекание ОВР. Эквиваленты окислителя, восстановителя	15
5.Электродный потенциал. Уравнение Нернста.....	17
6.Понятие о гальваническом элементе	20
7.Возможность и направление самопроизвольного протекания ОВР	25
8.Окислительно-восстановительные процессы в живых организмах.....	29

Вопрос 1. Электронная теория окисления-восстановления.

Среди формальных понятий химии важнейшим является понятие степени окисления.

Степень окисления (СО) - условный заряд атома элемента, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

1. Степень окисления кислорода равна: -2.

Исключение: пероксидные соединения, где степень окисления кислорода: -1. $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$.

И во фториде кислорода OF_2 она равна +2.

H_2O^{-2} , $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, O_2^0 , O^{+2}F_2 .

2. Водород имеет степень окисления +1, только в гидридах типа NaH^{-1} его степень окисления равна (-1).

3. Степень окисления щелочных металлов = +1, щелочно-земельных = +2, Al = +3.

4. Степень окисления атомов, входящих в состав простых веществ = 0. N_2 , Cl_2 , Ca^0 , F_2 .

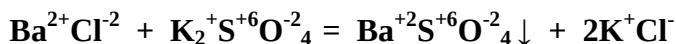
5. В нейтральных молекулах алгебраическая сумма всех степеней окисления равна нулю, а в любом ионе равна заряду иона. $\text{H}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3$, $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{+7}\text{O}^{-2}_4$. Важность окислительного числа заключается в том, что номер группы системы указывает высшую положительную степень окисления, которую могут иметь элементы данной группы в своих соединениях.

Исключение: металлы подгруппы меди, кислород, фтор, бром, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII Б группы.

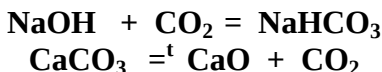
Все многообразие химических реакций, происходящих в природе, промышленности, сельском хозяйстве, биологических процессах можно разделить на 2 группы:

1. Реакции, протекающие без изменения СО атомов, входящих в состав реагирующих веществ. К ним относятся

а) **реакции обмена**, например:



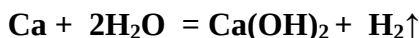
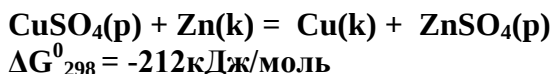
б) некоторые **реакции соединения, разложения**



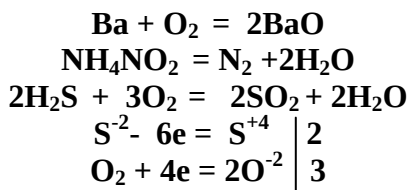
Легко установить, что СО атомов в приведенных выше уравнениях до и после реакции осталась без изменения.

2.Реакции, сопровождающиеся изменением СО атомов реагирующих веществ. К данному типу относятся реакции окисления-восстановления

а) **реакции замещения**



б) некоторые **реакции соединения, разложения**



Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно – восстановительными**. Другими словами это реакции, связанные с передачей электронов от одних атомов к другим.

Окисление – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, степень окисления при этом повышается.



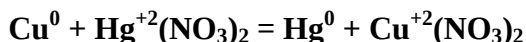
Восстановление – процесс присоединения электронов атомом, молекулой, ионом. Степень окисления при этом понижается.



Восстановители – молекулы или ионы отдающие электроны, сами при этом восстановители окисляются.

Окислители – молекулы или ионы, присоединяющие электроны ,во время реакции окислители восстанавливаются.

Окисление и восстановление протекают одновременно.



Восстановитель	$\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{+2}$	процесс окисления
Окислитель	$\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Hg}^0$	процесс восстановления

Окислители – к ним относятся те простые вещества, элементы которых обладают высокой электроотрицательностью, т.е. неметаллы, например, F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , S и т.д.

Из сложных веществ, роль окислителей играют те вещества, которые содержат атомы неметаллов, имеющие

высокие степени окисления: $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$, $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, HN^{+5}O_3 , $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$.

Окислительные свойства, обуславливает не только атом с высокой степенью окисления, а весь анион. Ионы металлов и (водорода) также являются окислителями: Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} , H^+ , Fe^{3+} , и т.д.

Восстановители — относятся простые вещества, образованные элементами с низкой электроотрицательностью, т.е. все металлы и некоторые неметаллы (H_2 , B, C). Наиболее активный восстановитель — франций. Из сложных веществ относятся те, которые содержат атомы с низкими степенями окисления: $\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2$, $\text{Cr}_2^{+3}(\text{SO}_4)_3$, KCl^{-1} , H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 , $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут выполнять как функции окислителей, так и восстановителей, т.е. обладают **окислительно — восстановительной двойственностью**. Например: ряд соединений азота с различными степенями окисления:

N^{-3}H_3 - всегда восстановитель

$\text{N}_2^{-2}\text{H}_4$, $\text{N}^{-1}\text{H}_2\text{OH}$, N_2^0 , N_2^{+1}O , N^{+2}O , $\text{N}_2^{+3}\text{O}_3$, N^{+4}O_2 — обладают окислительно–восстановительной двойственностью

$\text{N}_2^{+5}\text{O}_5$ - всегда окислитель

Азот в степени окисления -3 — может быть только восстановителем, т.е. может только повышать степень окисления.

Азот в степени окисления +5 всегда окислитель, повысить степень окисления не может, может только понизить.

Об окислительно–восстановительных свойствах элементов и соединений можно судить, руководствуясь периодической системой Д. И. Менделеева. Растворы кислот более сильные окислители, чем растворы их солей, причем окислительная активность кислот тем значительнее, чем

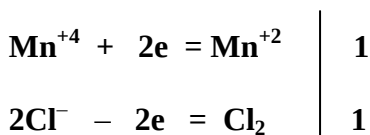
выше их концентрация. Так $\text{KNO}_{3(\text{p})}$ почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), $\text{HNO}_{3\text{разб.}}$ является слабым окислителем, а $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$ – один из наиболее энергичных окислителей.

Вопрос 2. Классификация ОВР.

В зависимости от того между какими атомами и в каких веществах происходит переход электронов все окислительно-восстановительные процессы можно разделить на 4 типа:

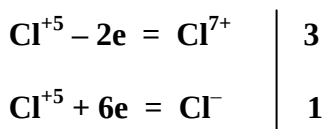
- 1) Межмолекулярные
- 2) Дисмутационные (диспропорционирования)
- 3) Внутримолекулярные
- 4) Компропорционирования

1. Межмолекулярные реакции окислительного восстановления – это реакции, в ходе которых переход электронов происходит между частицами различных веществ. В выше рассматриваемых реакциях окислитель и восстановитель находятся в разных веществах



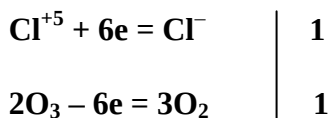
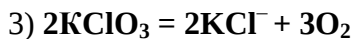
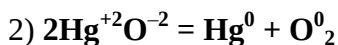
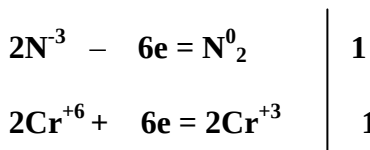
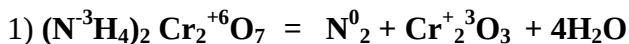
2. Диспропорционирования – когда атомы или ионы одного и того же элемента, содержащиеся в одной молекуле, являются и окислителем и восстановителем.



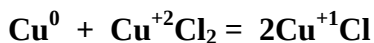


Диспропорционировать могут вещества, один из элементов которых находится в промежуточной степени окисления, т.к. степень окисления одной части атомов понижается за счет другой части таких же атомов, степень окисления которых повышается.

3.Внутримолекулярные – когда окислитель и восстановитель одно и тоже вещество, но изменяют степень окисления в нем атомы различных элементов.



4.Компропорционирования – реакции, в которых участвуют два вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления



Вопрос 3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

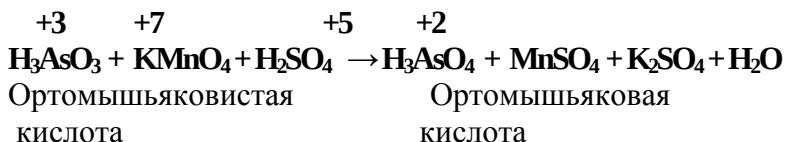
Применяются два вида составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:

- 1) Метод электронного баланса.
- 2) Метод полуреакций.

По методу электронного баланса сравнивают степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, причем число электронов отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем.

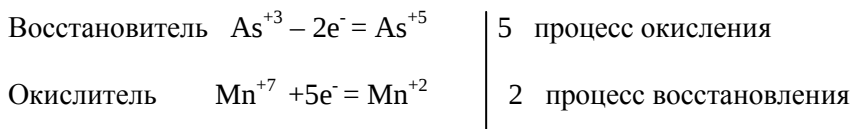
Метод полуреакций применяется для реакций между газообразными, твердыми или жидкими веществами, протекающих без электролитической диссоциации.

Например: 1) *Метод электронного баланса*

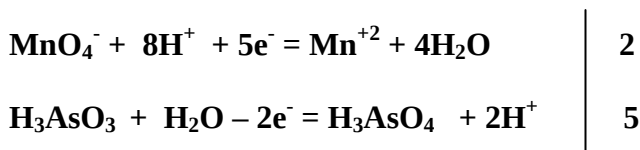


Из схемы реакции видно, что степень окисления атома мышьяка до реакции +3, после +5, степень окисления марганца изменилась от +7 до +2.

Отражаем это изменение степени окисления в электронных уравнениях.



или методом полуреакций.



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем. Найдя наименьшее общее кратное, определяем, что молекул восстановителя должно быть 5, а молекул окислителя 2, т.е. находим соответствующие коэффициенты в уравнении.

Уравнение будет иметь вид:

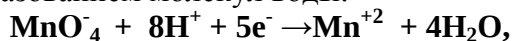


При составлении уравнений окислительно-восстановительной реакции соблюдают последовательность в исходных веществах, записывают сначала восстановитель, затем окислитель и среду, а в продуктах реакции – продукт окисления восстановителя, продукт восстановления окислителя и побочные продукты.

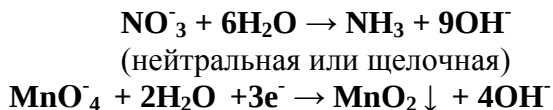
2) Метод полуреакций

Правила составления уравнений ионно-электронным методом.

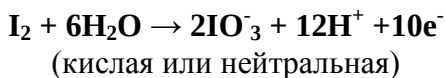
1) Если исходные соединения или ионы содержат **больше атомов кислорода**, чем продукты реакции, то в **кислых растворах** избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды:



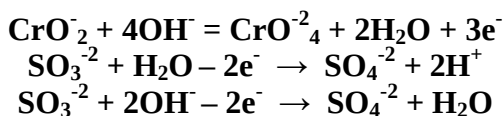
а в **нейтральных и щелочных** – молекулами воды с образованием гидроксид ионов.



2) Если исходные соединения содержат **меньше атомов кислорода**, чем продукты реакции, то недостаток кислорода восполняется **в кислой и нейтральной** средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода

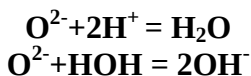


а **в щелочной среде** – за счет гидроксид-ионов, с образованием молекул воды.

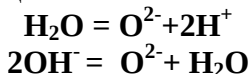


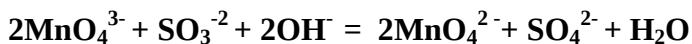
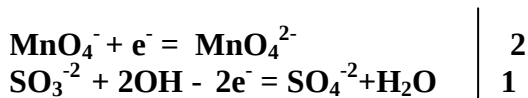
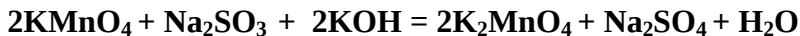
Это же правило, но в более короткой формулировке:

1) если исходные вещества полуреакции содержат больше кислорода, чем продукты реакции, то в кислых растворах освобождающийся кислород связывается в воду, а в нейтральных и в щелочных в гидроксид ион (OH^-)



2) если исходные вещества содержат меньше атомов кислорода, чем образующие, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул воды, а в щелочных за счет гидроксид - ионов.





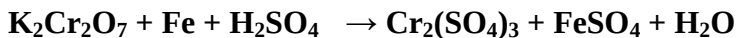
Метод полуреакций (электронно–ионный метод) применяют для реакций, протекающих в растворах.

Электронно-ионные уравнения точнее отражают истинные изменения веществ в процессе окислительно-восстановительной реакции и облегчают составление уравнений этих процессов в ионно-молекулярной формуле.

Ионно - электронный метод (метод полуреакций) – основан на составлении отдельных ионных уравнений полуреакций – процессов окисления и восстановления – с последующим их суммированием в общее ионное уравнение.

Главные этапы:

1) записывается общая молекулярная схема

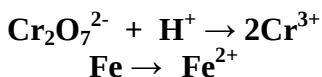


2) составляется ионная схема реакции. При этом сильные электролиты представлены в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы – в молекулярном виде. В схеме определяется частица, определяется характер среды (H^+ , H_2O или OH^-)

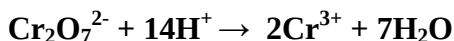


3) Составляются уравнения 2-х полуреакций.

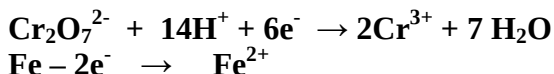
а) уравнивается число всех атомов, кроме водорода и кислорода



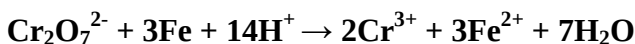
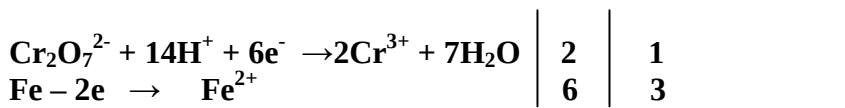
б) уравнивается кислород с использованием молекул H_2O или связывания его в H_2O



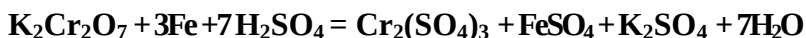
в) уравниваются заряды с помощью прибавления электронов



4) уравнивается общее число участвующих электронов путем подбора дополнительных множителей по правилу наименьшего кратного и суммируются уравнения обеих полуреакций.



5) записываются уравнения в молекулярной форме, с добавлением ионов, не участвующих в процессе окисления-восстановления.



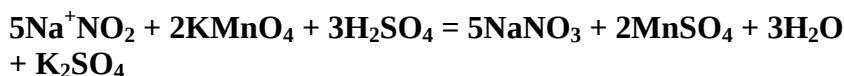
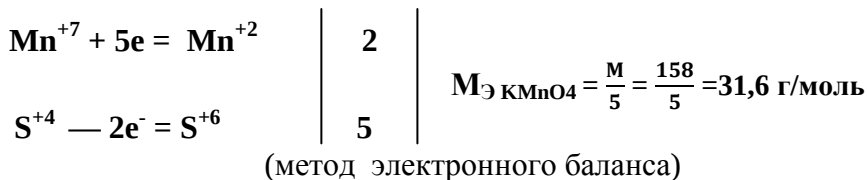
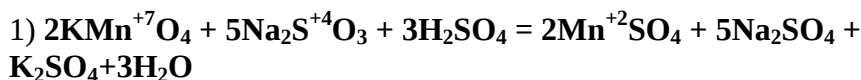
Достоинства метода: видна роль среды, учитывается реальное состояние частиц в реакции, но применим лишь для реакций в растворах.

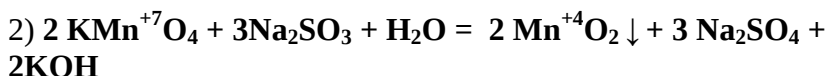
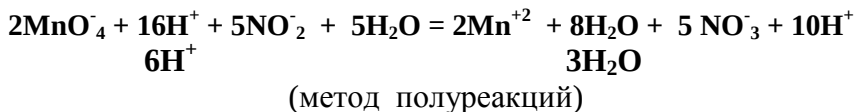
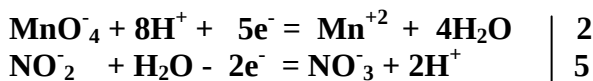
Вопрос 4. Влияние среды раствора на протекание ОВР. Эквиваленты окислителя, восстановителя.

На характер протекания окислительно – восстановительной реакции между одними и теми же веществами влияет среда. Так, например MnO_4^- восстанавливается до

MnO_4^- Фиолетовый	H^+	Mn^{+2} бесцветный раствор
	H_2O	$\text{MnO}_2 \downarrow$ бурый осадок
	OH^-	MnO_4^{2-} раствор зеленого цвета

Для создания кислой среды используют серную кислоту. Для создания щелочной среды – растворы гидроксидов калия или натрия.





Эквивалент окислителя и эквивалент восстановителя – это часть моля, которая отвечает соответственно одному присоединенному или отданному каждой молекулой электрону в данной реакции.

Для определения эквивалента (молярной массы эквивалента) окислителя надо молекулярную массу его разделить на число электронов, присоединенных одной молекулой, а эквивалента восстановителя - молекулярную массу разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

Эквивалент – безразмерная величина, а молярная масса эквивалента выражается в г/моль

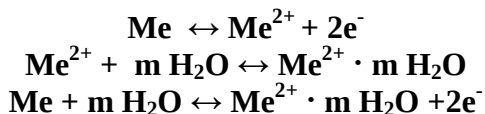
$$\mathfrak{E} = \frac{M}{n}$$

Эквивалент одного и того же окислителя в различных реакциях будет различным, он зависит от реакции, от числа присоединенных электронов.

Вопрос 5. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.

Если пластину любого металла погрузить в воду или раствор электролита, содержащий ионы этого металла, то небольшая часть металла перейдет в раствор, в форме положительно заряженных ионов, а сама пластина, концентрируя на себе избыток свободных электронов, приобретает отрицательный заряд.

Такому переходу содействует связывание ионов металла с молекулами воды (растворителя). В итоге устанавливается равновесие



Положительно заряженные ионы Me^{+2} , перешедшие в раствор, концентрируются у поверхности пластины, приобретающей отрицательный заряд, в результате возникает двойной электрический слой (ДЭС), обуславливающий резкий скачок электрического потенциала на границе металл - раствор электролита. Эту разность электрических потенциалов или скачок потенциала на границе металл-раствор электролита называют **электродным потенциалом**.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации, точнее активности ионов металла в растворе и температуры.

Математически эта зависимость выражается уравнением В.Г.Нернста (1888г.).

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + R \cdot \frac{T}{n} \cdot F \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

а в случае разбавленных растворов полностью диссоциирующих солей данного металла

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + R \cdot \frac{T}{n} \cdot F \cdot \ln [Me^{n+}],$$

где E_{Me}^0 - стандартный электродный потенциал

R - универсальная газовая постоянная

F - постоянная Фарадея

n - заряд иона металла

$a_{Me^{n+}}$, $[Me^{n+}]$ - активность или концентрация ионов металла (моль/л)

После перехода от натурального логарифма к десятичному и подстановки значений

$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

$T = 298,15 \text{ К}$

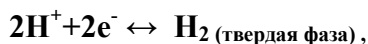
$F = 96500 \text{ Кл}$, точнее 96487 Кл

уравнение примет вид

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg [Me^{n+}]$$

Стандартные электродные потенциалы

Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения используют водородный электрод. Он изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор H_2SO_4 с $a_{\text{H}^+}=1$, что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л, через раствор при 25°C под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород, который поглощается платиной. Т.е. поверхность платинового электрода насыщена водородом, в результате в системе устанавливается равновесие



которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе.

Электродный потенциал называется стандартным водородным потенциалом $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, а его значение принято равным нулю.

Сочетая электрод исследуемой окислительно-восстановительной системы со стандартным водородным электродом определяют потенциал E данной системы.

Потенциалы, измеренные при температуре равной 25°C , $P=101,325\text{кПа}$ и концентрации ионов 1 моль/л **называются стандартными электродными потенциалами E^0 или окислительно–восстановительным или редокс–потенциалами.** В таблице расположены в порядке их возрастания, что соответствует падению восстановительной и росту окислительной активности.

Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом. (Получают ряд стандартных электродных потенциалов металлов в водных растворах).

1) чем меньше электродный потенциал металла E^0 , тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов (в ряду стандартных электродных потенциалов).

2) металлы, имеющие отрицательные значения электродных потенциалов, стоящие левее водорода, способны его вытеснять из разбавленных растворов кислот.

3) каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

4) с ростом потенциала полуреакций окислительная форма/ восстановительная форма (сверху вниз) в ряду стандартных электродных потенциалов уменьшаются восстановительные свойства восстановленной формы и увеличиваются окислительные свойства окисленной формы.

Вопрос 6. Понятие о гальваническом элементе.

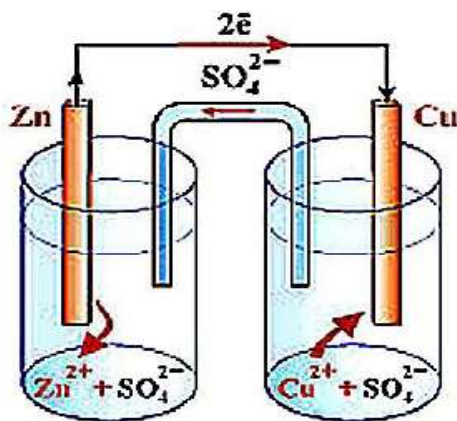
Гальванический элемент – это устройство, в котором на основе ОВР получают электрический ток. Наиболее простой медно-цинковый или элемент Даниэля-Якоби. Ячейка, для измерения электродных потенциалов – гальванический элемент – устройство в котором химическая энергия ОВР преобразуется в электрический ток.

Процесс окисления (отдача электронов) на аноде (отрицательный полюс), процесс восстановления (присоединения) электронов – на катоде (положительный полюс).

Причина возникновения электрического тока – разность электродных потенциалов. (э.д.с.)

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} > 0$$

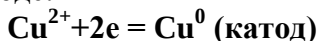
То $E_{\text{к}} > E_{\text{а}}$ т.е. катод – электрод с более высоким электродным потенциалом.



Пластины цинка и меди опущены в раствор солей (сульфатов цинка и сульфата меди (II)). На электроде из цинка происходит окисление атомов цинка в ионы (растворение):



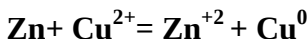
Электроны поступают во внешнюю цепь. На медном электроде – восстановление ионов Cu^{2+} в атомы, которые осаждаются на электроде:



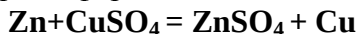
Электрод на котором протекает процесс окисления – анод, восстановление – катод.

Суммарное уравнение





или в молекулярной форме



Цинковый электрод — источник электронов — отрицательный, медный — положительный. В результате возникновения разности потенциалов протекает электрический ток.

ЭДС гальванического элемента можно вычислить по разности стандартных электродных потенциалов. Т.к. ЭДС должно быть > 0 , поэтому надо из потенциала электрода имеющего большую алгебраическую величину, вычитать электрод- алгебраическая величина которого меньше.

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

В таблице стандартных электродных потенциалов

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$$

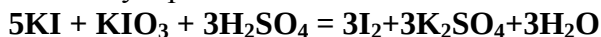
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$$

$$\text{Тогда ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$$

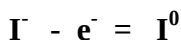
Электроны будут переходить от металла с более отрицательным потенциалом к металлу с более положительным. Для количественной оценки направленности процессов пользуются значениями $G_{\text{обр}}^0$ реагентов и продуктов реакции.

В гальванических элементах материал электродов изменяется т.к. идут на электродах ОВР. Но могут быть построены гальванические элементы электроды которых не меняются, а служат лишь переносчиками электронов.

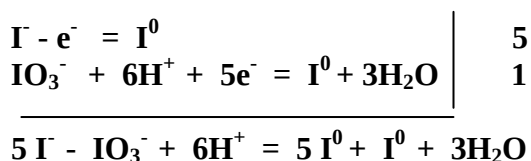
Обычно, рассматривая какую – либо ОВ систему, ее расчленяют на 2 полупары:



1) восстановительную полупару, включающую ион (атом) восстановитель, вместе со своей окисленной формой например для реакции



2) окислительную полупару, включающую он (атом) – окислитель, вместе со своей восстановленной формой для той же реакции



Часто вместо полупар рассматривают две полуреакции, в которые включают не только атомы, изменяющие свою степень окисления, но и взаимодействующие с ними ионы H^+ и OH^- среды.

Любая полупара, играющая в одной ОВР роль окислителя, может выступать в другой реакции в роли восстановителя.

Для решения вопроса, может ли данная полупара при взаимодействии с другой полупарой выступать в качестве окислителей и восстановителей используют таблицу стандартных (нормальных) окислительных потенциалов при 25°C .

Чем выше значение потенциала E^0 , тем выше у данной полупары окислительная способность ее окислительной формы. При работе гальванического элемента электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, а с более низким – в качестве восстановителя.

Окислительная форма полупары, имеющая более высокое значение E^0 , может принимать электроны от восстановительной формы с меньшим значением E^0 . После

переходов электронов окисленная форма первой полупары (высшая степень окисления) превращается в восстановленную форму и наоборот.

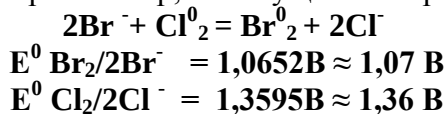
Окислительно-восстановительные полупары чаще располагают в порядке убывания соответствующих им значений стандартного окислительного потенциала. При этом вещество расположенное в левой колонке выше, может служить окислителем для вещества расположенного в правой колонке ниже.

Например: MnO_4^- в кислой среде $E^0 = 1,51\text{В}$, могут служить окислителями для хлорид ионов Cl^- ($E^0 = 1,3595\text{В}$) превращая их в Cl_2 и образуя сами ионы Mn^{2+} .

Лучшие окислители расположены в левой нижней части таблицы, а лучшие восстановители – в правой верхней.

Разность между стандартными окислительными потенциалами окислительной и восстановительной полупар называют электродвижущей силой реакции (ЭДС). Чем выше ЭДС ОВР, тем более отрицательно ΔG^0_{298} , а потому и движущая сила. Если ЭДС, вычисленная путем вычитания из окислительного потенциала E_1^0 , полупары, используемой в данной реакции в качестве окислительной, потенциала E_2^0 полупары, используемой в качестве восстановителя. ЭДС – электродвижущая сила реакции в стандартных условиях равна разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя будет положительно ($\text{ЭДС} > 0$), то такая реакция осуществима; если $\text{ЭДС} < 0$, то возможной будет обратная реакция, для которой ЭДС будет иметь то же самое абсолютное значение, но с обратным знаком.

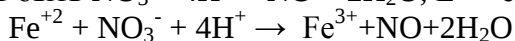
Пример: можно ли окислить Br^- до элементарного брома, используя элементарный хлор, т.е. осуществить реакцию



$\text{ЭДС} = \Delta E = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}} = 1,3695 - 1,0652 = 0,29\text{В} > 0$,
значит реакция осуществима.

Пример: подобрать окислитель для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{В}$, нужно искать окислитель в левой колонке таблицы окислительно-восстановительных потенциалов, окислительный потенциал которого $> 0,771\text{В}$.

Это может быть $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0,968\text{В}$.



$\text{ЭДС} = 0,96 - 0,771 = 0,19\text{В} > 0$.

Вопрос 7. Возможность и направление протекания ОВР.

Для установления возможности самопроизвольного протекания в стандартных условиях ОВР помимо расчета ЭДС, можно воспользоваться нахождением ΔG^0_{298} для этой реакции. Отрицательное значение ΔG^0_{298} как и положительное значение ЭДС, свидетельствует о том, что в стандартных условиях при 298К эта реакция может протекать самопроизвольно, без подвода энергии извне.

При обратимом осуществлении ОВР в условиях $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ изменение энергии Гиббса будет равно электрической работе Аэл., совершаемой системой.

$$\Delta G^0 = - \text{Аэл.}$$

Потенциал ОВ пары вычисляют по уравнению Нериста, которое можно представить в виде

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}}$$

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}};$$

$$\frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{прод}}} = \frac{1}{K}$$

В состоянии равновесия активности реагентов и продуктов приобретут равные значения и ЭДС станет равной нулю, а выражение под знаком логарифма $\frac{1}{K}$, тогда $\ln \frac{1}{K} = \ln 1 - \ln K$; $\ln 1 = 0$

$$0 = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{K}$$

$$\Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K$$

$$\text{или } +n \cdot F \cdot \Delta E^0 = RT \cdot \ln K$$

$$- n \cdot F \cdot \Delta E^0 = \Delta G$$

В соответствии со II законом термодинамики самопроизвольно протекают только процессы, имеющие $\Delta G < 0$, то реакция ОВР идет слева направо, только если ЭДС > 0 .

$$\Delta G_p = - RT \cdot \ln K = - nF \cdot \Delta E^0$$

$$\ln K = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{RT}$$

Если взаимодействует сильный окислитель с сильным восстановителем, то происходит односторонний процесс. Он практически протекает до конца, т.к. его продуктами обычно является соединения со слабо выраженными окислительно-восстановительными свойствами. При малом отличии окислительно-восстановительной активности исходных веществ и продуктов реакции процесс является двусторонним. Для количественной оценки направленности процессов пользуются значениями G^0 реагентов и продуктов реакции, а для частного случая ОВР, протекающих в разбавленных водных растворах при $t=25^0\text{C}$, 101кПа можно пользоваться значениями нормальных электродных потенциалов.

Сопоставляя электродные потенциалы соответствующих систем,, можно заранее определять направление в котором будет протекать ОВР.

Стандартная э.д.с. E^0 гальванического элемента связана со стандартной энергией Гиббса ΔG^0 протекающей в элементе реакции соотношением.

$$\Delta G^0 = - nF \cdot \Delta E^0$$

С другой стороны ΔG^0 связана с константой равновесия К реакции уравнением.

$$n \cdot F \cdot \Delta E^0 = 2,3 \cdot RT \cdot \lg K$$

$$\lg K = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{2,3 RT}$$

$$\lg K = \frac{n \cdot \Delta E^0}{0,059}$$

Эту работу можно предоставить как количество переменного в ходе этого процесса электричества nF (n – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в элементарном акте реакции, F – постоянная Фарадея), умноженное на разность потенциалов E между электродами соответствующего гальванического элемента.

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E$$

Для ОВР при $T = 298$

$$\Delta G^0 = - n \cdot F \cdot \Delta E^0$$

При условиях, отличающихся от стандартных, для системы

Ox + ne ↔ Red электродный потенциал определяется уравнением Нернста.

$$E_{\text{ox/Red}} = E^0_{\text{ox/Red}} - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C(\text{Red})}{C(\text{Ox})}$$

$E_{\text{ox/Red}}$ и $E^0_{\text{ox/Red}}$ — электродный и стандартный потенциалы системы.

n – число электронов, участвующих в процессе.

$C(\text{Red})$ и C_{ox} молярные концентрации восстановленной и окисленной форм.

$$E_{\text{ox/Red}} = E^0_{\text{ox/Red}} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C(\text{Red})}{C(\text{Ox})}$$

$$\text{или } E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

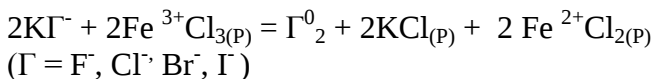
Например:

для системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot \lg (C_{\text{Mn}^{2+}}/C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{(\text{H}^+)}^8)$$

Пример:

Выбрать галогенид калия в качестве восстановителя для FeCl_3



По таблице: $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В}$

$$E^0_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = +2,86\text{В}$$

$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}$$

$$E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,07\text{В}$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54\text{В} < 0,77\text{В}$$

Вычислим э.д.с. с участием галогенидов для KI .

$\Delta E_{298}^0 = E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23\text{В} > 0$. Только иодид калия будет восстанавливать FeCl_3 , т.к. $\Delta E_{298}^0 > 0$.

Вопрос 8. Окислительно – восстановительные процессы в живых организмах.

Окислительно – восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. На их долю по оценкам ряда авторов приходится около 80% всех химических превращений, происходящих как в живой, так и в не живой природе. Эти реакции имеют исключительно большое значение в теории и практике.

Окислительно – восстановительные процессы в живом организме играют важную роль. С ним связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, брожение, фотосинтез в зеленых частях растений и нервная деятельность человека и животных. Они основа жизни на земле.

Сжигание топлива в топках паровых котлов и двигателях внутреннего сгорания, электролитическое осаждение металлов, процессы, происходящие в гальванических элементах и аккумуляторах, включают реакции окисления-восстановления.

Получение элементарных веществ, например: железа, хрома, марганца, никеля, кобальта, меди, серебра, серы, хлора, иода и т.д. и ценных химических продуктов, например, аммиака, щелочей, сернистого газа, азотной, серной и других кислот, основано на окислительно-восстановительных реакциях.

На процессах ОВ в аналитической химии основаны методы объемного анализа, перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, и другие, играющие важную роль при контроле производственных процессов и выполнении исследований.

ОВР играют важную роль в процессах почвообразования. Нормальный рост и развитие растений возможны только при определенном окислительно-восстановительном состоянии почвы, от окислительно-восстановительных условий в почве зависит подвижность, а следовательно доступность растениями таких элементов, как железо, марганец, азот и др.

Учебное издание

Апанович Зинаида Васильевна

Окислительно-восстановительные реакции

Методические указания

Ст. корректор Ж.И. Бородина
Компьютерная верстка: З.В. Апанович

Подписано в печать 15.10.2007
Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура. Таймс.
Печать. Riso. Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 9,14
Тираж 200 экз. Заказ №

Учреждение образования
«Гродненский государственный аграрный университет»
Л.И. № 02330/0133326 от 29. 06. 2004.
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела
Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный
университет»
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28