

Окислительно- восстановительные реакции

Электроотрицательность

- 1. Важнейшие химические реакции в зоне гипергенеза имеют окислительно-восстановительный характер (сопровождаются потерей или приобретением электронов).
- 2. Чем меньше электроотрицательность, тем легче атом отдает электроны – следовательно является тем более сильным восстановителем.
- 3. Чем больше электроотрицательность, тем сильнее окислительная способность элементов.

Восстановители

- 1. Металлы – сильные восстановители.
- 2. Важными восстановителями при геологических процессах являются:
 - а) двухвалентное железо;
 - б) двухвалентная (отрицательная) сера;
 - в) многие органические соединения;
 - г) двухвалентный марганец;
 - д) трехвалентные хром и ванадий

Окислители

- 1. Неметаллы – сильные окислители.
- 2. Важнейший окислитель – свободный кислород атмосферы и гидросферы.
- 3. Меньшее значение имеют элементы и ионы, способные принимать электроны.
- 4. Это трехвалентное железо; четырехвалентный марганец; шестивалентные сера, хром, селен, молибден; пятивалентные азот, ванадий, мышьяк.

- В зависимости от степени ионизации один и тот же элемент может быть и окислителем и восстановителем.
- Трехвалентное железо местами действует как окислитель, а двухвалентное как восстановитель.
- Четырехвалентный марганец – окислитель, двухвалентный марганец - восстановитель

- Окислительно-восстановительные реакции идут с выделением или поглощением энергии.
- При окислении двухвалентного железа и марганца выделяется значительное количества тепла:
- $4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 131,8 \text{ кал.}$
- $2\text{MnO} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 + 58 \text{ кал.}$
- В термодинамических условиях зоны выветривания эти реакции энергетически выгодны, чем и объясняется легкая окисляемость на земной поверхности соединений двухвалентного железа и марганца.

Изобарный потенциал

- Окислительно-восстановительные реакции могут быть охарактеризованы величиной изобарного потенциала ΔZ .
- Производимая реакцией работа равна ее изобарному потенциалу с обратным знаком ($A = -\Delta Z$).
- Совершаемая в гальваническом элементе работа равна произведению электродвижущей силы на количество прошедшего электричества.

Нулевой потенциал

- Потенциал перехода одной грамм-молекулы газообразного водорода в ионную форму при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении в 1 атм считается нулевым: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.
- Тогда, зная электродвижущую силу гальванических элементов с водородным электродом, можно рассчитать потенциал другого электрода из любого химического элемента.
- Это будут относительные потенциалы, измеряемые в вольтах и обозначаемые символами E_h .

Относительные потенциалы для условий сильно кислой среды

- $\text{Na} = \text{Na}^+ + e - 2,71$ $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e + 0,153$
- $\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2e - 2,87$ $\text{U}^{4+} = \text{UO}_2^{2+} + 2e + 0,334$
- $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e - 1,67$ $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e + 0,337$
- $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e - 0,763$ $\text{V}^{3+} = \text{V}^{4+} + e + 0,40$
- $\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e - 0,74$ $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e + 0,521$
- $\text{Ga} = \text{Ga}^{3+} + 3e - 0,53$ $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2e + 0,535$
- $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e - 0,44$ $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e + 0,771$
- $\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e - 0,403$ $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e + 0,799$