

Лекция 8

Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы.

Рассматриваемые вопросы:

1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях.
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
3. Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность.
4. Методы составления окислительно-восстановительных реакций.
5. Окислительные свойства MnO_4^- . Влияние кислотности среды.
6. Восстановительные свойства Cl^- , Br^- , I^- .
7. Окислительно-восстановительная двойственность на примере H_2O_2 и KNO_2 .
8. ОВР в электрохимических процессах.
9. Гальванический элемент Даниэля-Якоби. Принцип работы.
10. Двойной электрический слой. Разность потенциалов.
11. Стандартный водородный электрод.
12. Стандартный электродный потенциал.

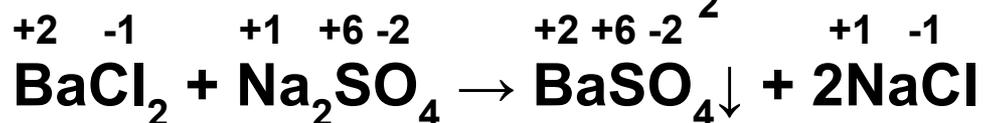
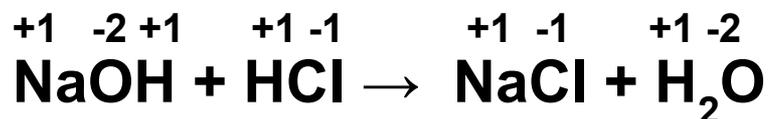
Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

Химические реакции

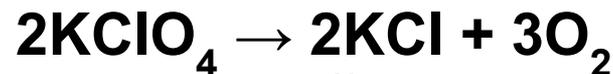
Без изменения

С изменением

степеней окисления атомов



0



Реакции, происходящие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными**.

Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

Степень окисления — это условный заряд атома, вычисленный из предположения о том, что соединение состоит не из атомов, а из ионов.

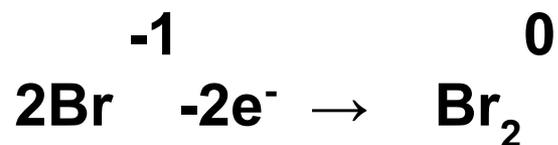
(показывает, сколько электронов атом либо принял [отрицательная], либо отдал [положительная])

Ничего общего не имеет с реальным зарядом атома в соединении!

Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

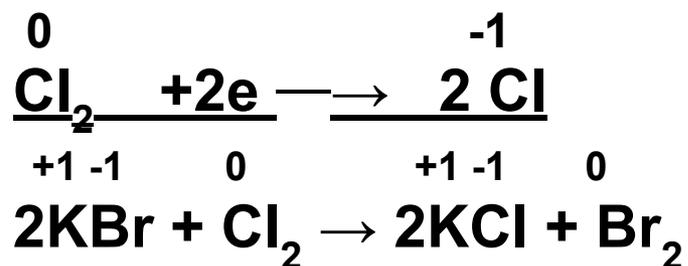
Окисление — процесс **отдачи** электронов.

Отдает восстановитель — **восстанавливает**, **окисляется**.



Восстановление — **прием** электронов.

Принимает окислитель — **окисляет**, **восстанавливается**.



Процессы окисления и восстановления взаимосвязаны.
Количество отданных e^- должно быть равно количеству принятых.

Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

Правила определения степеней окисления в соединениях:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны 0.
2. Водород с неметаллами +1, с металлами (-1).
3. Щелочные металлы всегда +1, металлы II группы всегда +2 (ртуть проявляет и +1).
4. Алюминий всегда +3.
5. Фтор всегда (-1).
6. Остальные галогены также (-1), кроме соединений с фтором и кислородом (с ними проявляют положительные степени).
7. Кислород в большинстве соединений (-2), кроме пероксидов (H_2O_2), надпероксидов (KO_2) и соединения OF_2 .
8. Сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна 0, в ионе — заряду иона.

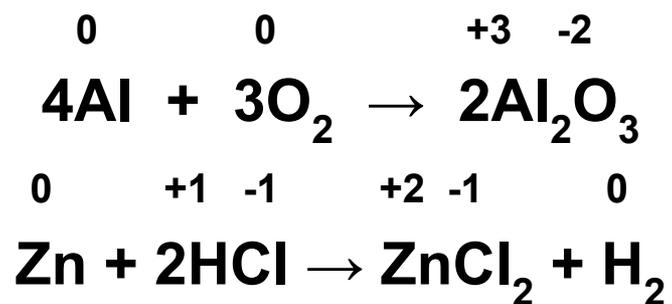
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

- межмолекулярные**
- внутримолекулярные**
- конпропорционирования**
- диспропорционирования**

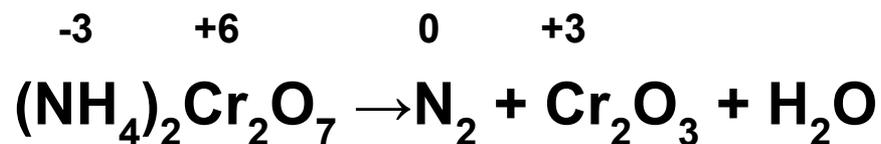
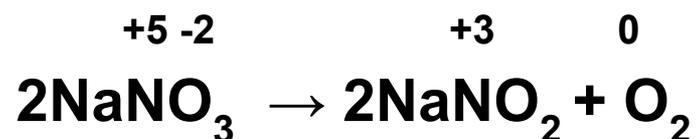
Классификация окислительно-восстановительных реакций

В межмолекулярных и окислитель, и восстановитель находятся в разных веществах:



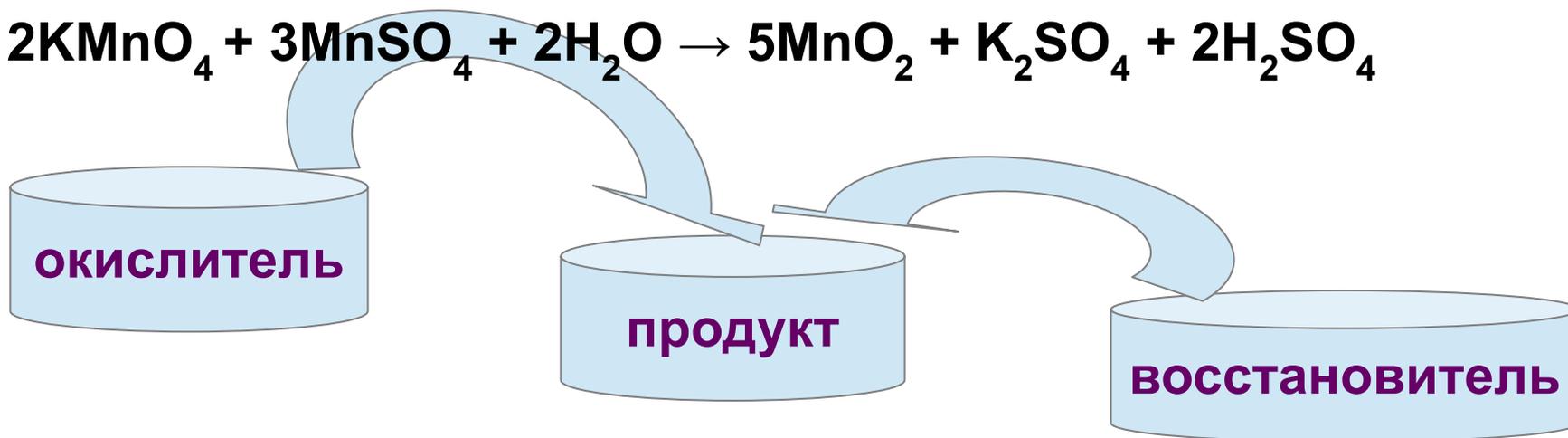
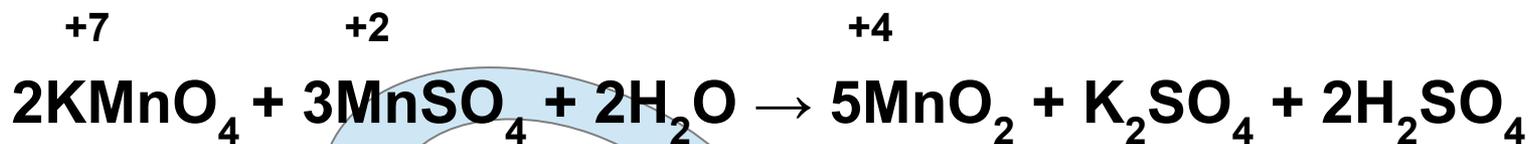
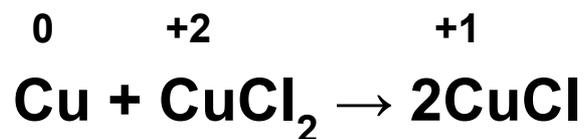
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Во внутримолекулярных и окислитель, и восстановитель находятся в одном веществе, но в разных атомах:



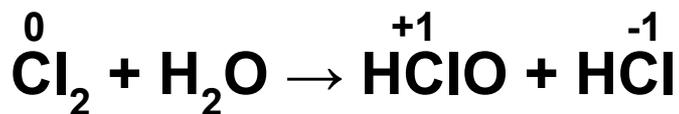
Классификация окислительно-восстановительных реакций

В реакциях **конпропорционирования** и окислитель, и восстановитель находятся в разных веществах в атомах одного и того же элемента, но в продукте атомы данного элемента имеют промежуточную степень окисления:



Классификация окислительно-восстановительных реакций

В реакциях **диспропорционирования** (самоокисления-самовосстановления) происходит одновременное повышение и понижение степени окисления одинаковых атомов одного и того же вещества, находящихся в промежуточной степени окисления :

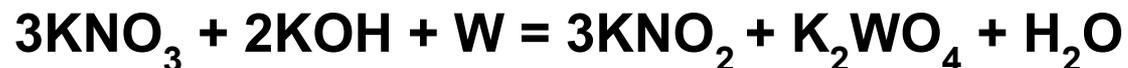


Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность.

Окислители — вещества, содержащие атомы **в высшей** степени окисления: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBiO_3 , NaClO_3 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, катионы более высокого заряда: Fe^{3+} , Ce^{4+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , галогены, а также кислород при нагревании, наиболее сильные химические окислители — фториды криптона и ксенона, фторид и дифторид кислорода, озон.

Абсолютный окислитель: электрический ток на аноде.

Универсальный и сильный окислитель — щелочной плав. Это кристаллическая соль, разлагающаяся с выделением кислорода — нитрат, хлорат калия, реже перманганат + щелочной агент (щелочь, карбонат).



Окислители и восстановители.

Окислительно-восстановительная двойственность.

Восстановители — вещества, содержащие атомы в **низшей** степени окисления: NH_3 , сульфиды, иодиды, а также в **степенях, которые легко повышаются** — сульфиты, фосфиты, нитриты, и пр. Катионы более низкого заряда: Fe^{2+} , Au^{1+} , Hg^{2+} , и пр., водород при повышенных температурах. Из химических, наиболее сильными восстановителями являются порошки металлов, если ЩМ или ЩЗМ — ломтики и ленточки. Абсолютный восстановитель — электрический ток на катоде.

Антипод щелочному плаву – универсальный восстановитель: водород в момент выделения (кусочки металла в кислоте, если амф металла, то + щелочь).

Он восстанавливает системы с неметаллами до низшей степени окисления (в форме водородного соединения), а системы с металлами — до низшей положительной СО металла, например



Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность.

Вещества, содержащие атомы **в промежуточных** степенях окисления, проявляют **окислительно-восстановительную двойственность**: H_2O_2 , KNO_2 , H_2SO_3 , все простые вещества-неметаллы (кроме F_2 и благородных газов).

Во многих случаях протекание окислительно-восстановительных реакций и характер образующихся продуктов реакций **зависят от кислотности среды**.

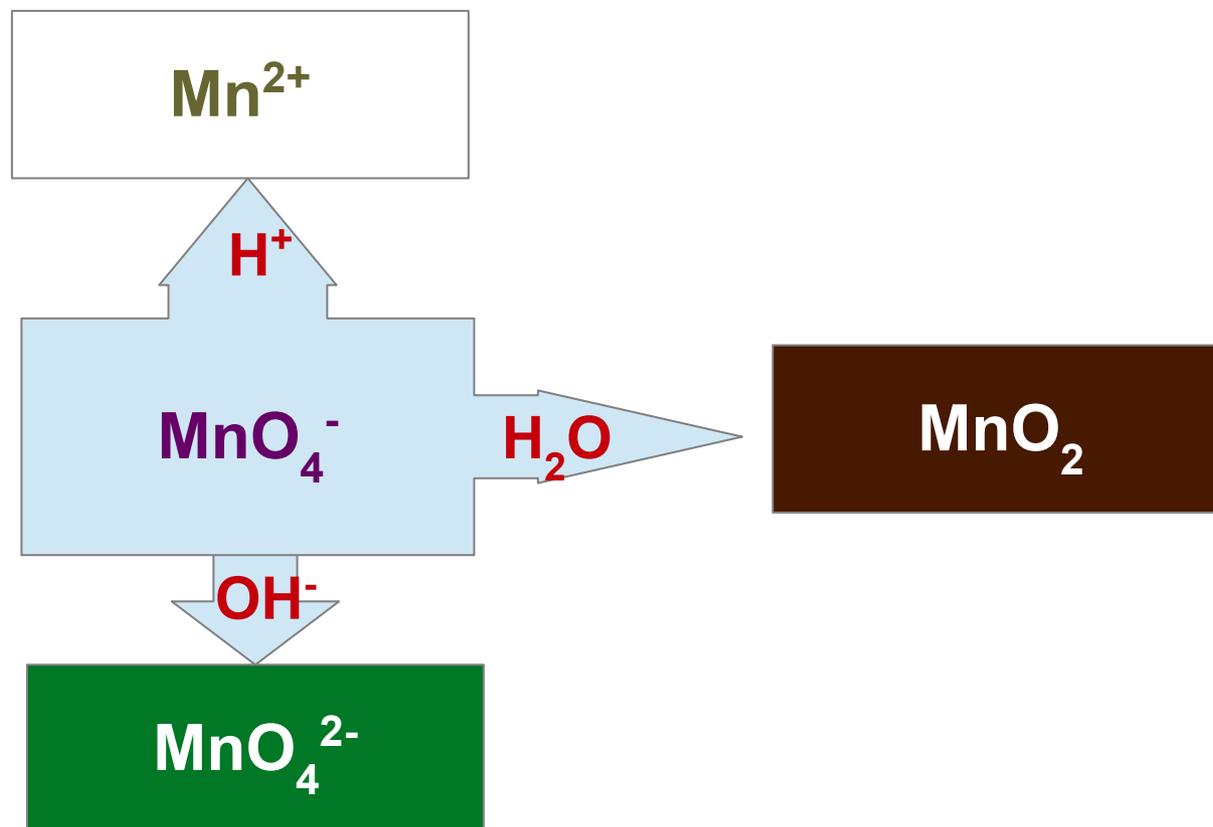
Методы составления окислительно-восстановительных реакций

Метод электронного баланса: применяют для реакций, протекающих между молекулами и и не связанных с участием ионов (например, в твердом и газообразном состоянии).

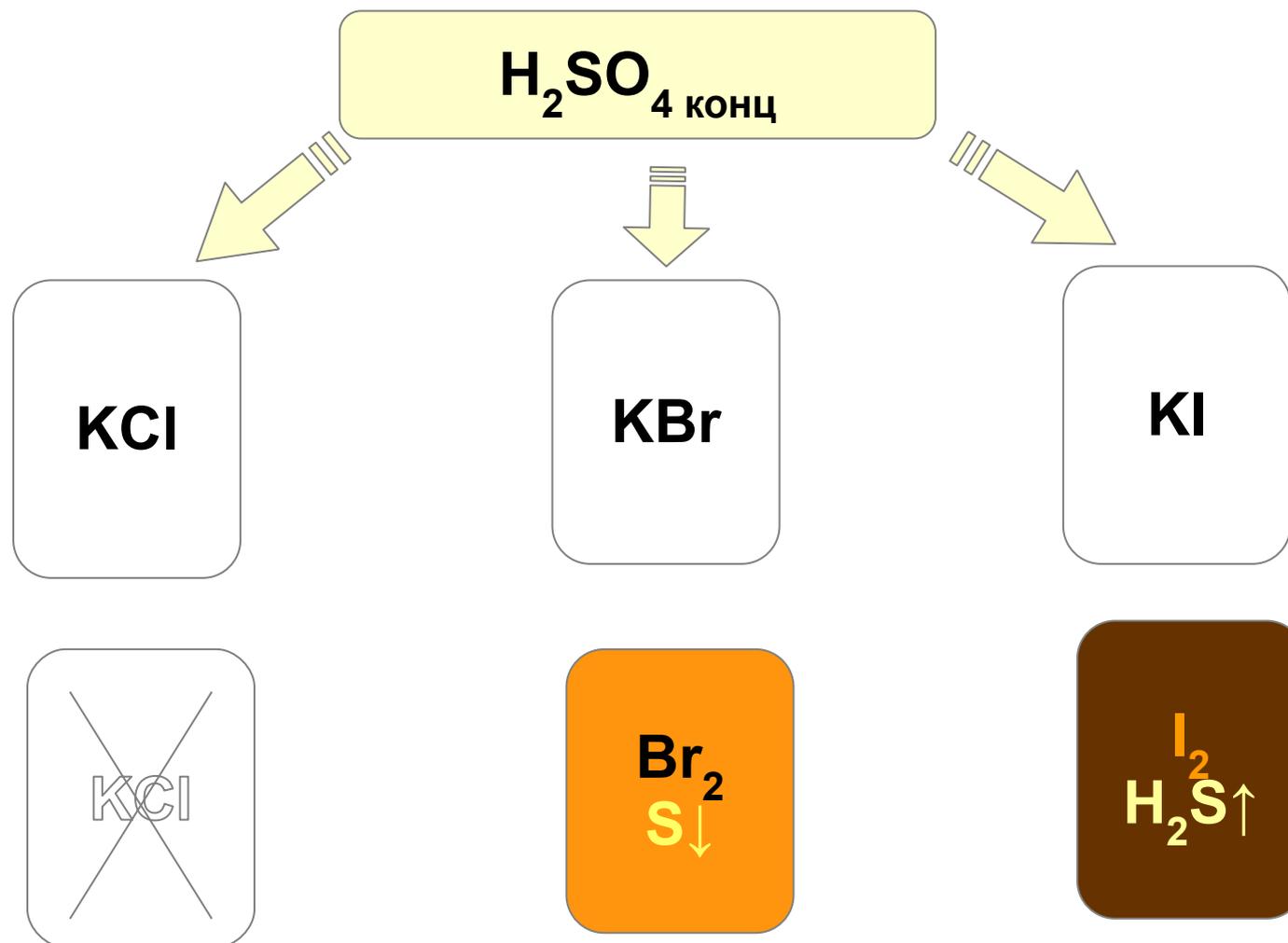
Метод ионных полуреакций: применяют для реакций, протекающих в растворе или расплаве, где молекулы диссоциируют на ионы. Предусматривает использование реально существующих ионов.

В обоих методах исходят из того, что общее число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

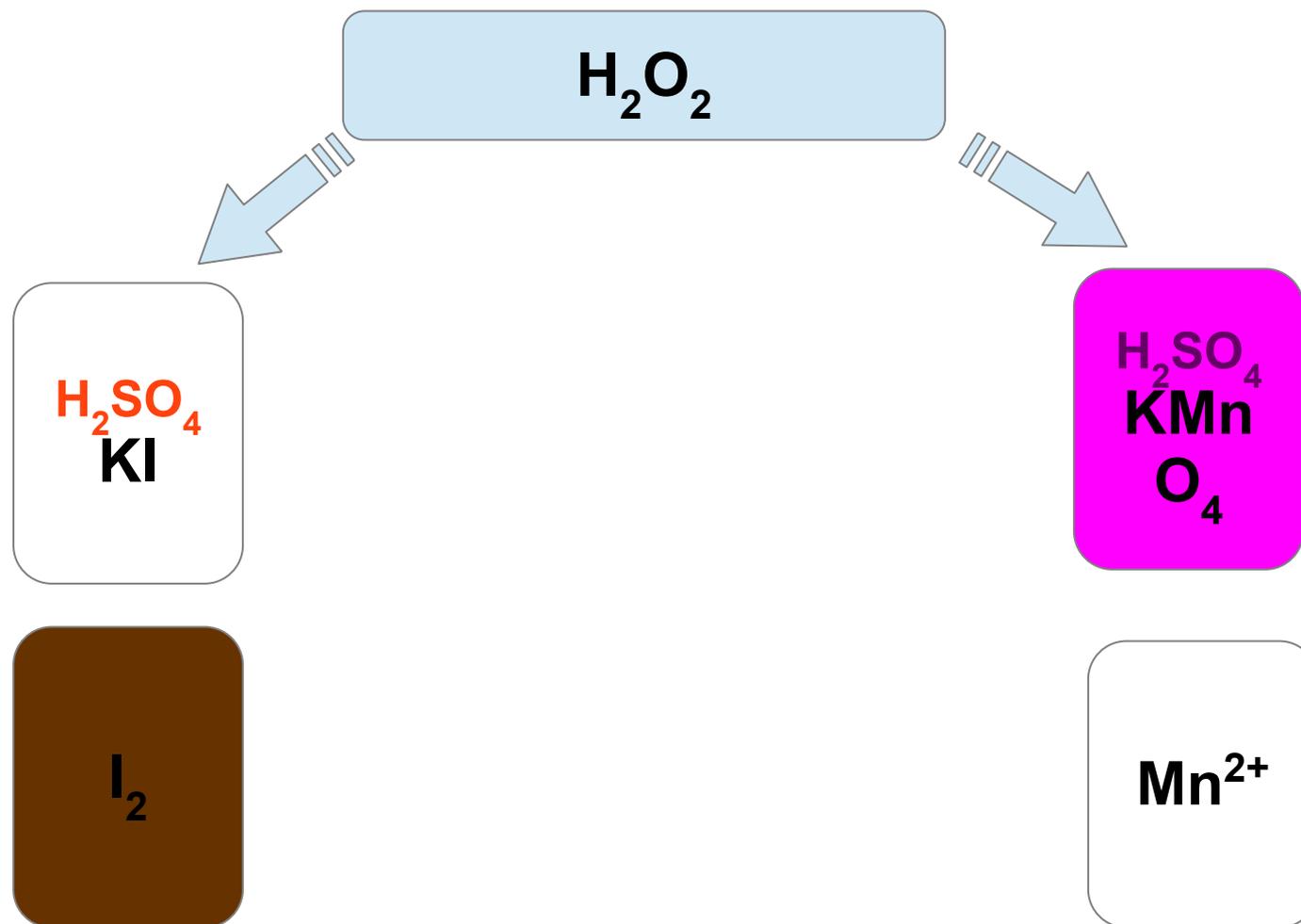
Окислительные свойства перманганат-аниона.
Влияние реакции среды.



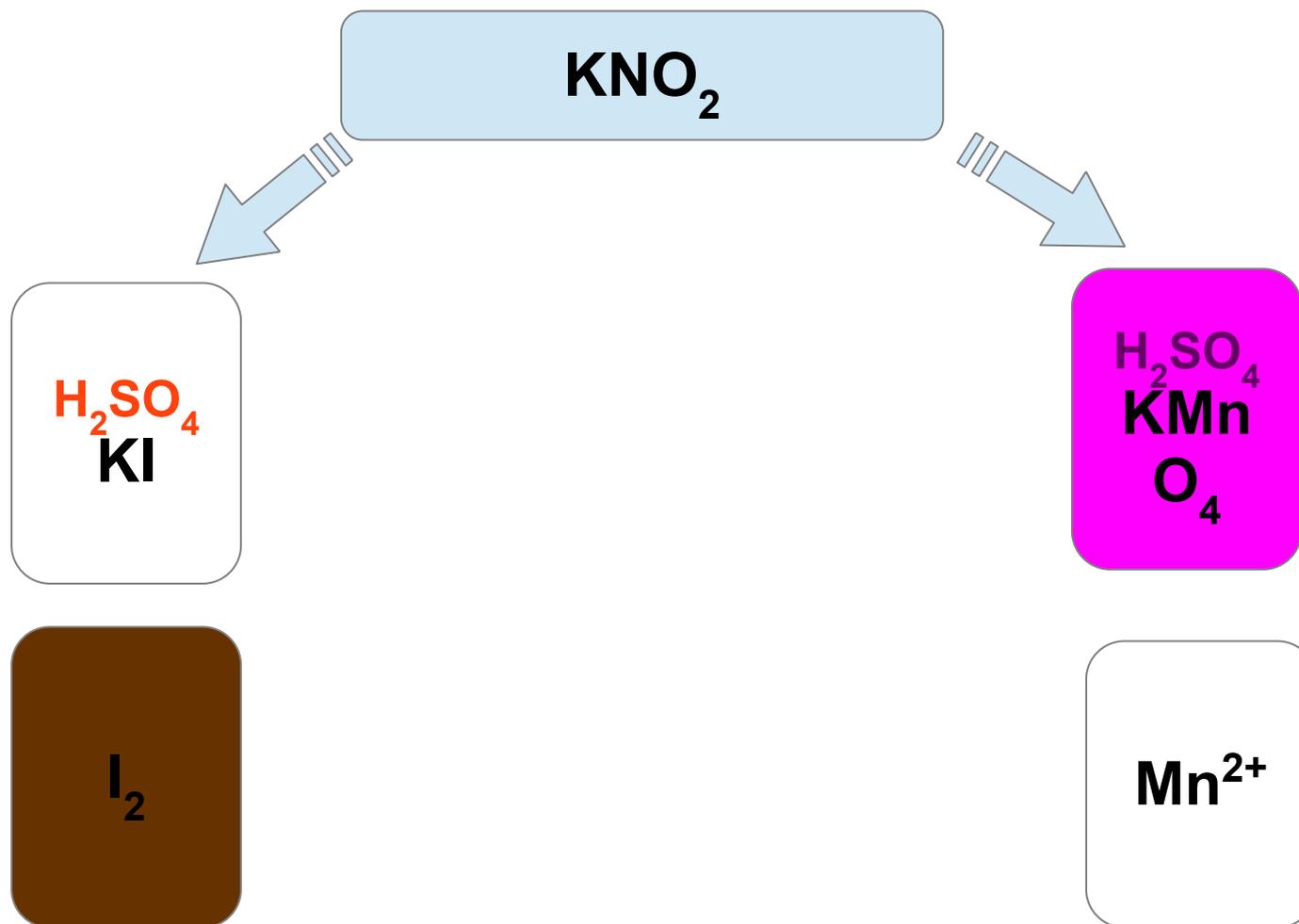
Восстановительные свойства Cl^- , Br^- и I^-



Окислительно-восстановительная двойственность



Окислительно-восстановительная двойственность



Х
и
м
и
ч
эл
се
кк
ат
яр
эл
нч
ее
|с
к
иа
яя
э
н
е

Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах

Электрохимия изучает взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

Электрическая энергия

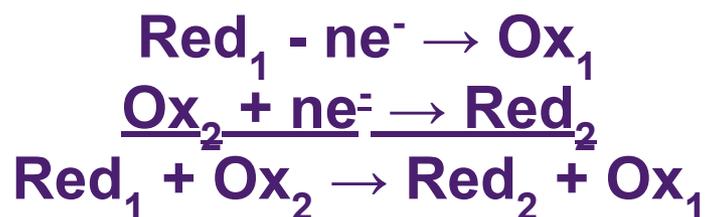
В гальванических элементах

Химическая энергия

В электролизёрах

Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах

Каждая окислительно-восстановительная (redox от reduction-oxidation — восстановление-окисление) реакция объединяет в себе две редокс-пары, включающие в себя восстановленную форму Red и окисленную форму Ox:



Например, $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Редокс-пара 1: Zn^{2+}/Zn

Редокс пара 2: Cu^{2+}/Cu

Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах

Если процессы окисления и восстановления пространственно разделить, то окислительно-восстановительную реакцию можно использовать для получения электрической энергии.

Устройства для получения электрической энергии называются химическими источниками тока (ХИТ).

Простейший ХИТ — гальваническая ячейка — система, состоящая из двух электродов.

Электрод в электрохимии — система, состоящая из двух проводников: 1-го рода (металл) и 2-го рода (раствор электролита).

Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах

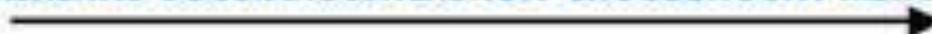
Анод — это электрод, на котором происходит процесс **ОКИСЛЕНИЯ** (отдачи e^-) (восстановитель).

Катод — это электрод, на котором происходит процесс **ВОССТАНОВЛЕНИЯ** (приема e^-) (окислитель).

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Be	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Sb	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----	----

ОСЛАБЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛОВ

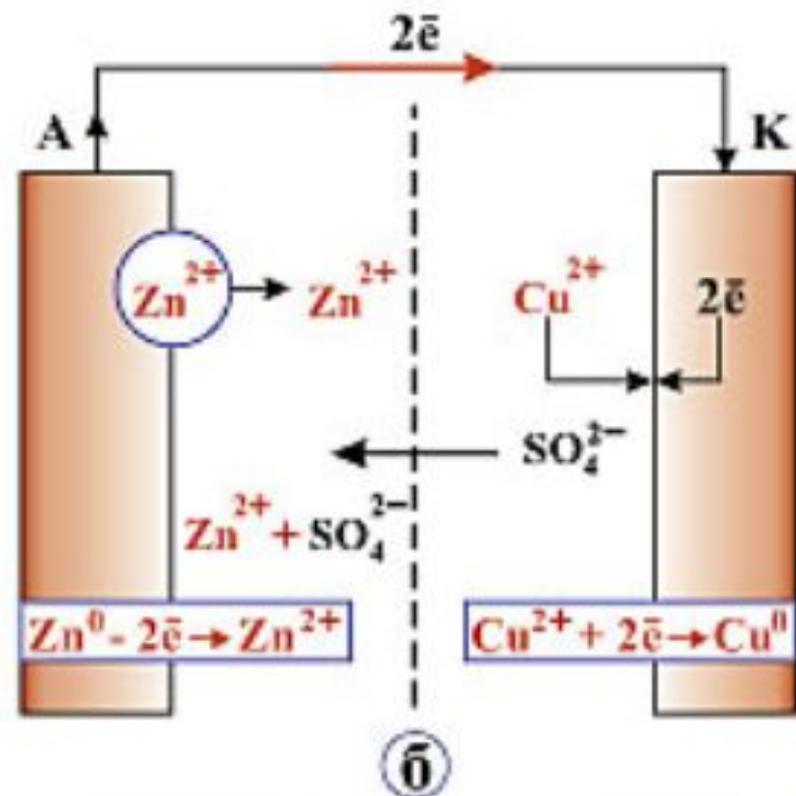
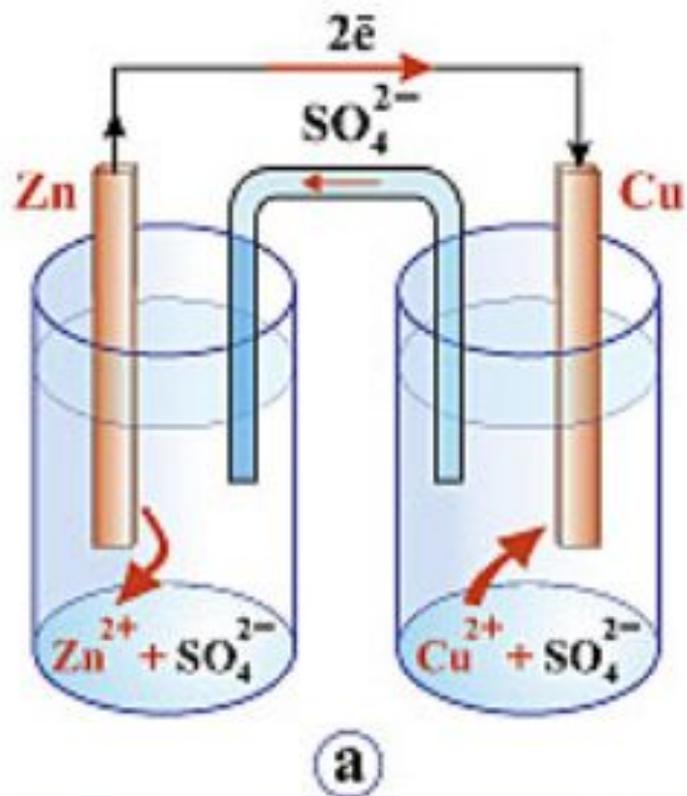


ОСЛАБЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ



Гальванический элемент Даниэля-Якоби

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И СХЕМА ЕГО РАБОТЫ



Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби:



Принцип работы гальванического элемента

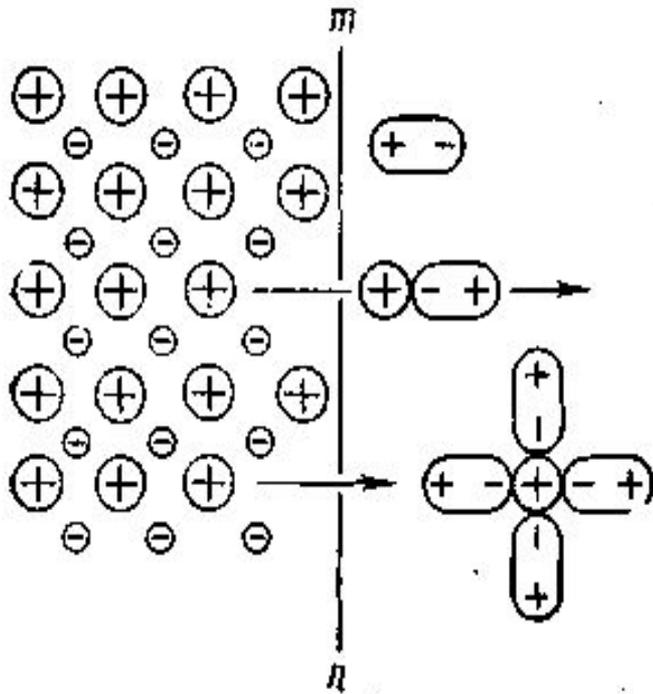


Рис. 54. Гидратация поверхностно расположенных катионов металла в воде — поверхностная растворимость металла (схема):
ml — поверхность раздела жидких и твердых фаз

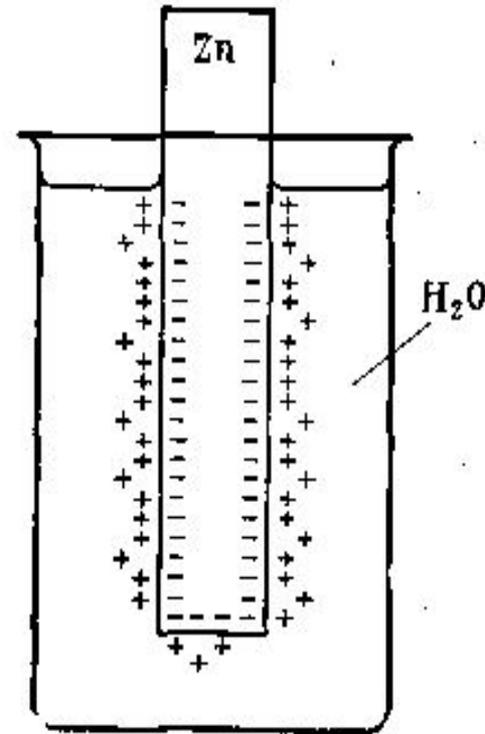


Рис. 55. Двойной электрический слой на границе металл — жидкость (диффузное строение слоя)

Принцип работы гальванического элемента

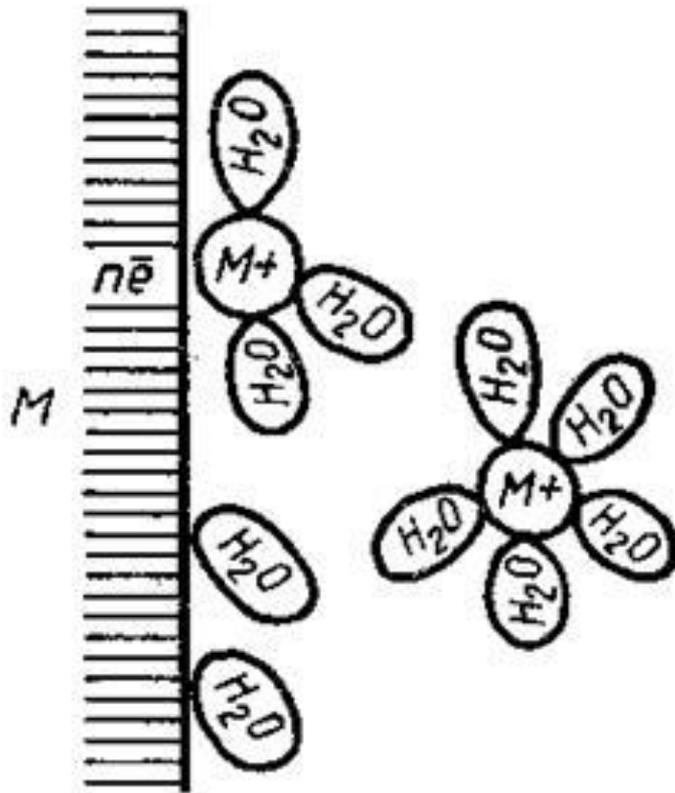
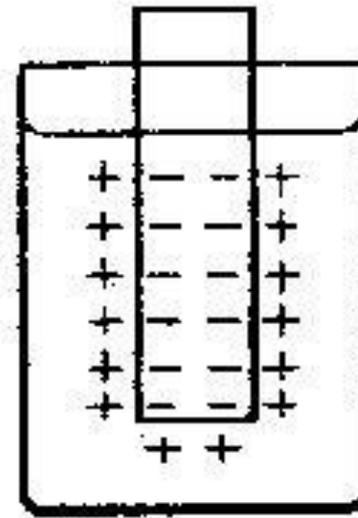


Схема возникновения двойного электрического слоя



Двойной электрический слой

Принцип работы гальванического элемента

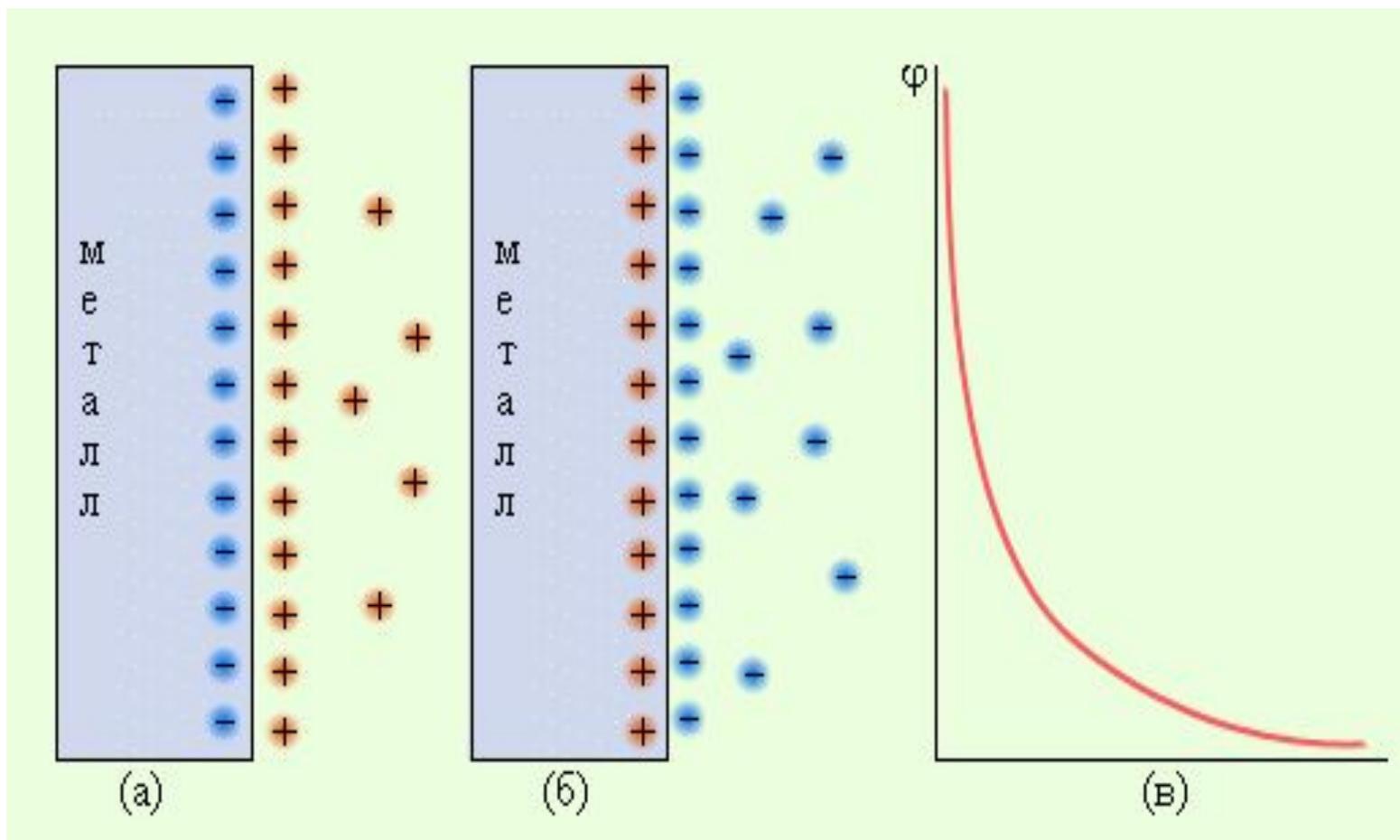
$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{решетки}} > 0 \\ \Delta H_{\text{гидратации}} < 0 \end{array}$$

В зависимости от величины значений данных энтальпий на поверхности раздела фаз *металл-раствор* будет преобладать один из процессов:

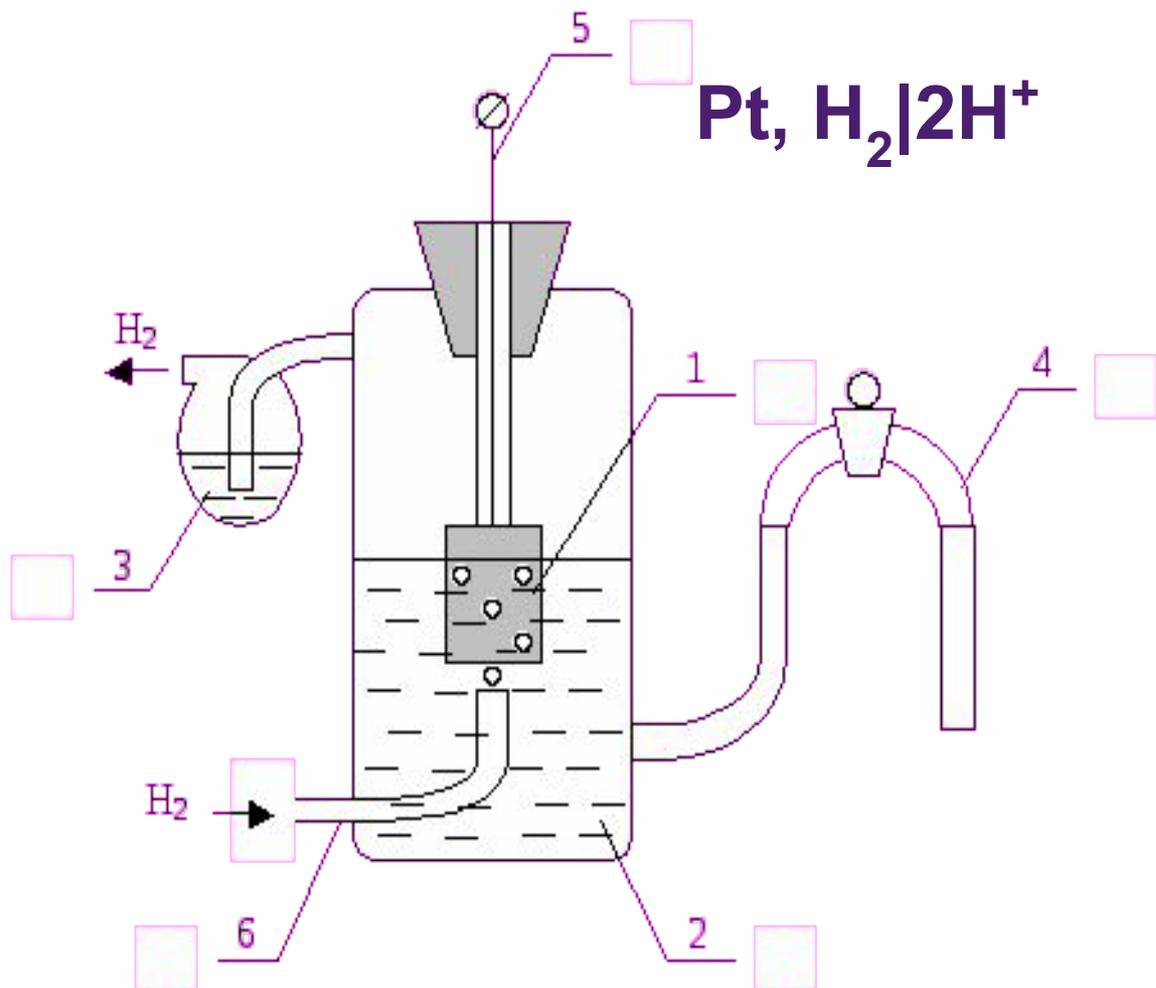
если $|\Delta H_{\text{решетки}}| > |\Delta H_{\text{гидратации}}|$, то $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$

если $|\Delta H_{\text{решетки}}| < |\Delta H_{\text{гидратации}}|$, то $\text{Me}^0 - n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^{n+}$

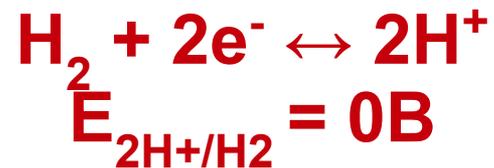
Двойной электрический слой



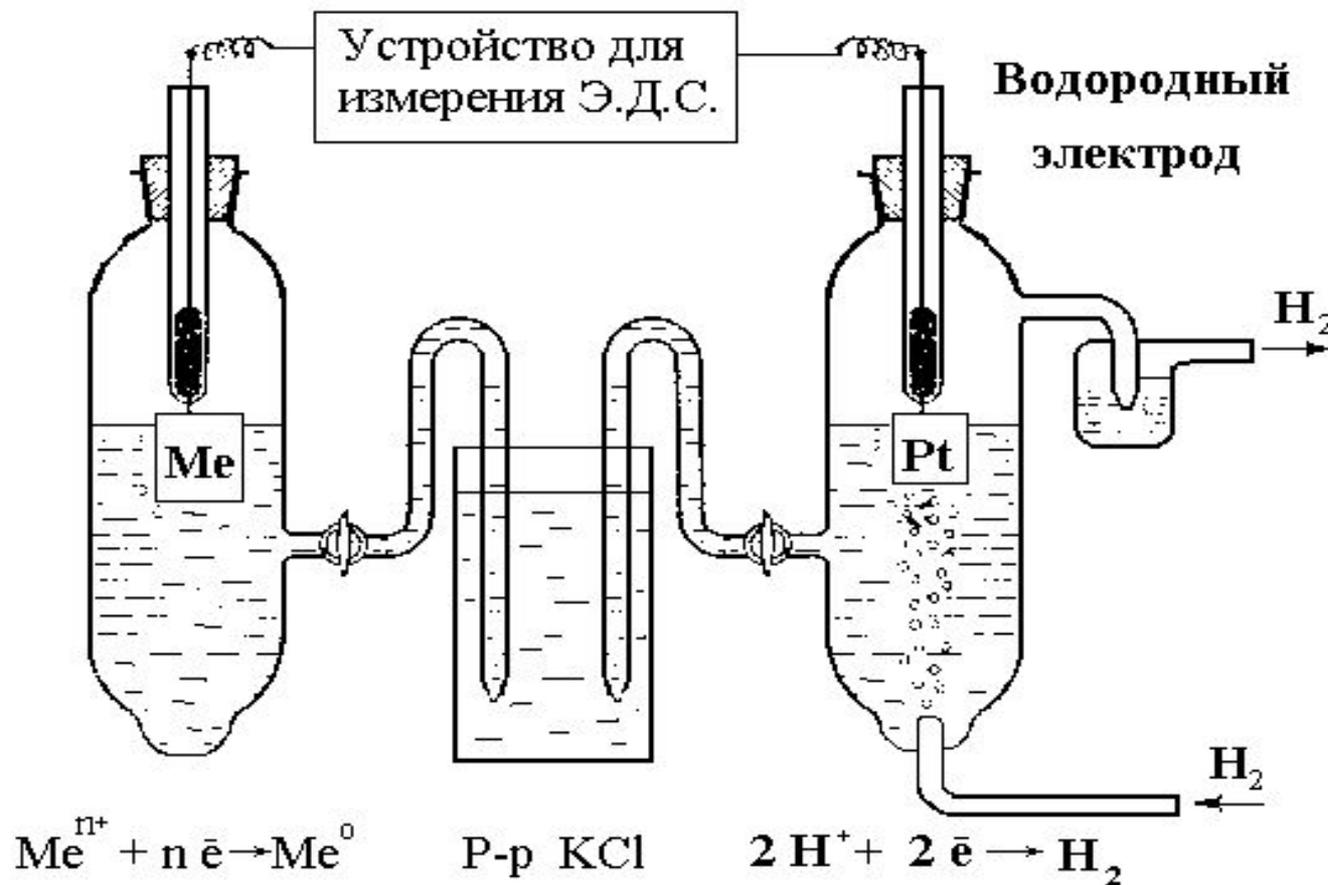
Стандартный водородный электрод



Электрохимическое взаимодействие:



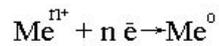
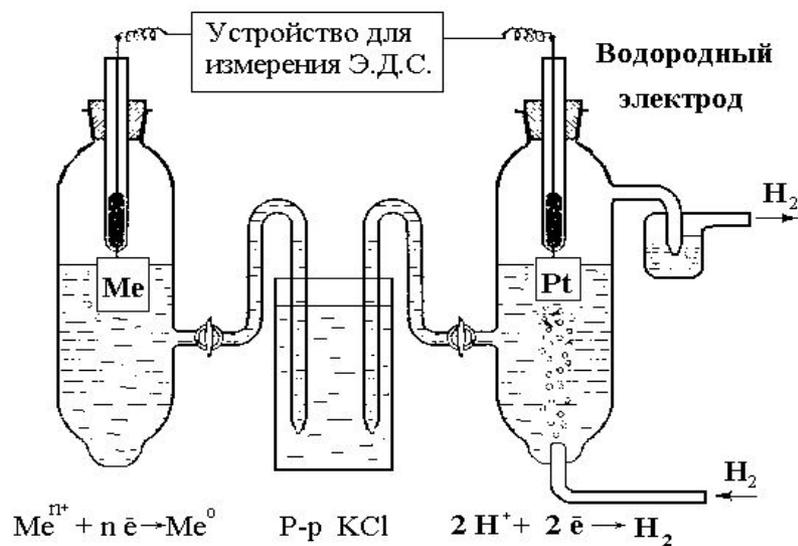
Стандартный электродный потенциал



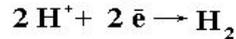
$$\varphi_{\text{Me}^0 / \text{Me}^{\text{n}+}} = |\text{Э.Д.С.} - \varphi_{\text{H}_2 / 2 \text{H}^+}|$$

Измерение электродного потенциала

Стандартный электродный потенциал



P-p KCl



$$\varphi_{\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}} = |\text{Э.Д.С.} - \varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}|$$

Измерение электродного потенциала

Для определения потенциала электрода, изучаемый электрод ставится на место **анода**.

Стандартный электродный потенциал E^0 численно равен ЭДС гальванического элемента, содержащего в качестве электрода сравнения стандартный водородный электрод:

$$E^0_{\text{ox/red}} = E_{\text{ГЭ}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Таблица стандартных электродных потенциалов

Стандартные электродные потенциалы металлов
в кислых водных растворах при 298 К

Система	Потенциал, В	Система	Потенциал, В	Система	Потенциал, В
Li^+ / Li	-3,04	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1,18	$\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}$	0,25
Rb^+ / Rb	-2,925	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,763	$\text{As}^{3+} / \text{As}$	0,300
Cs^+ / Cs	-2,923	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0,744	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,337
K^+ / K	-2,922	$\text{Ga}^{3+} / \text{Ga}$	-0,52	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,520
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	-2,90	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,440	$\text{Te}^{4+} / \text{Te}$	0,560
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	-2,89	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,402	$\text{Po}^{3+} / \text{Po}$	0,560
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,87	$\text{In}^{3+} / \text{In}$	-0,343	$\text{Rh}^{2+} / \text{Rh}$	0,60
Na^+ / Na	-2,714	Tl^+ / Tl	-0,336	$\text{Hg}^{2+} / 2\text{Hg}$	0,798
$\text{La}^{3+} / \text{La}$	-2,40	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,277	Ag^+ / Ag	0,799
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,36	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,250	$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	0,83
$\text{Th}^{4+} / \text{Th}$	-2,10	$\text{Mo}^{3+} / \text{Mo}$	-0,20	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	0,854
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	-1,75	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,136	$\text{Ir}^{3+} / \text{Ir}$	1,00
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	-1,70	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,126	$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	1,20
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,67	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	-0,036	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	1,50
V^{2+} / V	-1,50	$2\text{H}^+ / \text{H}_2 (\text{Pt})$	0	Au^+ / Au	1,70

Стандартный электродный потенциал

При составлении ГЭ, электрод с более положительным потенциалом будет выполнять функции катода (окислителя), а с более отрицательным — анода:



Чем выше значение электродного потенциала редокс-пары, тем сильнее у неё выражены окислительные свойства.

Чем больше разность электродных потенциалов катода и анода, тем выше ЭДС ($E_{\text{ГЭ}}$) гальванического элемента.

**Спасибо
за внимание!**