



Окислительно- восстановительные процессы

Что читать?

- А.П. Чупахин
**«ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЧАСТЬ 2»**
НГУ, 2015

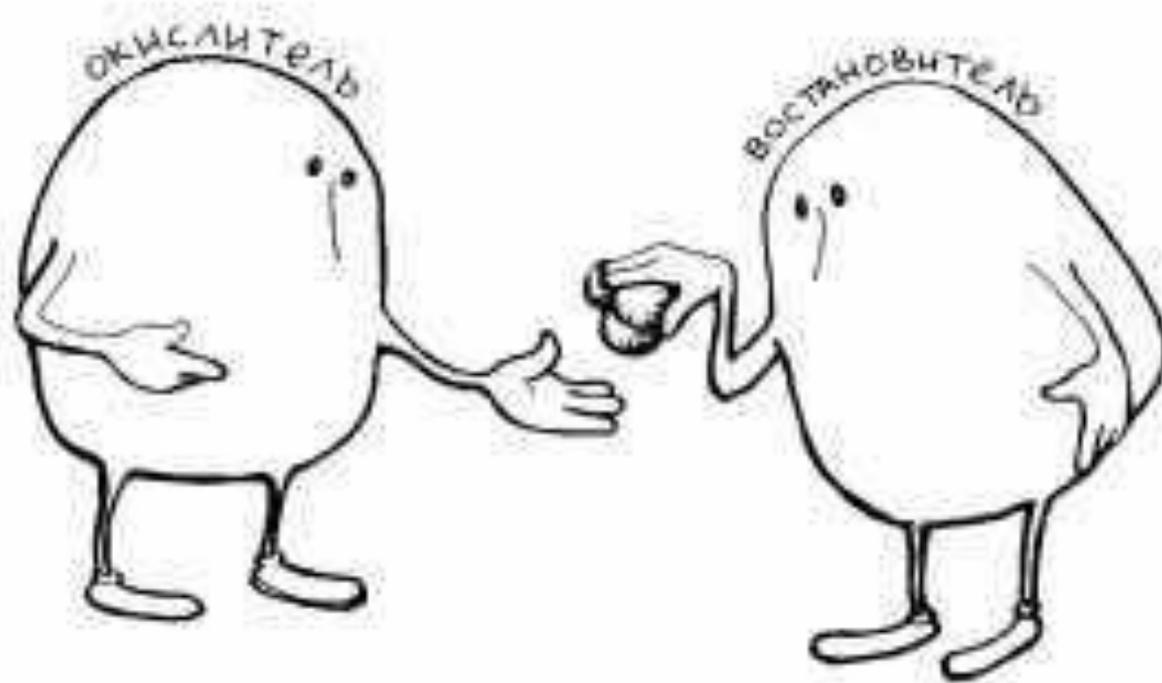
- И.В. Морозов, А.И. Болталин, Е.В. Карпова ,
«ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ»
Москва, МГУ, 2003

- <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/karpova/okisl-vosst.pdf>

ОВР = окислительно-восстановительные реакции

- Окислительно-восстановительные

реакции
реакции
переноса
(атомов)
реакции
атомов
изменения



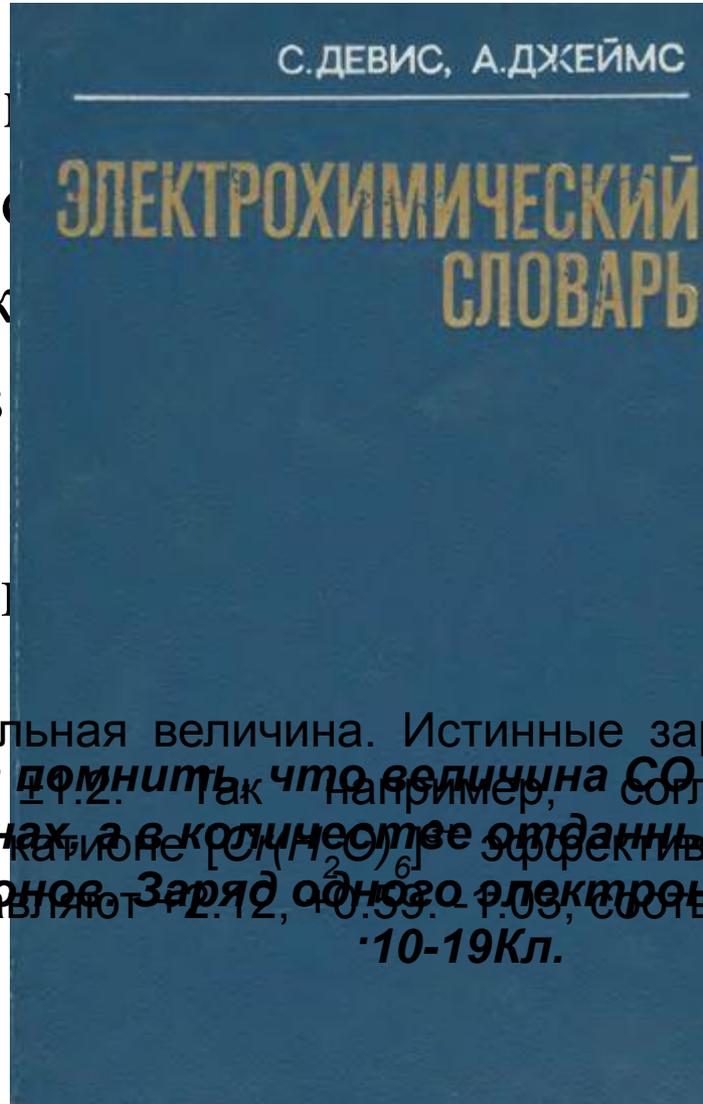
эскизы
кодировки
стиль
м, в
ения
стиль,

Важные понятия!

- **Степень окисления** – формальный заряд, который мы присваиваем атому, входящему в состав какой-либо молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в этой частице (частица состоит из ионов).

CO – формальная величина. Истинные заряды атомов редко превышают ±1.2. Так например, согласно расчету, в комплексе катиона $[Cr(N_2O)_6]^{3+}$ эффективные заряды атомов Cr, N, O составляют +2.12, +0.99, -1.03, соответственно.

Следует помнить, что величина CO выражается не в киллонах, а в количестве отданных (принятых) электронов. Заряд одного электрона равен 1.60218 · 10⁻¹⁹ Кл.



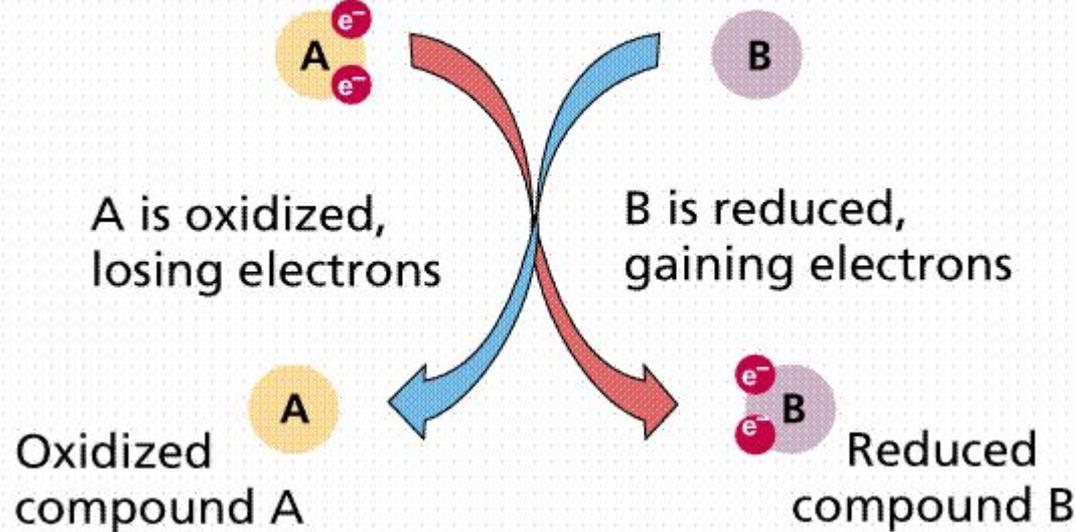
Важные понятия!

- **Окислитель (Ox)** – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны.
- **Восстановитель (Red)** – частица, которая в ходе ОВР отдаёт электроны.

Важные понятия!

- **Восстановление** – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряжённую восстановленную форму.
- **Окисление** – процесс, в ходе которого восстановитель отдаёт электроны и переходит в сопряжённую окисленную форму.

Восстановитель (reducing agent) Окислитель (oxidizing agent)



Важные понятия!

- В любой ОВР всегда принимают участие **две пары** конкурирующих за электроны **сопряженных окислителей и восстановителей (редокс пары)**



Правила *предпочтение отдают элементу, который располагается в таблице выше* расчета степени окисления

- Сумма **СО** всех атомов в частице равна заряду этой частицы (в простых веществах **СО** всех атомов равна 0).
- В соединениях более электроотрицательным атомам соответствует более низкая **СО**.
- Атомы, приведённые в таблице, в большинстве своих соединений проявляют постоянную **СО**. При определении **СО** предпочтение отдают элементу, который располагается в таблице выше. Например, в CaO_2 : **СО** (Ca) = +2, **СО**(O) = -1.
- Максимальная **СО** равна номеру группы (короткий вариант ПС), кроме элементов, входящих в VIIIБ и IB-подгруппы, и некоторых f-элементов. Минимальная **СО** неметаллов = N группы - 8. Например: Mn^{7+} , P^{5+} , P^{3-} , S^{6+} , S^{2-} .

	СО
Щелочные мет.	+1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd	+2
F	-1
H	+1, -1
O	-2
Cl, Br	-1
B, Al, Ga, In, Sc, Y, La b и больш. лантаноидов	+3

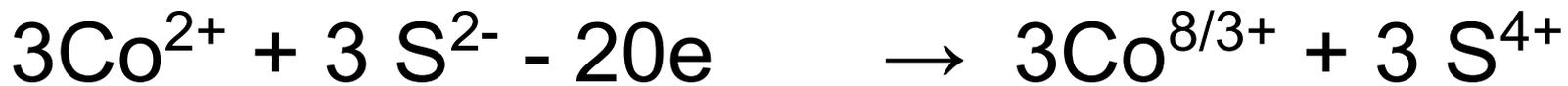
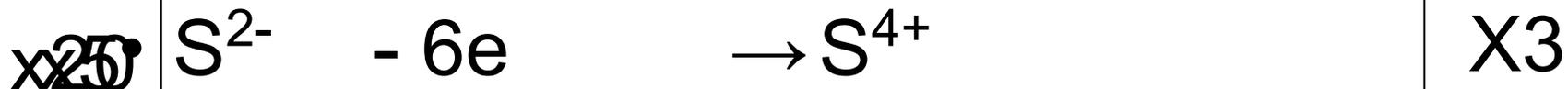
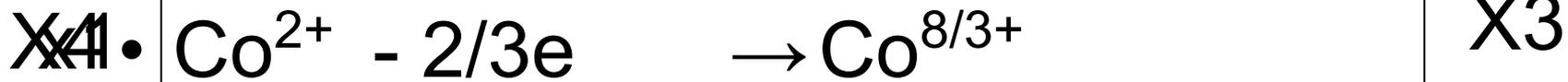
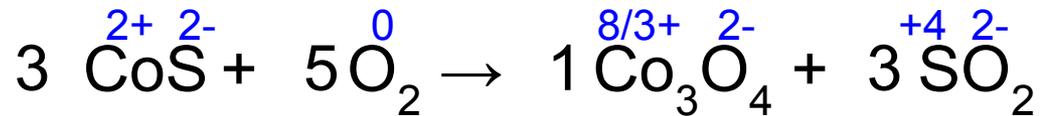
Уравнивание ОВР

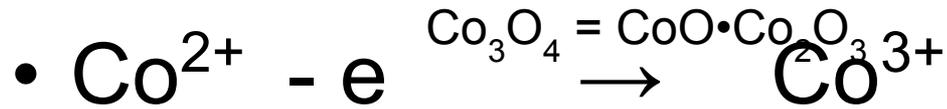
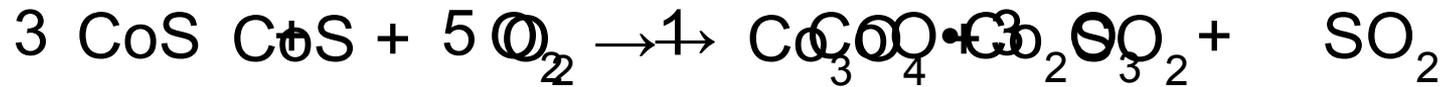
- Электронный баланс.
- Метод полуреакций.

Разберем на примерах.

Алгоритм метода электронного баланса

- Найти атомы у которых меняются степени окисления.
- Уровнять электронный баланс.
(умножить на коэффициент атом, меняющий СО, который равен количеству переданных электронов сопряженным атомом)
- Уровнять материальный баланс.





X2



X3



X2



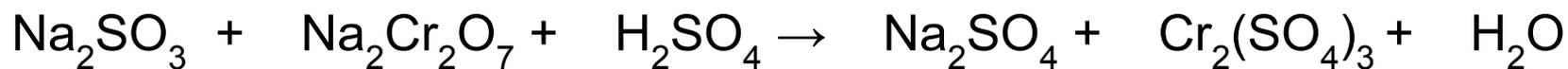
X1



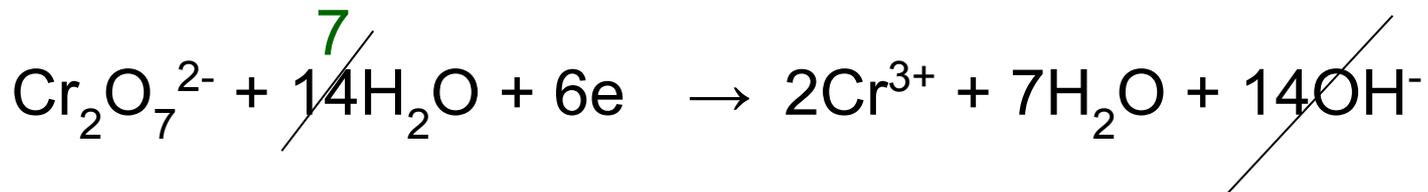
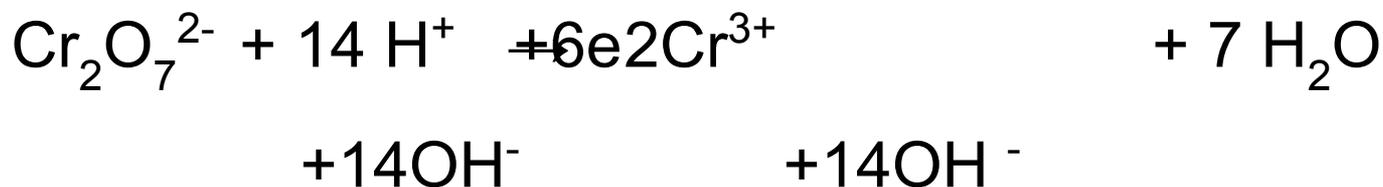
X5

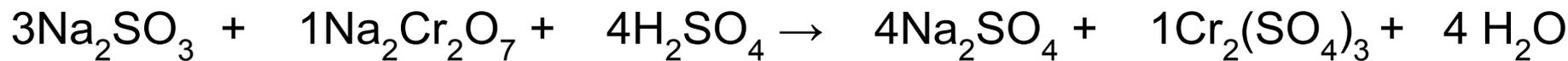
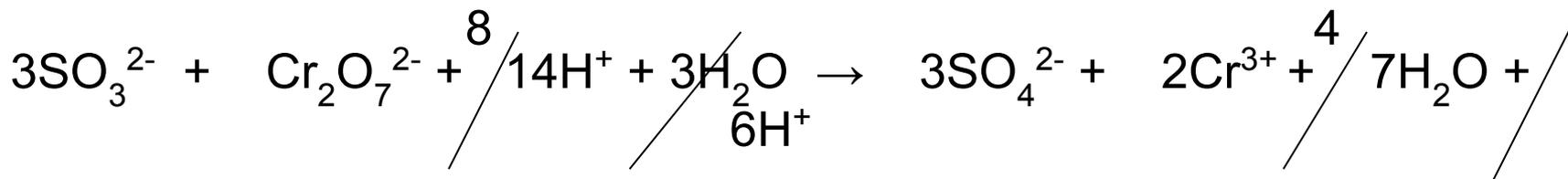
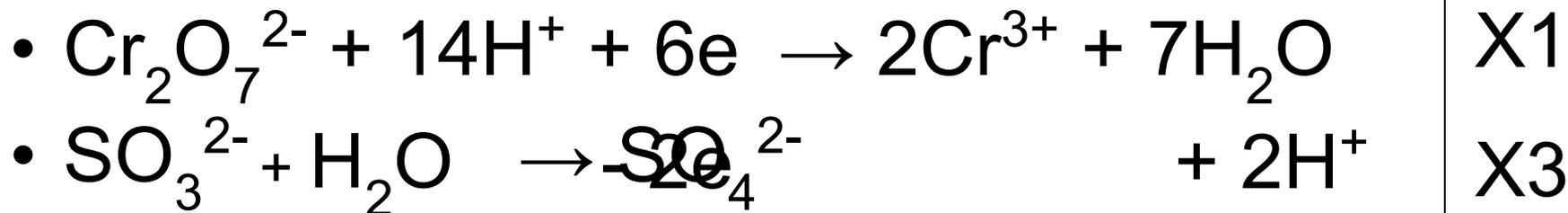
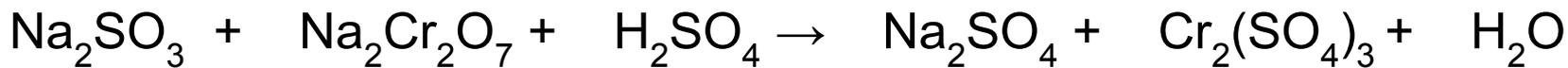
Метод полуреакций

- Найти атомы у которых меняются степени окисления.
- Составить (а лучше выписать из справочника) полуреакции.
- Уровнять электронный баланс.
- Уровнять материальный баланс, добавляя сопряженные ионы.

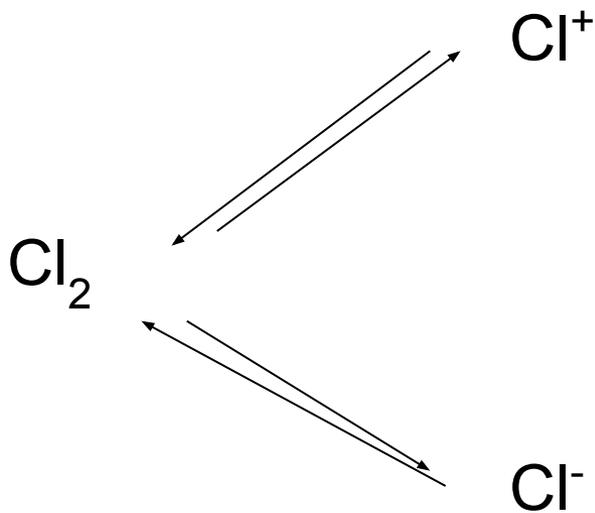


- Для составления полуреакций в водной среде необходимо оперировать частицами H^+ , OH^- , H_2O



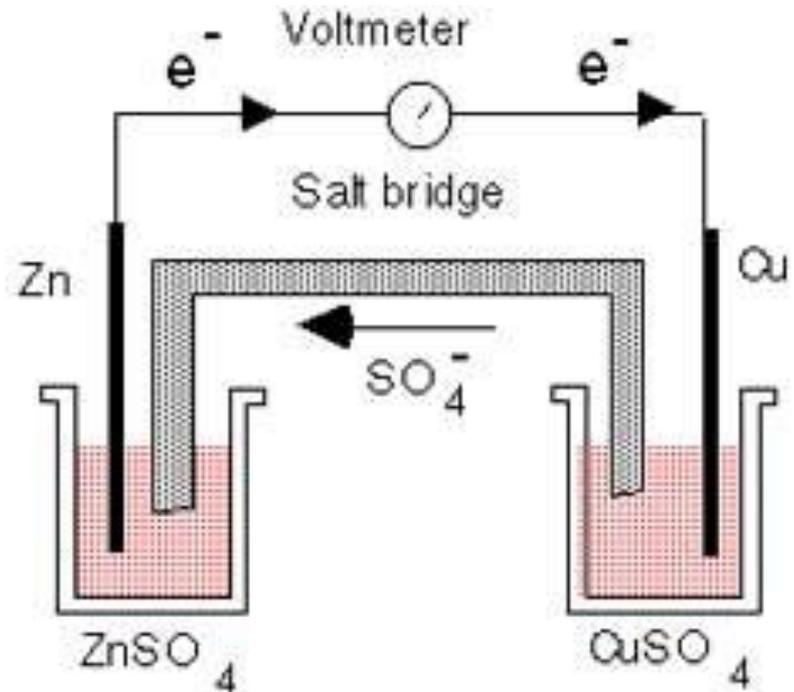
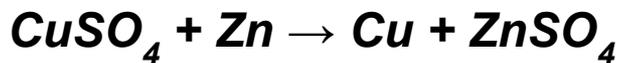


Диспропорционирование Копропорционирование



Электрохимия

- **Характерная особенность ОВР**, отличающая этот вид химических реакций от других, состоит в том, что **процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить**

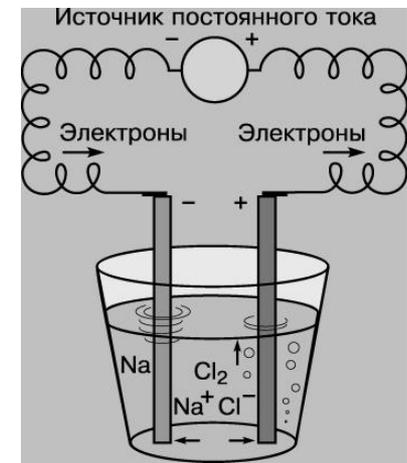
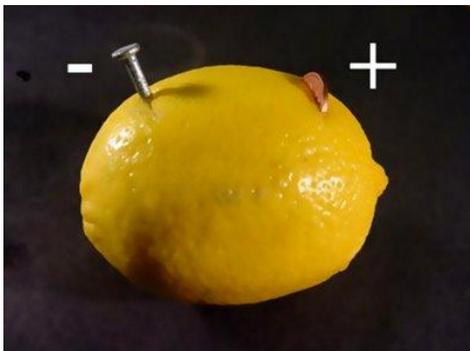


Вперед – гальванический Назад - электролитически



MobileDevices.ru

- Если ОВР в электрохимической цепи протекает самопроизвольно, то такая цепь называется **гальваническим элементом**.
- Гальванические элементы находят применение в качестве **химических источников тока**.
- Если ОВР идёт под внешним воздействием в направлении, противоположном самопроизвольному, то такая электрохимическая цепь называется **электролитической ячейкой**. В ней протекает **электролиз**.



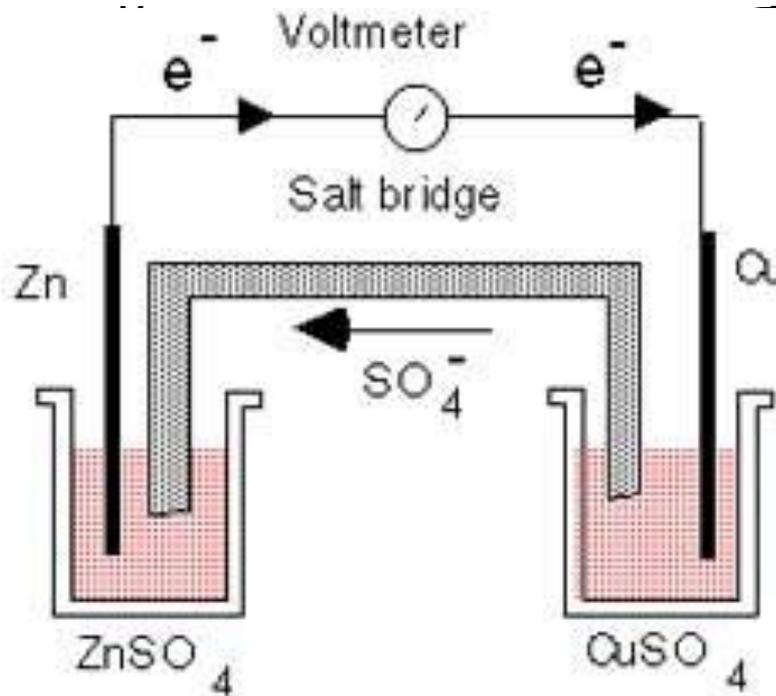
Классификация ХИТов

ХИТ = химический источник тока

- гальванические элементы (первичные ХИТ), которые из-за необратимости протекающих в них реакций, невозможно перезарядить;
- электрические аккумуляторы электрические аккумуляторы (вторичные ХИТ) — перезаряжаемые гальванические элементы, которые с помощью внешнего источника тока (зарядного устройства) можно перезарядить;
- топливные элементы (электрохимические генераторы) — устройства, подобные гальваническому элементу, но отличающиеся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне, а продукты реакций удаляются из него, что позволяет ему функционировать непрерывно.

Измерение ЭДС

- Электричество
- (Абсолютно невозможно)
- Разность потенциалов



та внешних
щению
в данную

ИТЬ

еделить
ажущая

енная при

$$E = \phi$$

стандартных условиях:

$$\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - \phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = 1.1 \text{ В.}$$

ЭДС и работа(энергия)

- При взаимодействии 1 моль Zn и 1 моль CuSO_4 переносится $n = 2$ моль электронов, система совершает работу $A_{\text{э/х}} = Q \cdot E = n \cdot e \cdot N_A \cdot E$ (где $Q = n \cdot e \cdot N_A$ – общий заряд n моль электронов, прошедших от анода к катоду, e – заряд одного электрона, N_A – число Авогадро) :

$$A_{\text{э/х}} =$$

$$n \cdot F \cdot E$$

- **Число Фарадея F** - это фундаментальная постоянная, равная заряду одного моля электронов.
 $F = e \cdot N_A = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$
 $96484.6 \text{ Кл/моль} \approx \approx 96500 \text{ Кл/моль}$

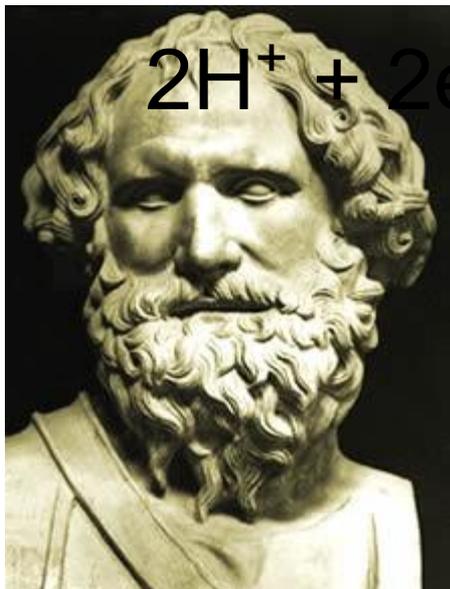
ЭДС и энергия Гиббса

- $\Delta G = -A_{\text{э/х}}$
- $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$

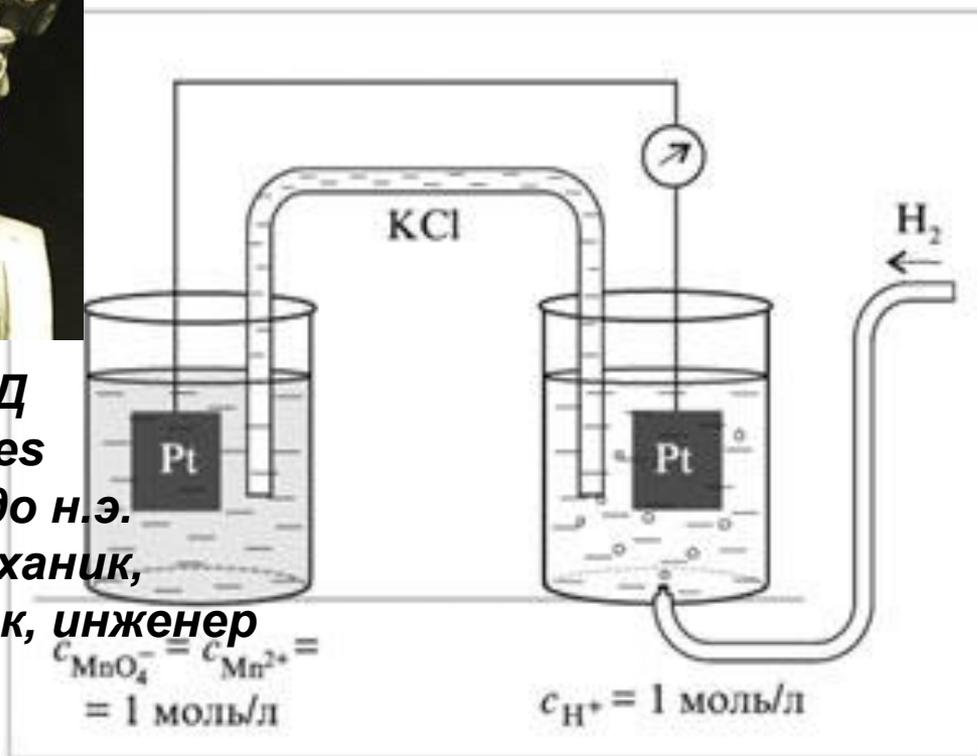
Определение направления процесса

- $\Delta G < 0$
 - $\Delta E > 0$
- Процесс разрешен (идет прямо, идет слева направо)

Установка «нуля»



«Дайте мне точку опоры и
я переверну Землю»



АРХИМЕД

Archimedes

ок. 287 - 212 до н.э.

Греческий механик,

физик, математик, инженер

Пример определения направления процесса

- $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$
- $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$
- $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$
- $E = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$
- $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = 0.77 \text{ V}$
- $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0 \quad E^0 = 0.34 \text{ V}$
- $E^0 = 0,77 - 0,34 = 0,43 \text{ V} > 0$

Реакция пойдет прямо **при стандартных**
 $E = (\phi(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)) - (\phi(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - \phi(\text{H}^+/\text{H}_2))$
УСЛОВИЯХ

$$E = E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

Энергия Гиббса и К

- $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$
- $E^0 = 0,77 - 0,34 = 0,43 \text{ В}$
- $\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \times 96500 \times 0.43 = -83,0 \text{ кДж/моль}$
- $K = \exp(-\Delta G^0/RT) = \exp(nFE^0/RT) = 3.6 \cdot 10^{14}$

Величина $(RT)/F = \text{const}$, от натурального логарифма
удобно перейти к десятичному ($\ln K = 2.303 \lg K$)

$$E^0 = 0.059/n * \lg K$$

$$K = 10^{nE^0/0.059}$$

$$0.0592 = 2.303 * \frac{RT}{F}$$

Расчет неизвестного E^0 , исходя из известных E^0

- $A + n_1 e = B$
- $B + n_2 e = C$

$$\Delta G_1 = -n_1 F E_1$$

$$\Delta G_2 = -n_2 F E_2$$

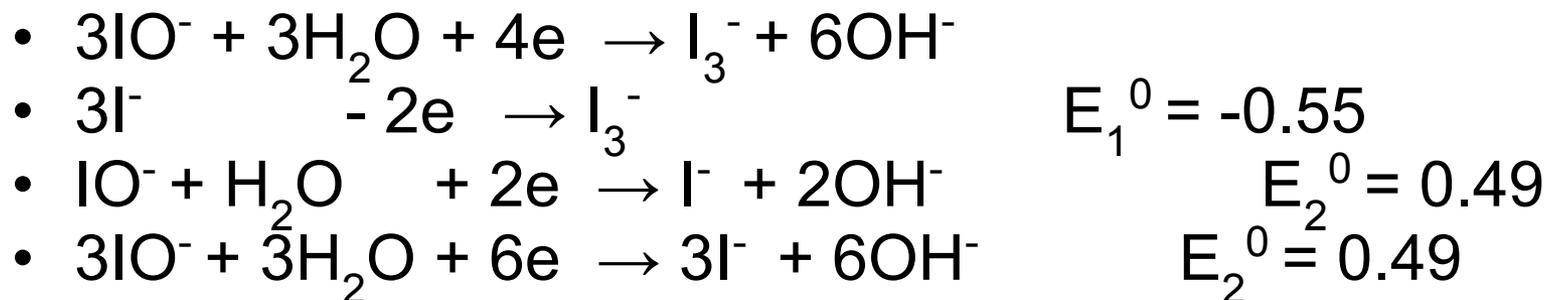
$$A + (n_1 + n_2) e = C \quad \Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -n_1 F E_1 - n_2 F E_2 = -n_3 F E_3$$

$$n_1 F E_1 + n_2 F E_2 = n_3 F E_3$$

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 = (n_1 + n_2) E_3$$

$$E_3 = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_1 + n_2}$$

Пример расчета E^0



$$4 E^0(\text{иск}) = 2 \cdot -0,55 + 6 \cdot (0,49)$$

$$E^0(\text{иск}) = (-2 \cdot 0,55 + 6 \cdot (0,49)) / 4 = 0,46$$

1. Знак перед коэффициентом, указывающим количество электронов не важен. Важно количество электронов. Мы уже поменяли знак у E .

2. При умножении реакции (полуреакции) на любой множитель E не меняется. Меняется ΔG^0 , K .

Диаграмма Латимера



Wendell Mitchell Latimer,

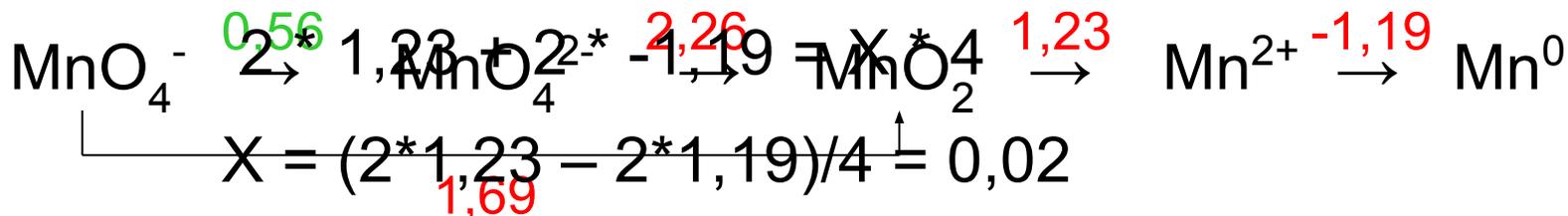
1893-1955

Professor of Chemistry

UC Berkeley

Диаграмма Латимера

Mn	2+	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	●	-1,19
	4+	$\text{MnO}_2 + 2e + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	●	1,23
	6+	$\text{MnO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	●	2,26
	6+	$\text{MnO}_4^{2-} + 2e + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	●	0,6
	7+	$\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	●	1,51
	7+	$\text{MnO}_4^- + 3e + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	●	1,69
	7+	$\text{MnO}_4^- + 3e + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	●	0,60
	7+	$0,56 * 1e + 2,26 * 2 = 1,69 * 3$	●	0,56



В кислой среде (H⁺)

В щелочной (OH⁻)

Не зависит от pH

Диаграмма Латимера

Mn	2+	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}^0$	●	-1,19
	4+	$\text{MnO}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	●	1,23
	6+	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	●	2,26
	6+	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	●	0,6
	7+	$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	●	1,51
	7+	$\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	●	1,69
	7+	$\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	●	0,60
	7+	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	●	0,56

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -nFE + \Delta G_2 = 4 * (-0,91)$$

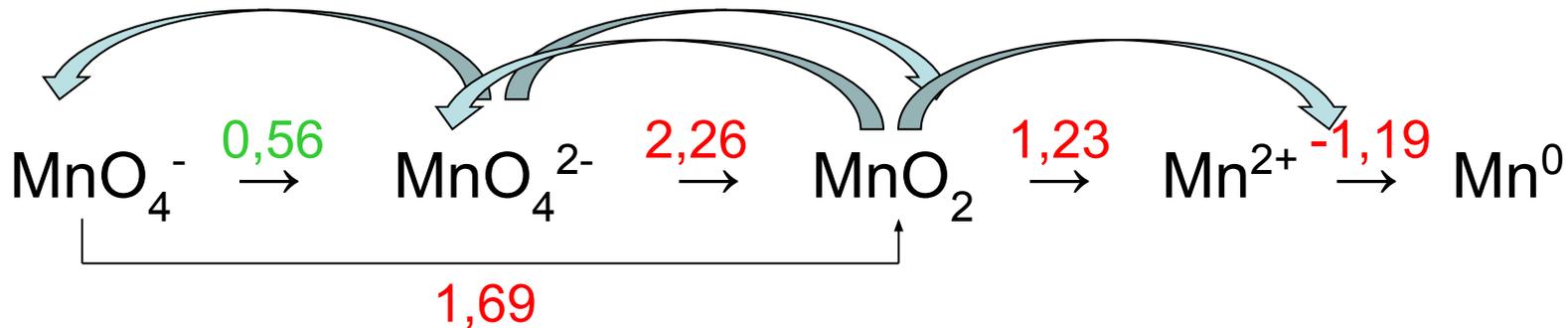


$$\Delta G_3 = -4 * 96500 * 0,02 - 8,31 * 298 * 4 * \ln(10^{-14} / 55,6) = 351400 \text{ Дж}$$

$$E_3 = -\Delta G_3 / nF = -351400 / (4 * 96500) = -0,91$$

В щелочной (OH⁻)

Диспропорционирование Копропорционирование по диаграмме Латимера



$$E = 2.26 - 0.59 = 1.6 > 0$$

$$E = 1.23 - 2.26 = -1.06 < 0$$

Как при помощи E рассчитывают ПР (K_L) ?

- $\text{ПР}(\text{HgS}) = 4 \cdot 10^{-53}$
- $\text{C}(\text{Hg}^{2+}) = \text{C}(\text{S}^{2-}) = 6.3 \cdot 10^{-27} \text{ M}$
- В одном литре находится 1/1000 иона.
- Современные самые точные методы позволяют обнаруживать $\text{C} = 10^{-9} \text{ M}$

Как при помощи E рассчитывают рН (KL) ?

слоем малорастворимой соли (ХСЭ)

благодаря стабильности потенциала и простоте конструкции является одним из наиболее часто употребляемых в лабораторной практике электродов сравнения. Представляет собой

серебряную пластинку или проволочку, покрытую слоем

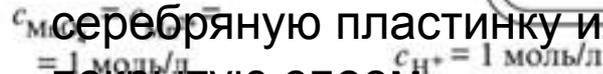
малорастворимой соли **серебра** (ХСЭ)

благодаря стабильности потенциала и простоте конструкции является одним из

наиболее часто употребляемых в лабораторной практике электродов

сравнения. Представляет собой

серебряную пластинку или проволочку, покрытую слоем



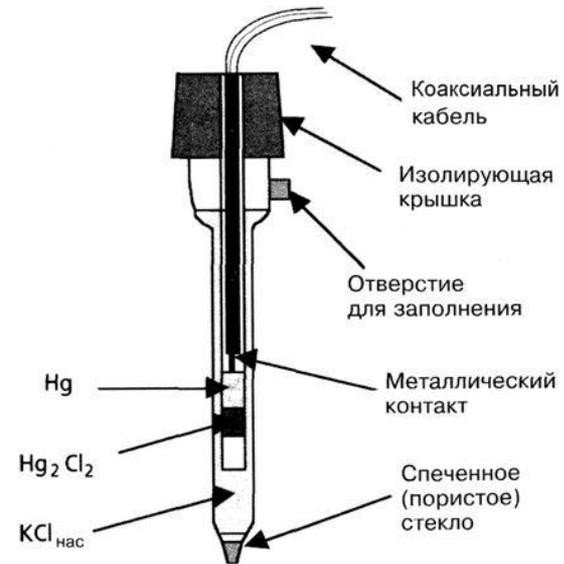
малорастворимой соли серебра (обычно - **хлорида** (ХСЭ) благодаря

стабильности потенциала и простоте конструкции является одним из наиболее

часто употребляемых в лабораторной практике электродов сравнения.

Представляет собой серебряную

пластинку или проволочку, покрытую



Каломельный электрод

Как при помощи E рассчитывают ПР (KL) ?

Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
	$-\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	0,79
$\Delta G_{\text{использ}}$	$2\text{Hg} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	0,91
	$K = \exp(-\Delta G^0/RT) = \exp(-299200/(8.31*298)) = 3.4*10^{-53}$	-0,7
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,27
	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,04



Уравнение Нернста



W. Nernst

Вальтер Герман Нернст

Walther Hermann Nernst,

18641864, — 1941

Лауреат Нобелевской премии

Уравнение Нернста

- Электрохимический вариант уравнения изотермы химической реакции.
- $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi$
- $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \Pi$

Зависимость E от pH.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на величину электродного потенциала, является кислотность

среды (pH). Особенно чувствительны к величине pH электродные потенциалы пар, включающих оксоанионы.

Например, для пары бромат-ион / бром:

$$E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2} = E^{\circ} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{C(\text{BrO}_3^-) C^6(\text{H}^+)}{C^{1/2}(\text{Br}_2) C^3(\text{H}_2\text{O})}$$

$$E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2} = 0.11 \text{ В} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{C(\text{BrO}_3^-) C^6(\text{H}^+)}{C^{1/2}(\text{Br}_2) C^3(\text{H}_2\text{O})}$$

Определение диапазона рН, в котором
будет копропорционировать бром:

