

***ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ***

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления.

Степень окисления (СО) - определяется как условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

- 1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в металле или в простой молекуле равна нулю (H_2 , N_2 , O_3)**
- 2. Некоторые элементы имеют постоянную степень окисления:**
 - элементы I, II-ой групп, главных подгрупп периодической системы Менделеева, соответственно для I: +1, для II: +2,
 - фтор F^{-1} ,
 - алюминий Al^{+3} ,
 - цинк Zn^{+2}

– кислород O^{-2} (Исключение: $O^{+2}F_2^{-1}, H_2^{+1}O_2^{-1}$)

– водород H : $+1$ (Исключение: гидриды $Li^{+1}H^{-1}, Ba^{+2}H_2^{-1}$)

ПРАВИЛО: В целом молекула электронейтральна.

Сумма произведений степеней окисления элемента на количество этого элемента в химическом соединении, *равна нулю* для молекулы или заряду иона в молекулярном ионе

количество катионов (+) = количеству анионов (-)

Задание: рассчитать степень окисления атома азота в соединениях KNO_2 и HNO_3 .



$$1 \times (+1) + 1 \times x + 2 \times (-2) = 0$$

$$x = +3$$



$$1 \times (+1) + 1 \times x + 3 \times (-2) = 0$$

$$x = +5$$

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

-реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ

ОВР – единый процесс, состоящий из двух полуреакций:

Полуреакции окисления

Полуреакции восстановления

идущих одновременно

ОКИСЛЕНИЕ: процесс потери электронов атомом, молекулой или ионом

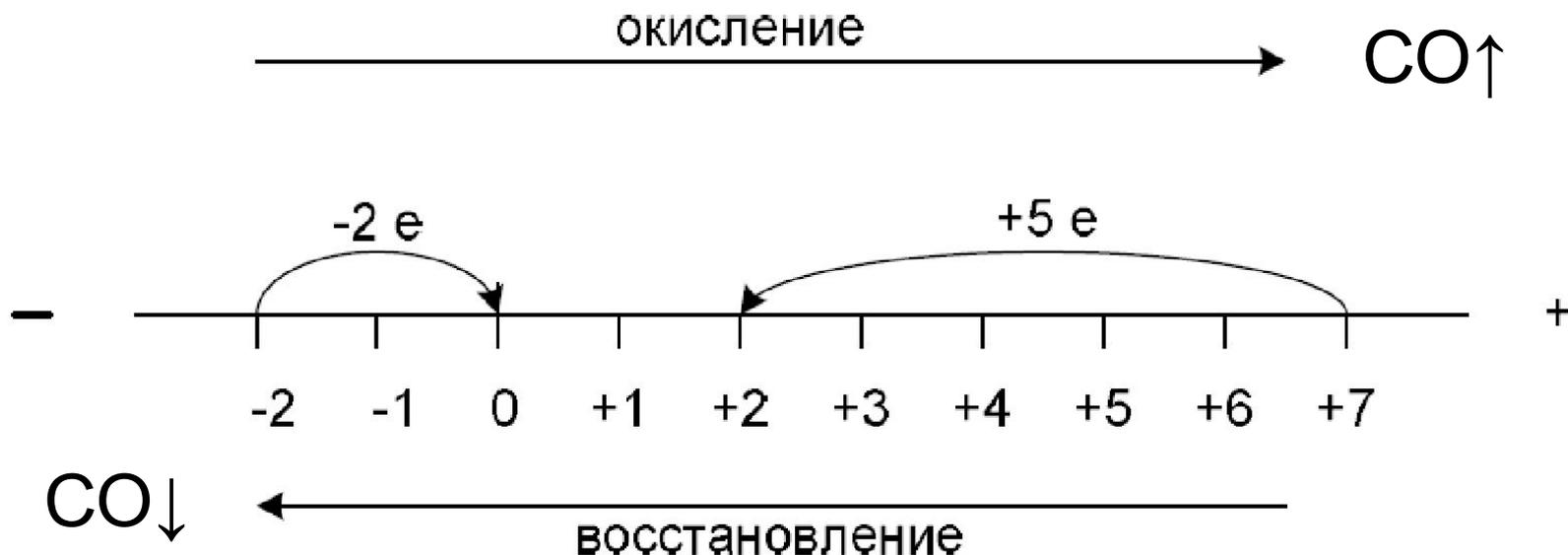
ОКИСЛИТЕЛЬ: вещество, атомы, молекулы или ионы которого принимают электроны

ВОССТАНОВЛЕНИЕ: процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом

ВОССТАНОВИТЕЛЬ: вещество, атомы, молекулы или ионы которого отдают электроны

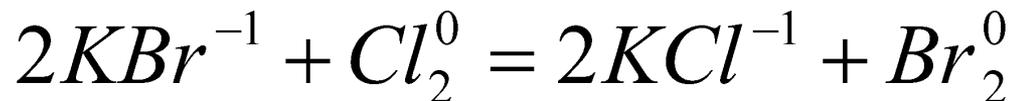
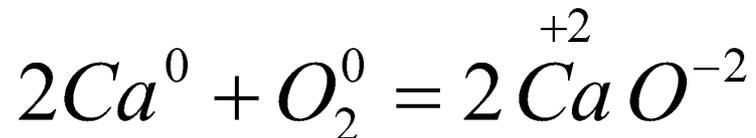
ОКИСЛИТЕЛЬ восстанавливается

Восстановитель ОКИСЛЯЕТСЯ

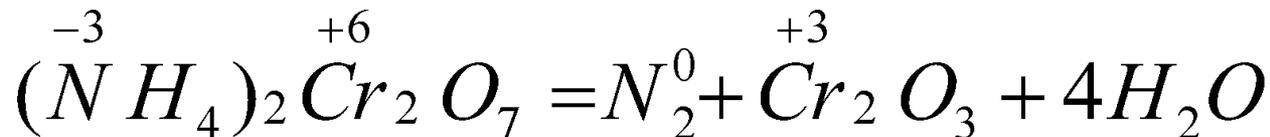
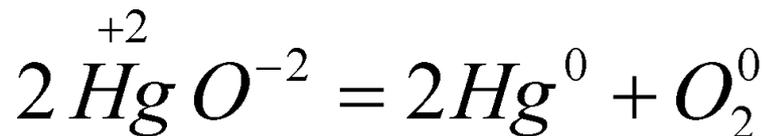


ТИПЫ ОВР

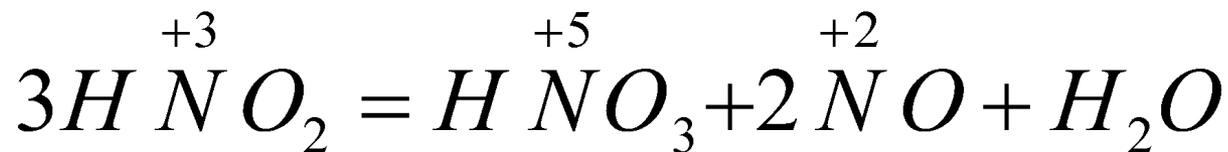
1. Межмолекулярные ОВР - реакции с изменением СО атомов в молекулах разных веществ



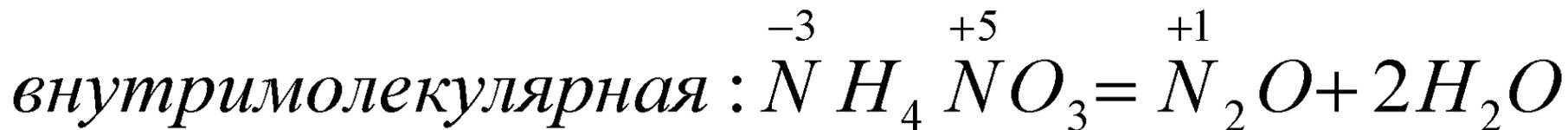
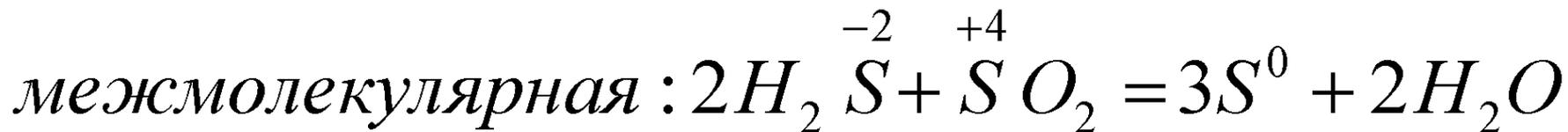
2. Внутримолекулярные ОВР – реакции с изменением СО разных атомов в составе одной молекулы



3. Реакции диспропорционирования – реакции с изменением СО одинаковых атомов в молекуле одного вещества



4. Реакции конпропорционирования – при реакции атомы одного элемента, находящиеся в разных СО, переходят к общей (промежуточной) СО



ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ

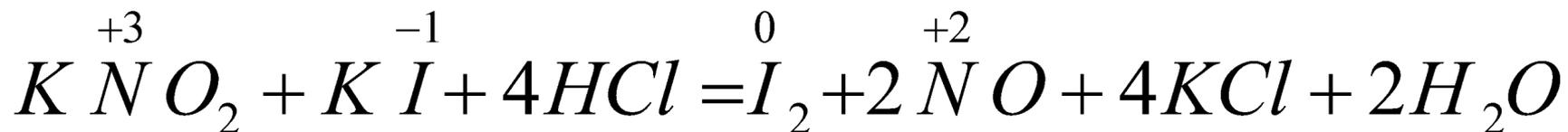
1. Простые вещества, образуемые атомами VIA и VIIA групп с высокой электроотрицательностью (O_2 , Cl_2 , Br_2).
2. Вещества, содержащие элементы в высших и промежуточных СО в виде ионов (Fe^{+3} , $KMnO_4$, H_2SO_4 , $KClO_4$).
3. Перекисные соединения (H_2O_2 , K_2O_2)

ТИПИЧНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

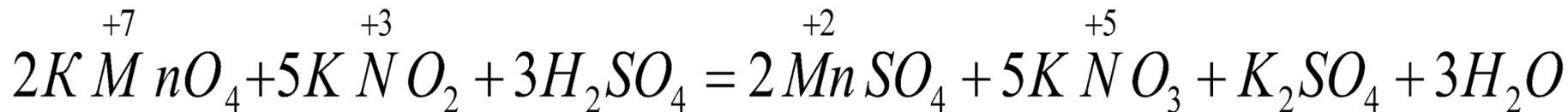
1. Простые вещества, атомы которых имеют низкую электроотрицательность (Na, K, Li)
2. Катионы металлов в низких СО (Fe^{2+})
3. Простые анионы (S^{2-} , Cl^- , Br^-)
4. Кислородсодержащие анионы с элементом в низшей СО (NO_2^- , SO_3^-)

Вещество в промежуточной степени окисления может вести себя

и как окислитель:

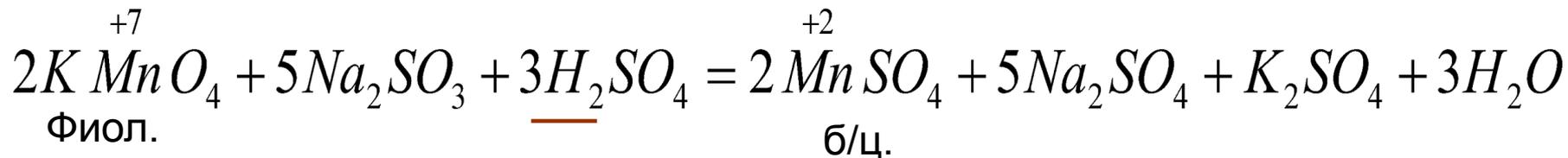


и как восстановитель:

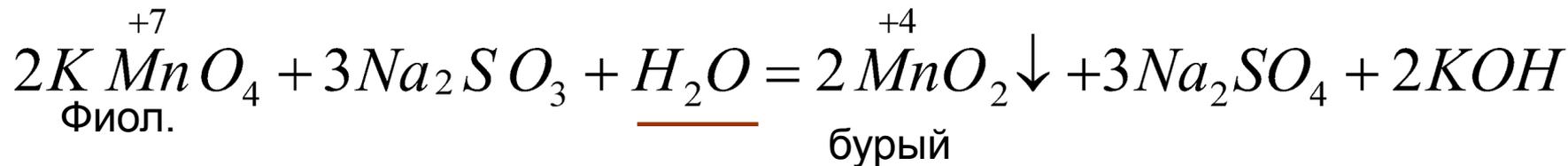


ПРОТЕКАНИЕ ОВР ЗАВИСИТ ОТ pH СРЕДЫ

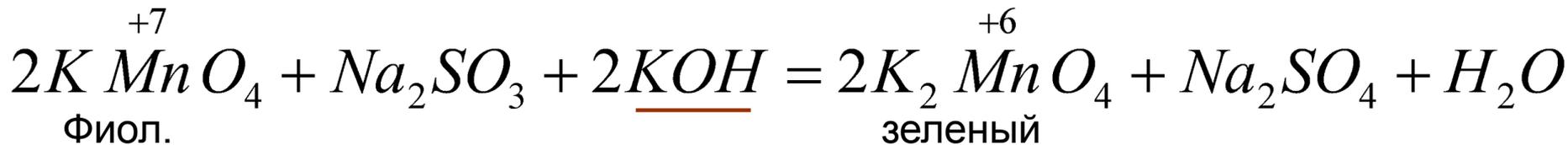
1. Кислотная среда



2. Нейтральная среда



3. Щелочная среда

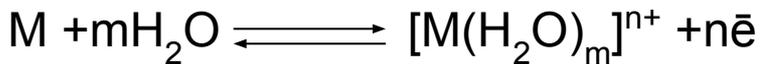


ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

- Пластинку металла **M** погрузим в волю или раствор
- Небольшая часть металла в результате гидратации переходит в раствор в виде ионов **Mⁿ⁺**
- При этом пластинка металла приобретает отрицательный заряд

РЕЗУЛЬТАТ:

1. На границе металл-раствор устанавливается равновесие

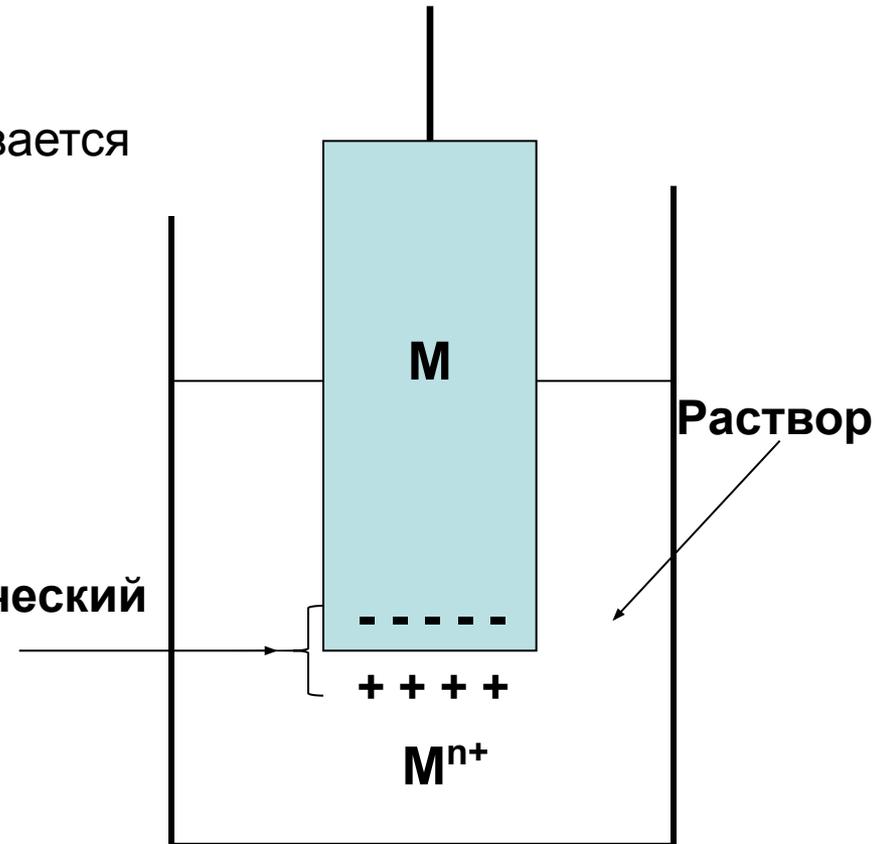


2. Катионы металла в растворе концентрируются у поверхности отрицательно заряженной пластины.

3. Образуется двойной электрический слой

4. На границе металл-раствор возникает скачок электрического потенциала

двойной
электрический
слой



Скачок потенциала на границе металл-раствор электролита называют

ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ - E [В]

Величина электродного потенциала зависит от :

- природы вещества
- концентрации вещества
- температуры

Ур. Нернста

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}$$

E – электродный потенциал

E^0 – стандартный электродный потенциал

R – универсальная газовая постоянная

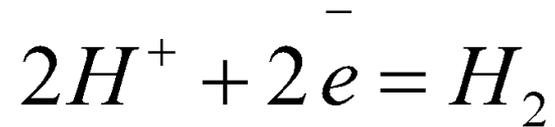
T – температура

F – постоянная Фарадея ($9,64 \times 10^4$ Кл/моль)

n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (E^0) – потенциал данного электродного процесса при концентрациях каждого из участвующих веществ 1 моль/л

Стандартный электродный потенциал определяется экспериментально относительно **стандартного водородного электрода**



$$E^0_{2H^+/H_2} = 0$$

$$E_{2H^+/H_2} = +0.059 \lg[H^+]$$

$$E_{2H^+/H_2} = -0.059 \text{ pH}$$

Направление ОВР

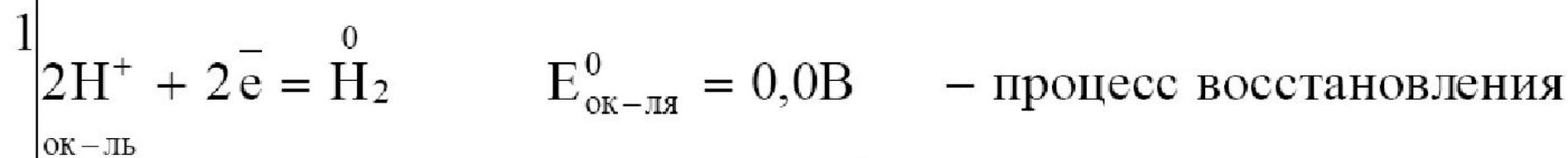
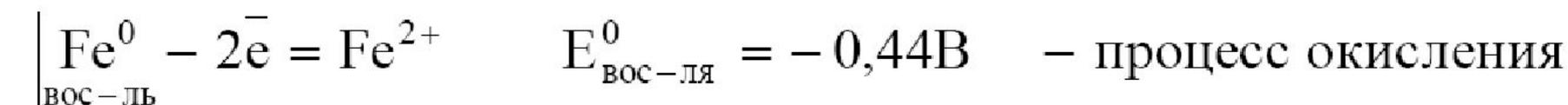
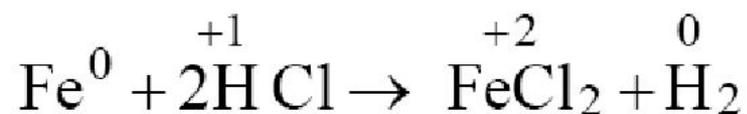
Количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей и восстановителей или стандартные потенциалы электродов.

$$E^0_{\text{окислителя}} > E^0_{\text{восстановителя}}$$

окислительно-восстановительная реакция протекает в
прямом направлении

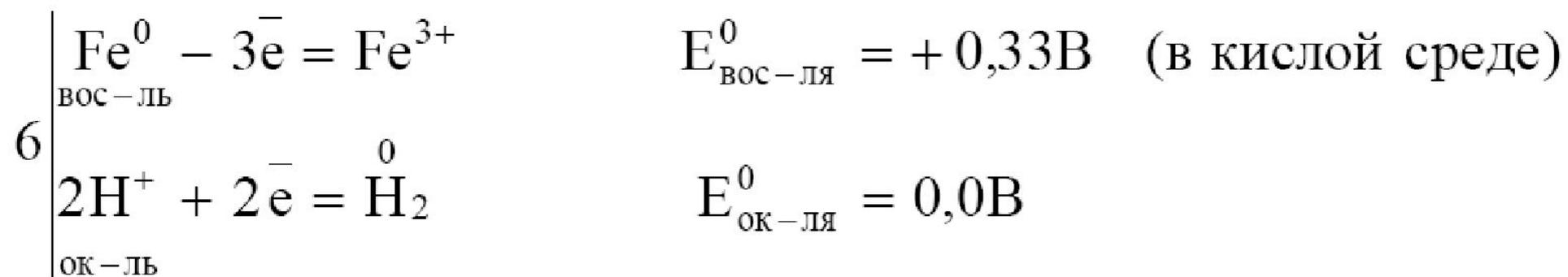
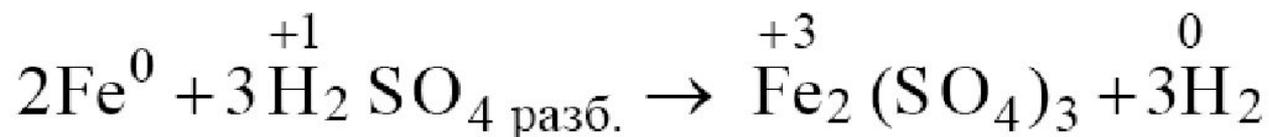
Например:

Возьмем реакцию, в результате которой железо окисляется до железа (II):

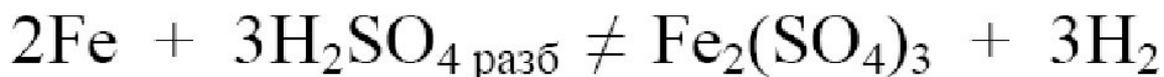


Так как $E_{\text{ок-ля}}^0 > E_{\text{вос-ля}}^0$, реакция возможна.

Рассмотрим возможность окисления железа до железа (III):

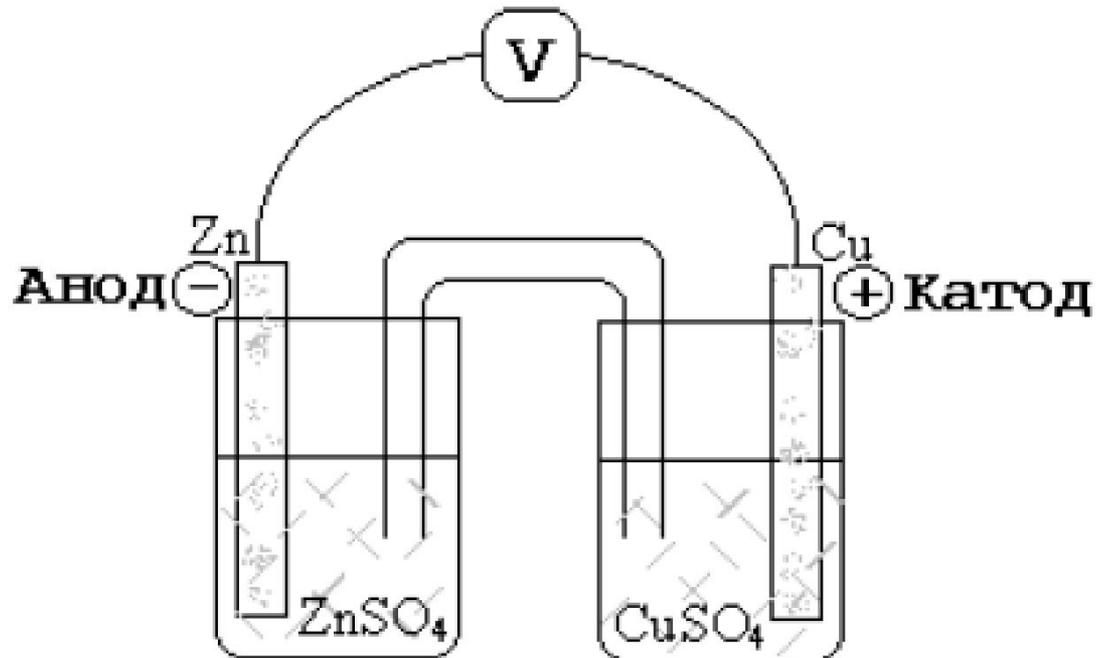


Так как $E^0_{\text{ок-ля}} < E^0_{\text{вос-ля}}$, реакция невозможна.



Гальванический элемент Даниэля-Якоби

1. Состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 .
2. Электроды соединены металлическим проводником, а растворы – солевым мостиком.
3. Солевой мостик – это трубка, заполненная концентрированным раствором электролита с равными или близкими подвижностями анионов и катионов (например, KCl). Один конец трубки погружён в раствор ZnSO_4 , другой – CuSO_4 .



При погружении металлического проводника в раствор, содержащий катионы того же самого металла, устанавливается динамическое равновесие между катионами M^{n+} , находящимися в растворе, и атомами M на поверхности электрода:



На границе электрод – раствор образуется разность потенциалов - **двойной электрический слой**.

При работе элемента Даниэля – Якоби протекают следующие процессы:

1) реакция окисления цинка



Процессы окисления в электрохимии получили название **анодных процессов**, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют **анодами**

2) реакция восстановления ионов меди



Процессы восстановления в электрохимии получили название **катодных процессов**, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют **катадами**

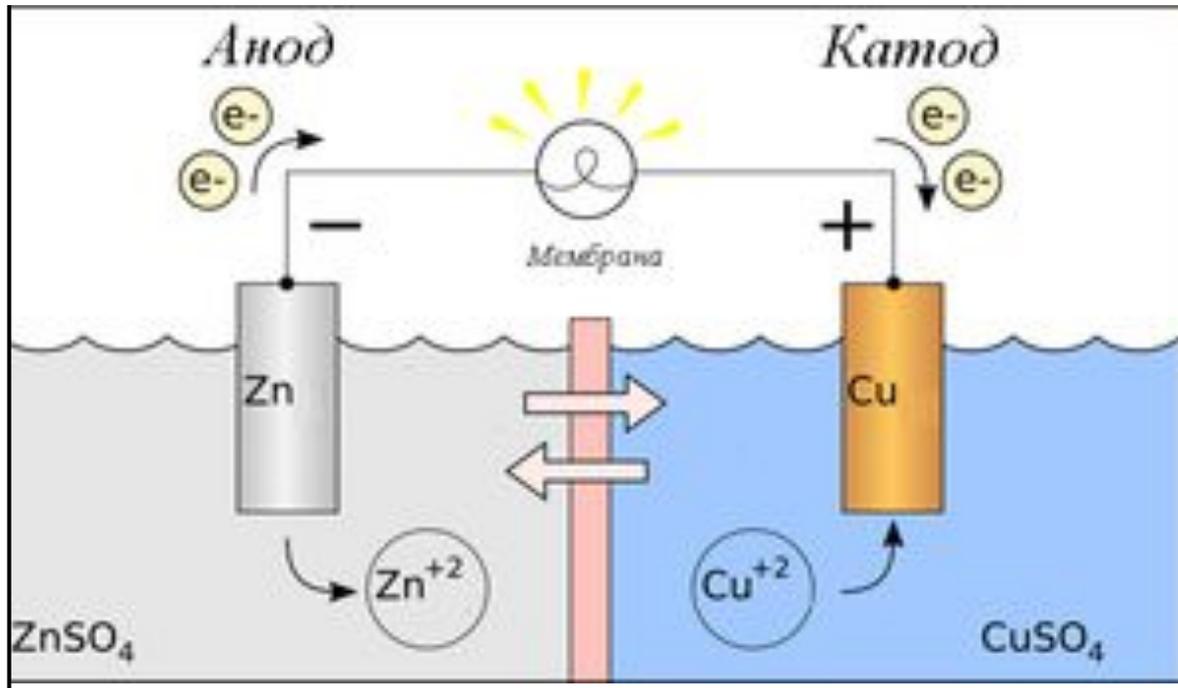
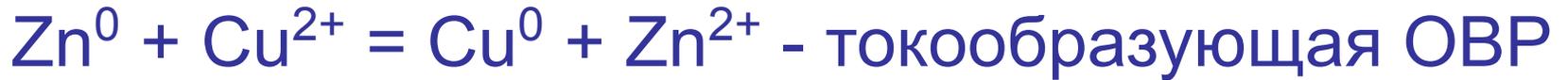
3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе:

Анионы $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ к аноду ; Катионы $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \rightarrow$ к катоду.

Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

Сумма электродных реакций:



ТАКИМ ОБРАЗОМ:

если ОВР в электрохимической цепи протекает самопроизвольно, то такая цепь называется **гальваническим элементом**. Гальванические элементы находят применение в качестве **химических источников тока**.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой (ЭДС)**.

ЭДС – максимальное напряжение электрического поля, соответствующее обратимому протеканию ОВР реакции при работе гальванического элемента

ЭДС гальванического элемента равна разности равновесных потенциалов положительного электрода (катода) и отрицательного электрода (анода).

$$ЭДС = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}}$$

$$ЭДС = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$