

Лекция № 17

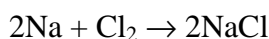
Окислительно-восстановительные реакции

Основные понятия и законы: окислительно-восстановительная (ОВР); окисление восстановление, полуреакция, окислитель, восстановитель; окислительно-восстановительная система (пара); окислительно-восстановительный (редокси-) потенциал, электродный потенциал, стандартный окислительно-восстановительный потенциал; направленность протекания ОВР, электродвижущая сила ОВР; типы ОВР: межмолекулярная, внутримолекулярная, диспропорционирования.

Перечень умений: составлять уравнения ОВР; рассчитывать величины окислительно-восстановительных потенциалов; характеризовать окислительно-восстановительные свойства веществ; определять направление самопроизвольного протекания ОВР.

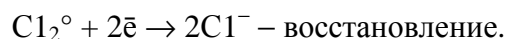
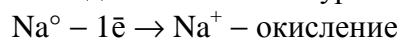
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, в которых реагирующие вещества или их составные части обмениваются электронами. Такая формулировка соответствует современной электронной теории ОВР, утвердившейся в химии с начала XX века.

Например, при протекании реакции



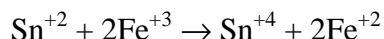
смещение электронных плотностей столь велико, что можно говорить о переносе электронов от натрия к хлору.

В соответствии с электронной теорией в каждой ОВР можно выделить два процесса: отдачу и присоединение электронов. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс их присоединения – восстановлением. При протекании ОВР окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Таким образом, ОВР представляет собой совокупность двух сопряженных процессов (полуреакций) – окисления и восстановления. Например, в приведенной выше ОВР можно выделить такие полуреакции:

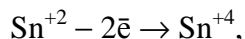


Частицы или вещества, отдающие электроны, называются восстановителями (Red), а частицы или вещества, принимающие электроны, называются окислителями (Ox). Так, в приведенной реакции натрий (атом Na) – восстановитель, а хлор (молекула Cl₂) – окислитель. При протекании ОВР окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

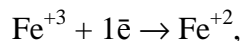
Принимать или отдавать электроны могут не только атомы, но и ионы. Например, в реакции



ионы олова отдают электроны



а ионы железа – принимают



то есть Red – ионы Sn⁺² и Ox – ионы Fe⁺³.

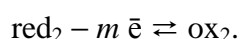
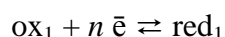
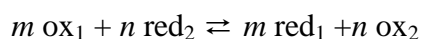
Атомы и ионы, проявляющие окислительные и восстановительные свойства, могут входить в состав более сложных частиц (молекул, радикалов, многоатомных ионов). Поэтому понятия "окислитель" и "восстановитель" могут относиться и к этим сложным частицам (Cl₂^o, Fe₂O₃, [Sn⁺²(OH)₄]²⁻, Cl^o и т.д.).

Присоединение или отдача электронов приводит к изменению степеней окисления (CO) элементов, что является основным признаком окислительно-восстановительной реакции. Отсюда вытекает еще одно определение ОВР: окислительно-восстановительными называются реакции, в ходе которых изменяются степени окисления элементов, входящих в реагирующие вещества. Это определение значительно более удобно для практических целей, т.к. не связано с такими не всегда однозначными или трудно анализируемыми понятиями как перенос электрона или изменение электронной плотности химически связанных атомов.

В результате ОВР степень окисления восстановителя (Red) повышается (он окисляется), а СО окислителя (Ox) снижается (он восстанавливается).

В соответствии с принципом сохранения электрического заряда должен соблюдаться электронный баланс: количество электронов, отданных восстановителем, равняется количеству электронов, принятых окислителем. Поэтому в уравнении ОВР (1) число передаваемых электронов равно общему кратному $n \cdot m$ чисел электронов n и m , передаваемых в полуреакциях (2) и (3). Электронный баланс определяет появление стехиометрических коэффициентов m (при ox_1 и red_1) и n (при ox_2 и red_2) в уравнении (1).

Разумеется, между окисленной и восстановленной формой каждой ОВ-системы, как и в реакции в целом, могут установиться состояния равновесия:



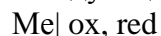
Окислительно-восстановительные системы могут различаться своим агрегатным состоянием; они могут быть гомогенными и гетерогенными. Например: $CO_{2(g)}/CO_{(g)}$, $FeCl_{3(p)}/FeCl_{2(p)}$, $CuO_{(к)}/Cu_{(к)}$, $H_2O_{(г)}/H_{2(г)}$, $H_2SO_{4(p)}/H_{2(г)}$, $FeCl_{2(p)}/Fe_{(к)}$.

Контрольный вопрос. Какие из следующих систем относятся к окислительно-восстановительным: $Zn_{(к)}/ZnO_{(к)}$, $Zn_{(к)}/Zn(NO_3)_{2(p)}$, $Zn(NO_3)_{2(p)}(1 \text{ н.})/ZnSO_4(p)(1 \text{ н.})$?

Окислительные или восстановительные свойства изолированных частиц (например, атомов, ионов или молекул в разреженном газе или в плазме) можно количественно характеризовать, соответственно, энергиями сродства $E_{ср}$ и ионизации $E_{и}$. Чем выше $E_{ср}$, тем сильнее окислительные свойства частицы и чем выше $E_{и}$, тем слабее ее восстановительные свойства. В конденсированных фазах (твердой или жидкой) существенным становится вклад межчастичных взаимодействий как, например, энергия кристаллической решетки или энергия содвигания частиц в растворах. Поэтому строгая корреляция между свойствами и величинами $E_{ср}$ или $E_{и}$ в конденсированных фазах утрачивается.

В общем случае окислительные или восстановительные свойства систем можно количественно оценить с помощью устройства, называемого окислительно-восстановительным электродом, которое состоит из металла или другого электронного проводника (электрода), приведенного в контакт с изучаемой ОВ-системой. На границе электрод–ОВ-система образуется двойной электрический слой. Возникающая в результате разность потенциалов между электродом и ОВ-системой называется окислительно-восстановительным потенциалом (ОВ-потенциалом) или редоксипотенциалом. ОВ-потенциал является частным случаем более общего физического понятия – межфазного скачка потенциала. Последний возникает при контакте любых двух фаз (например, контактная разность потенциалов двух металлов). Если фаза 1 (электрод) – электронный проводник, а фаза 2 – ОВ-система, то соответствующий им межфазный скачок потенциала (точнее, гальвани-потенциала) и называется окислительно-восстановительным потенциалом системы.

Схематически ОВ-электрод обозначают следующим образом



Величина ОВ-потенциала количественно характеризует окислительно-восстановительные свойства системы. Уже из приведенной простой схемы легко видеть, что чем сильнее окислительные свойства ox -формы (т.е. чем сильнее ее частицы притягивают к себе электроны от других частиц и из электрода), тем больше алгебраическая величина ОВ-потенциала. И наоборот, чем сильнее восстановительные свойства red -формы, тем меньше алгебраическая величина ОВ-потенциала.

Однако измерить абсолютную величину ОВ-потенциала невозможно. В электрической цепи из проводников, необходимой для подключения гальванометра, с неизбежностью появляется по крайней мере еще одна некомпенсируемая межфазная разность потенциалов, являющаяся ОВ-потенциалом. Поэтому на практике приходится измерять относительные

величины ОВ-потенциалов, представляющие собой разность потенциалов двух электродов, один из которых содержит изучаемую ОВ-систему, а второй – некую ОВ-систему сравнения.

В качестве общепринятого электрода сравнения для процессов в водных средах условились применять так называемый водородный электрод, который состоит из платинового электрода в контакте с ОВ-системой $2\text{H}^+/\text{H}_2$: $\text{Pt} | 2\text{H}^+, \text{H}_2$. При стандартных условиях, т.е. при концентрации (активности) ионов H^+ , равной 1 моль/л, и парциальном давлении H_2 , равном 1 атм, потенциал этого электрода условно принимают равным нулю.

ОВ-потенциалы, измеренные при стандартных условиях (т.е., когда все вещества, входящие в ОВ-систему, находятся в стандартном термодинамическом состоянии), называются стандартными. Потенциалы, найденные в условиях равновесия (когда суммарный ток через поверхность электрода равен нулю), называются равновесными. В справочных таблицах приводят значения стандартных равновесных окислительно-восстановительных потенциалов для различных ОВ-систем.

Зависимость ОВ-потенциала от концентрации частиц, образующие ох- и red-формы, а также от температуры описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_{\text{ox/red}},$$

где $\varphi_{\text{ox/red}}$ – окислительно-восстановительный потенциал, В; $\varphi_{\text{ox/red}}^{\circ}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал изучаемой системы, В; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; n – число электронов, переносимых в полуреакции; $Q_{\text{ox/red}}$ – так называемое "концентрационное частное" полуреакции, записанной по обычному правилу, т.е. в сторону восстановления: $\text{ox} + n\bar{e} \rightarrow \text{red}$.

Концентрационное частное Q реакции записывают так же, как и выражение константы равновесия с той разницей, что в него входят текущие неравновесные молярные концентрации частиц (а не равновесные, как в K). Так, для реакции (или полуреакции) общего вида



где квадратные скобки обозначают не обязательно равновесную концентрацию. При записи Q действительны все правила и особенности, действующие при записи выражений для констант равновесия.

Символически выражение (5) для концентрационного частного полуреакции $\text{ox} + n\bar{e} \rightarrow \text{red}$ записывают также следующим образом: $Q_{\text{ox/red}} = \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$, желая подчеркнуть, что в числителе помещают концентрации частиц, составляющих red-форму, а в знаменателе – ох-форму. Это позволяет записать уравнение (4) в следующем виде:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \quad (6)$$

Уравнение Нернста часто записывают "с плюсом":

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_{\text{red/ox}} \quad (7)$$

или

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (8)$$

подставляя в него концентрационное частное $Q_{\text{red/ox}}$ для полуреакции, записанной в обратном направлении – в сторону окисления: $\text{red} - n\bar{e} \rightarrow \text{ox}$. Очевидно, что $Q_{\text{red/ox}} = \frac{1}{Q_{\text{ox/red}}}$ и

$$\ln Q_{\text{red/ox}} = -\ln Q_{\text{ox/red}}.$$

Переходя к десятичным логарифмам и подставляя численные значения констант R , и F , получаем для стандартной температуры 298К:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (9)$$