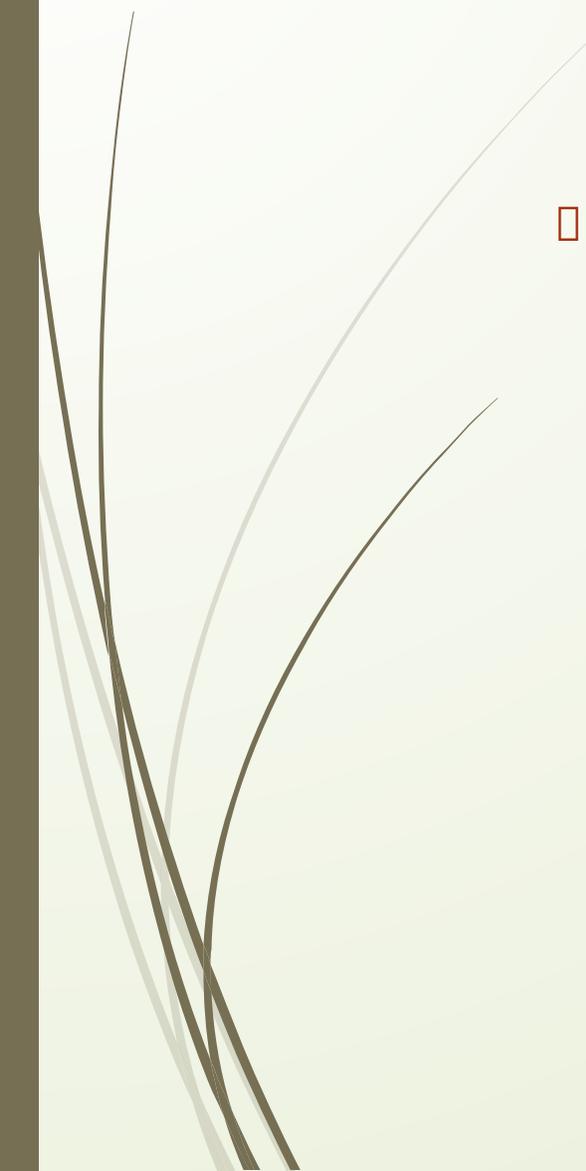




ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ



Что такое ОВР?

- Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — это встречно-параллельные химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.
- 

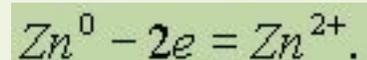
Виды окислительно-восстановительных реакций

- Межмолекулярные — реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах разных веществ, например:
$$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{HCl}$$
- Внутримолекулярные — реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах одного и того же вещества, например:
$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$$
- Диспропорционирование (самоокисление-самовосстановление) — реакции, в которых один и тот же элемент выступает и как окислитель, и как восстановитель, например:
$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$$
- Репрпропорционирование (конпропорционирование) — реакции, в которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления, например:
$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$

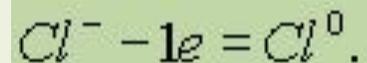
Окисление

□ **Окисление - это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.**

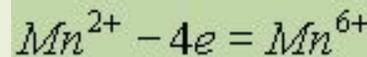
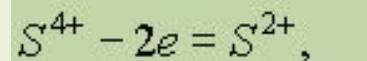
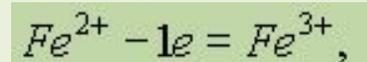
Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд:



Если отрицательно заряженный ион (заряд -1), например Cl^- , отдает 1 электрон, то он становится нейтральным атомом:



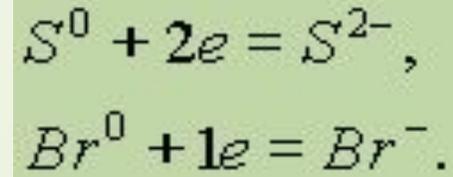
Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:



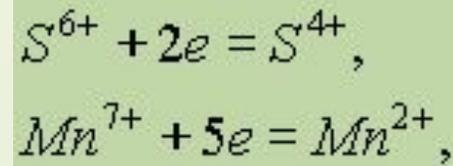
Восстановление

- **Восстановление** — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

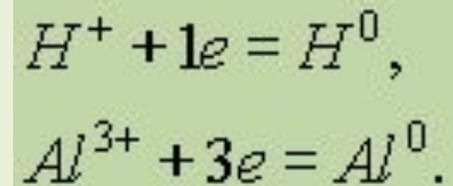
Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион:

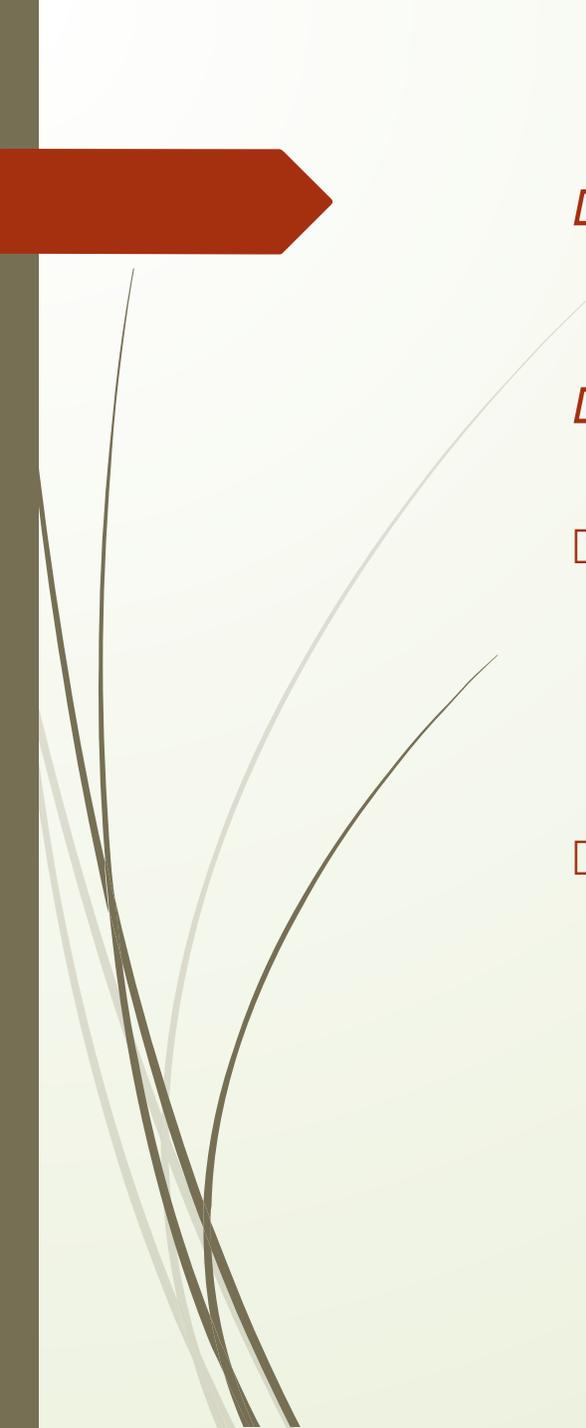


Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается:



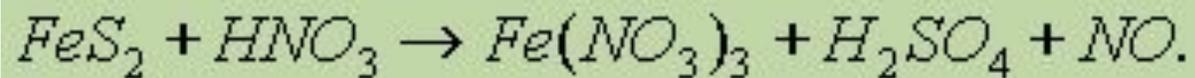
или он может перейти в нейтральный атом:



- 
- **Окислителем** является атом, молекула или ион, **принимаящий электроны. Восстановителем** является атом, молекула или ион, **отдающий электроны.**
 - **Окислитель** в процессе реакции **восстанавливается, восстановитель — окисляется.**
 - Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому.
 - Однако для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций не имеет существенного значения, какая связь при этом образуется — ионная или ковалентная. Поэтому для простоты будем говорить о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

Определение стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР

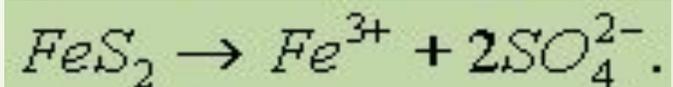
- При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов. Как правило, коэффициенты подбирают, используя либо метод **электронного баланса**, либо метод **электронно-ионного баланса** (иногда последний называют методом **полуреакций**).
- В качестве примера составления уравнений окислительно-восстановительных реакций рассмотрим процесс окисления пирита концентрированной азотной кислотой.
- Прежде всего определим продукты реакции. HNO_3 является сильным окислителем, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{6+} , а железо — до Fe^{3+} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 . Мы выберем NO :



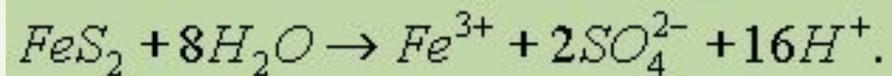
- Где будет находиться H_2O (в левой или правой части), мы пока не знаем.

- 
- 1. Применим сначала **метод электронно-ионного баланса (полуреакций)**. В этом методе рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекает реакция.
 - При составлении уравнений процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (если среда кислая), или молекулы воды и гидроксид-ионы (если среда щелочная). Соответственно и в получаемых продуктах в правой части электронно-ионного уравнения будут находиться ионы водорода и молекулы воды (кислая среда) или гидроксид-ионы и молекулы воды (щелочная среда).
 - Т. е. при написании электронно-ионных уравнений нужно исходить из состава ионов, действительно имеющих в растворе. Кроме того, как и при составлении сокращенных ионных уравнений, вещества малодиссоциирующие, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа следует писать в молекулярной форме.

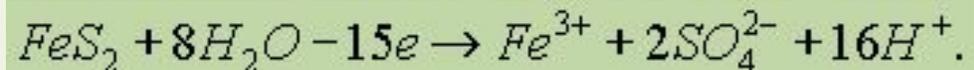
- Рассмотрим для нашего случая полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} ($Fe(NO_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы, гидролизом пренебрегаем) и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



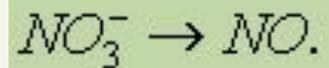
- Для того чтобы уравнивать кислород, в левую часть добавим 8 молекул H_2O , а в правую — 16 ионов H^+ (среда кислая):



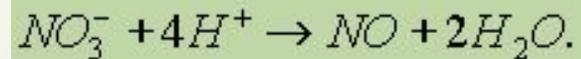
- Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



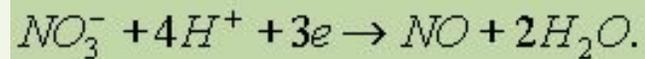
- Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:



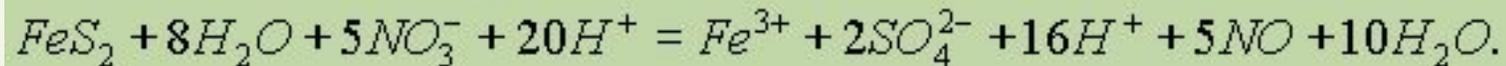
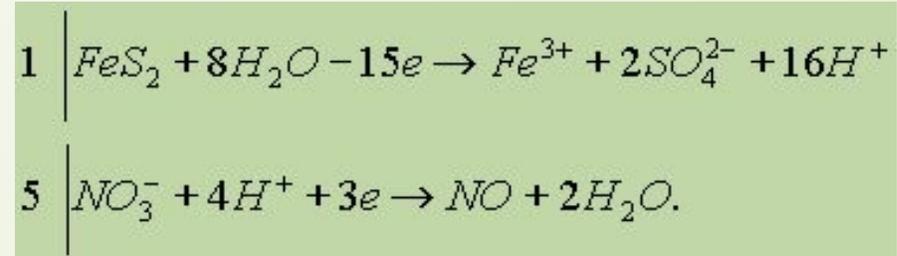
- Необходимо отнять у NO_3 2 атома O. Для этого к левой части добавим 4 иона H^{1+} (кислая среда), а к правой — 2 молекулы H_2O :



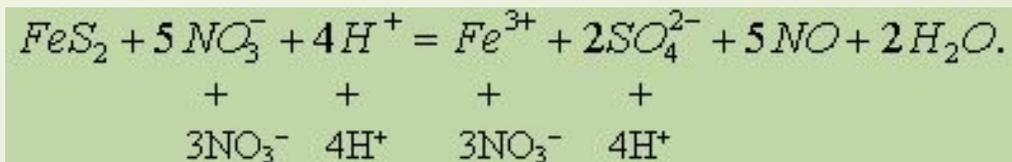
- Для уравнивания заряда к левой части (заряд +3) добавим 3 электрона:



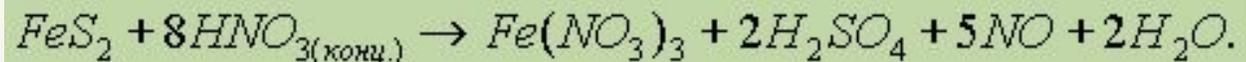
- Окончательно имеем:



- Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

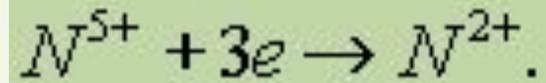


- Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов NO_3^- и H^+ находим молекулярное уравнение реакции:

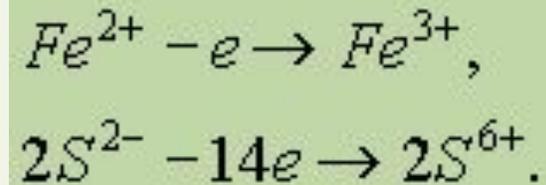


- Обратите внимание, что для определения количества отданных и принятых электронов вам ни разу не пришлось определять степень окисления элементов. Кроме того, мы учли влияние среды и автоматически определили, что H_2O находится в правой части уравнения. Несомненно то, что этот метод гораздо больше соответствует химическому смыслу, чем стандартный метод электронного баланса, хотя последний несколько проще для понимания.

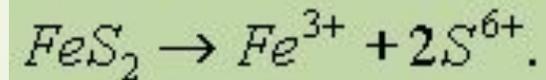
- 2. Уравняем данную реакцию методом **электронного баланса**. Процесс восстановления описывается:



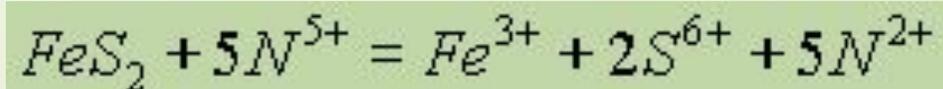
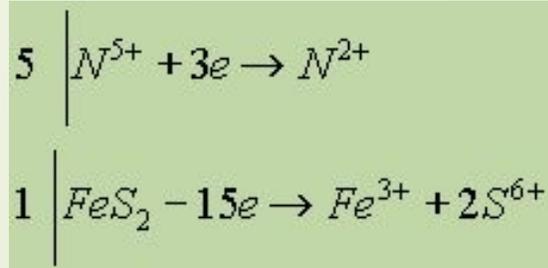
- Сложнее составить схему окисления, поскольку окисляются сразу два элемента — Fe и S. Можно приписать железу степень окисления 2+, сере 1- и учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:



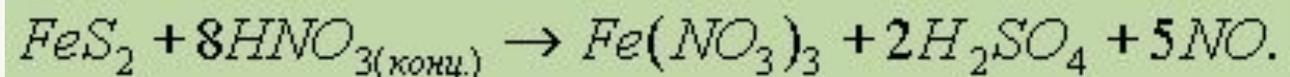
- Можно, однако, обойтись без определения степеней окисления и записать схему, напоминающую схему



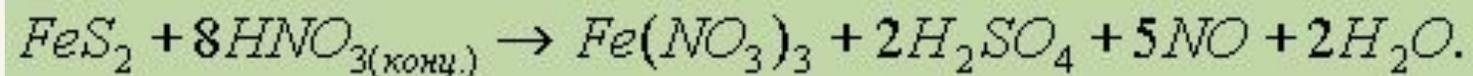
- Правая часть имеет заряд +15, левая — 0, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов. Записываем общий баланс:



- Пять молекул HNO_3 идут на окисление FeS_2 , и еще три молекулы HNO_3 необходимы для образования $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

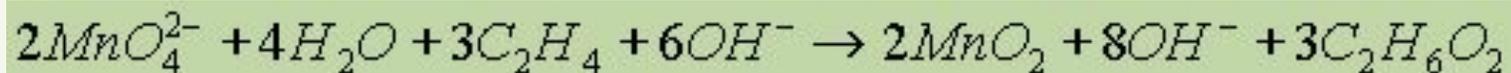
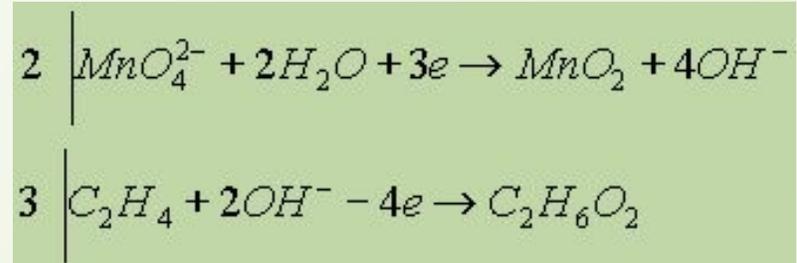


- Чтобы уравнять водород и кислород, добавляем в правую часть две молекулы H_2O :

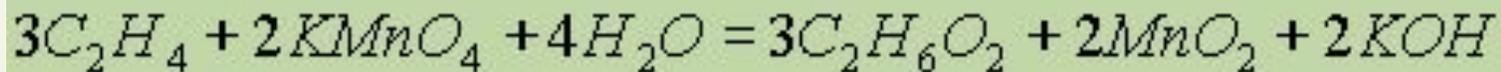


- Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях, в частности, с участием органических соединений, в которых даже процедура определения степеней окисления является очень сложной.

- Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через водный раствор перманганата калия. В результате этилен окисляется до этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, а перманганат восстанавливается до оксида марганца (IV), кроме того, как будет очевидно из итогового уравнения баланса, справа образуется также гидроксид калия:



- После проведения необходимых сокращений подобных членов записываем уравнение в окончательном молекулярном виде



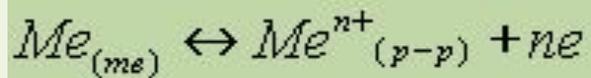


Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций

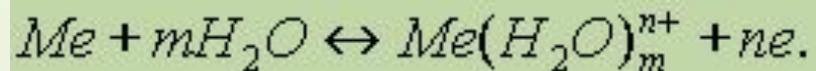
- Возможность протекания любой окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях обусловлена рядом причин: температурой, природой окислителя и восстановителя, кислотностью среды, концентрацией веществ, участвующих в реакции, и т. д. Учесть все эти факторы бывает трудно, но, помня о том, что любая окислительно-восстановительная реакция протекает с переносом электронов от восстановителя к окислителю, можно установить критерий возможности протекания такой реакции.
- Количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются **нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей и восстановителей** (или стандартные потенциалы электродов).
- Чтобы понять физико-химический смысл таких потенциалов, необходимо проанализировать так называемые электрохимические процессы.

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими

- Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к рассмотрению нескольких достаточно простых ситуаций. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а на металлической пластинке появляется избыток электронов. Чем дальше протекает процесс, тем больше становится заряд, как пластинки, так и жидкой фазы.
- Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает так называемый двойной электрический слой, который тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец, наступает момент, когда между раствором и металлической пластинкой устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:



- или с учетом гидратации ионов в растворе:



- Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и давления.

- 
- При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево и тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. Активные металлы, ионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут в этом случае заряжаться отрицательно, хотя в меньшей степени, чем в чистой воде.
 - Равновесие можно сместить вправо, если тем или иным способом удалять электроны из металла. Это приведет к растворению металлической пластинки. Наоборот, если к металлической пластинке подводить электроны извне, то на ней будет происходить осаждение ионов из раствора.
 - При погружении металла в раствор на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. **Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его жидкой фазой, называют электродным потенциалом.** Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.
 - У изолированного металлического атома (состояние одноатомного пара, возникающее при высоких температурах и высоких степенях разрежения) окислительно-восстановительные свойства характеризуются другой величиной, называемой ионизационным потенциалом. **Ионизационный потенциал — это энергия, необходимая для отрыва электрона от изолированного атома.**
 - Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар металл - раствор. Такие пары называют **полуэлементами**. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к так называемому стандартному водородному электроду, потенциал которого произвольно принят за ноль. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погруженной в раствор кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л и омываемой струёй газообразного водорода под давлением 10^5 Па, при температуре 25 °С.



Ряд стандартных электродных потенциалов

- Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25 °С, и характеризует *стандартный электродный потенциал* металла, обозначаемый обычно как E° .
- Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак “-”, а знак “+” имеют стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.
- Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый **электрохимический ряд напряжений металлов**: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

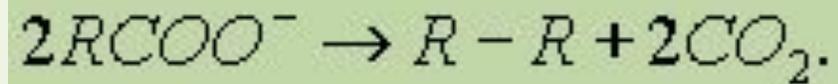
Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

- 1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.
- 2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов после него.
- 3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.
- Как и в случае определения значения E° металлов, значения E° неметаллов измеряются при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и при концентрации всех атомных и молекулярных частиц, участвующих в равновесии, равной 1 моль/л .
- Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому **сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?**
- Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является **положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.**

Электролиз растворов

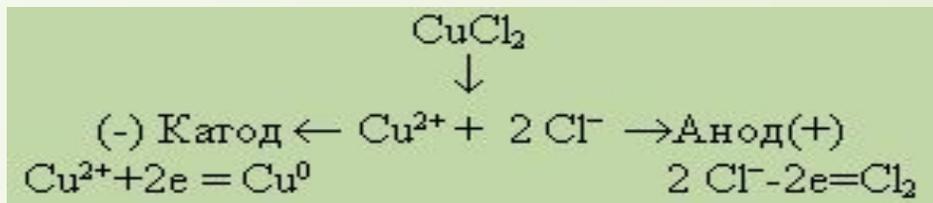
- **Совокупность окислительно-восстановительных реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока, называют электролизом.**
- На катоде источника тока происходит процесс передачи электронов катионам из раствора или расплава, поэтому катод является “восстановителем”. На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод является “окислителем”.
- При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы.
- При проведении электролиза с использованием инертного (не расходуемого) анода (например, графита или платины), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:
 - на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов,
 - на катоде — восстановление катионов и ионов водорода.
- При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) анода процесс усложняется и конкурирующими реакциями на электродах являются:
 - на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, анодное растворение металла — материала анода;
 - на катоде — восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

- При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде следует исходить из положения, что будет протекать та реакция, для которой требуется наименьшая затрата энергии. Кроме того, для выбора наиболее вероятного процесса на аноде и катоде при электролизе растворов солей с инертным электродом используют следующие правила:
- 1. На аноде могут образовываться следующие продукты: а) при электролизе растворов, содержащих в своем составе анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , а также растворов щелочей выделяется кислород; б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- выделяются соответственно хлор, бром, иод; в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:

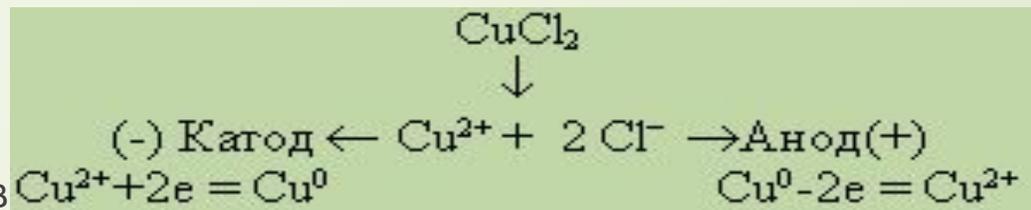


- 2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее Al^{3+} , на катоде выделяется водород; если ион расположен в ряду напряжений правее водорода, то на катоде выделяется металл.

- 3. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений между Al^+ и H^+ , на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода.
- Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора хлорида меди на инертных электродах. В растворе находятся ионы Cu^{2+} и 2Cl^- , которые под действием электрического тока направляются к соответствующим электродам:



- На катоде выделяется металлическая медь, на аноде — газообразный хлор.
- Если в рассмотренном примере электролиза раствора CuCl_2 в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде выделяется медь, а на аноде, где происходят процессы окисления, вместо разрядки ионов Cl^- и выделения хлора протекает окисление анода (меди). В этом случае происходит растворение самого анода, и в виде ионов Cu он переходит в раствор. Электролиз CuCl_2 с растворимым анодом можно записать так:



- Электролиз раств. $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

Закон электролиза Фарадея

- Зависимость количества вещества, образовавшегося под действием электрического тока, от времени, силы тока и природы электролита может быть установлена на основании обобщенного **закона Фарадея**:

$$m = (Э / F) \cdot I \cdot t = (M / n \cdot F) \cdot I \cdot t,$$

- где m — масса образовавшегося при электролизе вещества (г)
- $Э$ — эквивалентная масса вещества (г/моль)
- M — молярная масса вещества (г/моль)
- n — количество отдаваемых или принимаемых электронов
- I — сила тока (А)
- t — продолжительность процесса (с)
- F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96\,500$ Кл/моль = $26,8$ А×ч/моль)