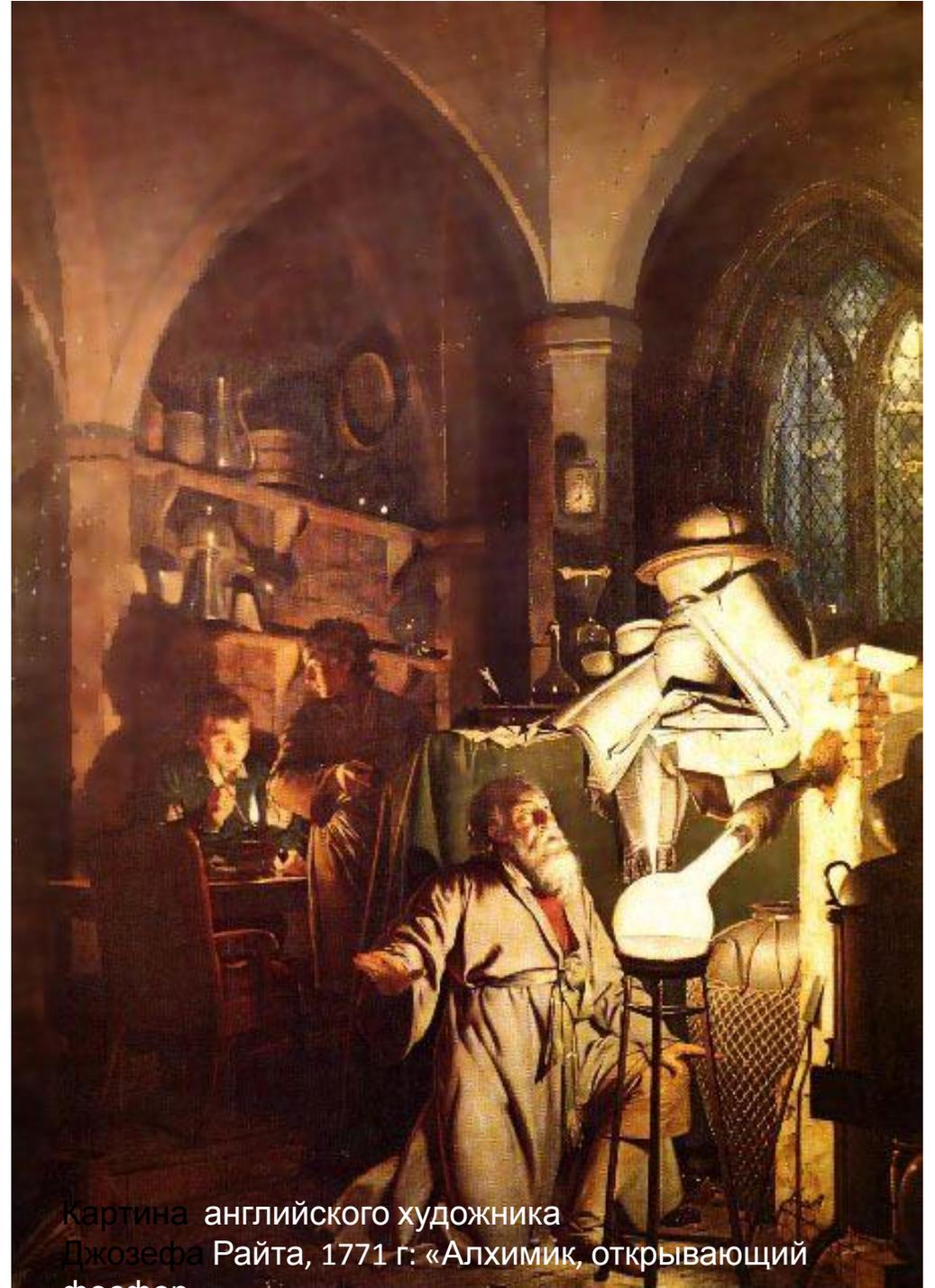
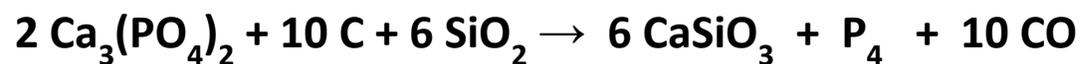


Направление ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

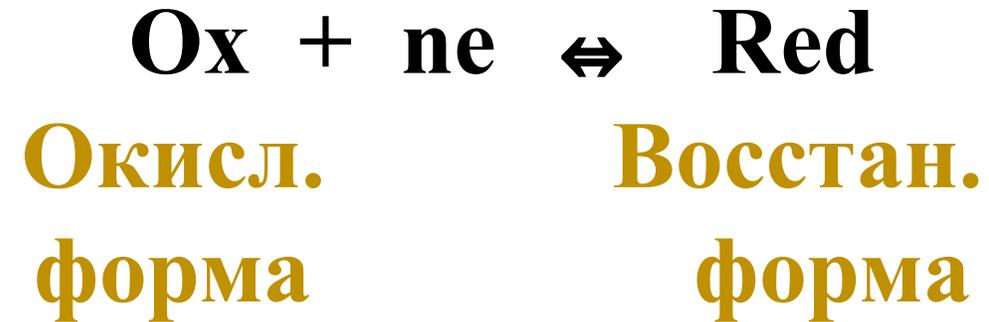
В 1669 году Геннинг Бранд открыл фосфор г.
Гамбург



Картина английского художника
Джозефа Райта, 1771 г: «Алхимик, открывающий
фосфор»

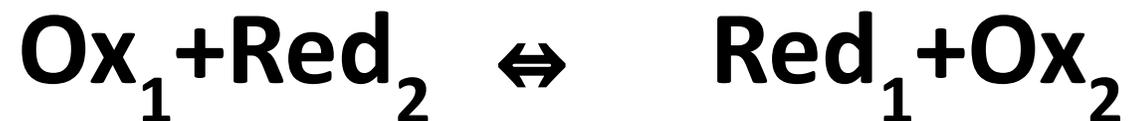
Окислительно-восстановительными реакциями называют реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов.

- Почему одни из окислительно - восстановительных протекают, а другие нет?
- Почему один и тот же окислитель реагирует с одним восстановителем и не реагирует с другим?
- Полностью ли всякий раз происходит превращение взятых в реакцию веществ?
- Что именно, или какая сила движет эти реакции?



Оx и Red взаимосвязаны и это есть окислительно-восстановительная пара (редоксипара).

Общая схема процесса:



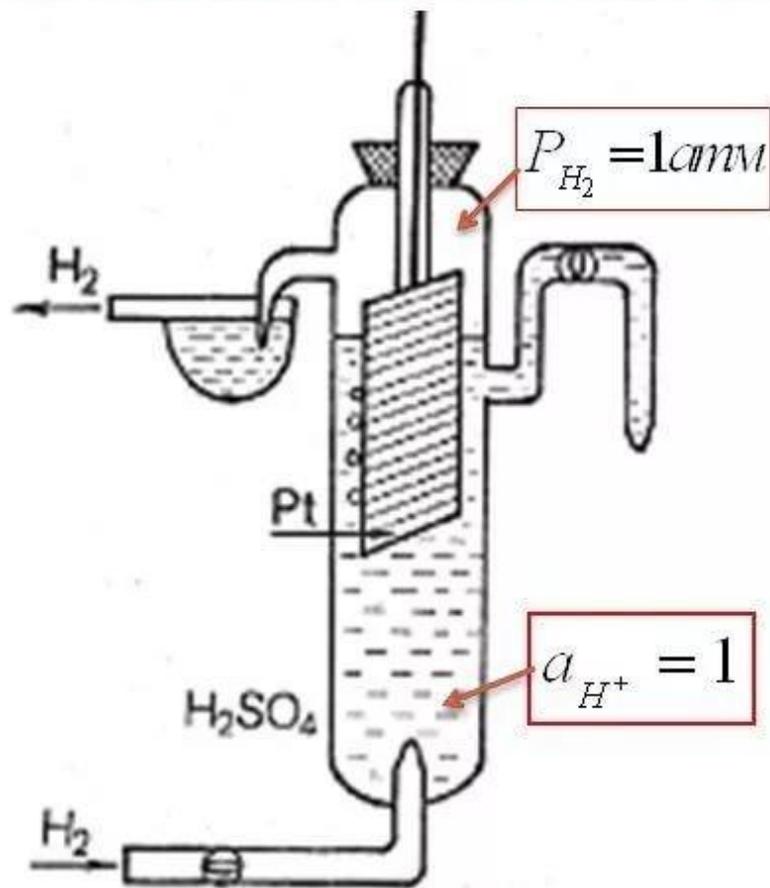
окислитель I + восстановитель II = восстановитель I + окислитель II

Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей из более сильных.

Стандартный (нормальный) окислительно-восстановительный потенциал пар, которые являются растворимыми формами, - это разность потенциалов, которая возникает между стандартным водородным и неактивным (платиновым) электродом, погруженным в раствор, который содержит окисленную и восстановленную формы одной редокс-пары (при 25 °С и активности компонентов пары, равных 1 моль/дм³).

Измерение электродных потенциалов

Электродные потенциалы измеряют с помощью **стандартного водородного электрода**.

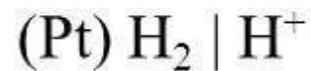


Стандартные условия

($t = 298\text{K}$, $P = 1 \text{ атм}$,
 $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$)

$$\varphi_{(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+}^0 = 0$$

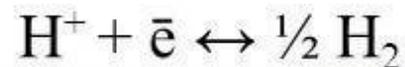
Условная запись электрода:



или



Токообразующая реакция:



Электродвижущая сила

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0$$

- ЭДС > 0 процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении, при ЭДС < 0 обратная.
- Чем больше ЭДС, тем энергичнее протекает реакция.
- Реакция будет протекать до тех пор, пока потенциалы обеих пар не станут равными, в системе устанавливается равновесие.

Опыт 1. Сравнение химической активности железа и меди. Предварительно обезжиренную и протравленную в соляной кислоте железную пластинку опустите в раствор сульфата меди (II). Медную пластинку опустите в раствор сульфата железа (II). Спустя некоторое время выньте пластины из растворов. Объясните наблюдаемое, указав стандартные электродные потенциалы соответствующих систем.

$\text{Cu} + \text{FeSO}_4 \rightarrow$ реакция не идет;

$$\Delta E = E(\text{Fe}^{+2} \setminus \text{Fe}) - E(\text{Cu}^{2+} \setminus \text{Cu}) = -0,44 - 0,34 = -0,78 \text{ В},$$

реакция невозможна, ЭДС < 0

$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$

$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+} \setminus \text{Cu}) - E(\text{Fe}^{+2} \setminus \text{Fe}) = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В},$$

реакция протекает самопроизвольно с

выделением металлической меди, ЭДС > 0

Опыт 2. Взаимодействие раствора соли железа (III) с иодидом калия, с бромидом натрия.

- К подкисленному раствору соли Fe(III) прилейте раствор иодида калия.
- Проверьте, будет ли протекать реакция при сливании раствора железа (III) и раствора бромида натрия. Объясните наблюдаемое, указав стандартные электродные потенциалы соответствующих систем.



ВОССТАНОВИТЕЛЬ



ОКИСЛИТЕЛЬ

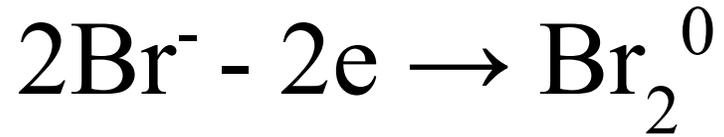


ЭДС = 0,235, реакция протекает самопроизвольно

ЭДС > 0

Следовательно, реакция будет идти в сторону

образования свободного иона и ионов железа (II)



$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,065 \quad \text{ВОССТАНОВИТЕЛЬ}$$

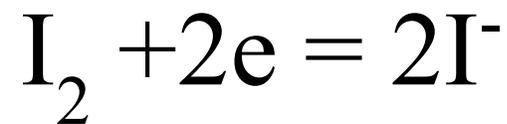
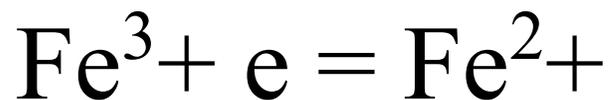
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \quad \text{ОКИСЛИТЕЛЬ}$$



$$\text{ЭДС} < 0$$

Отрицательное значение э.д.с. показывает, что хлорид железа (III) не будет окислять бромид калия.

Задание 1. Какая из приведенных ниже систем будут восстановителем, если в качестве окислителя использовать кислый раствор перманганата калия? Какой из них будет самым сильным восстановителем?



- $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ $E=0,771 \text{ B}$
- $\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$ $E=2,87 \text{ B}$
- $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$ $E=0,17 \text{ B}$
- $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$ $E=1,694 \text{ B}$
- $\text{Co}^{3+} + \text{e}' = \text{Co}^{2+}$ $E=1,808$
- $\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$ $E=0,536 \text{ B}$
- **$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E=1,507$**



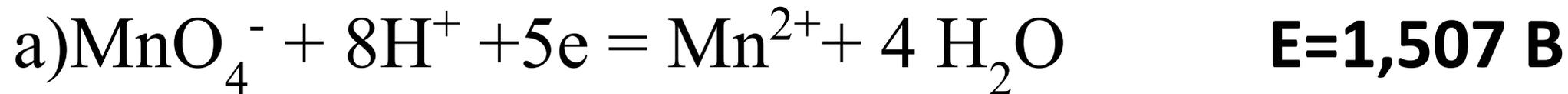
- Восстановителем могут быть системы, где электродный потенциал меньше электродного потенциала подкисленного раствора перманганата калия ($E_{\text{ДС}} > 0$)
- Самым **сильным восстановителем** будет:



$$\Delta E = 1,507 - 0,17 = 1,337 \text{ В}$$

- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ в кислой
- $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ в нейтральной
- $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$ в щелочной
- $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- **Выясните возможность протекания реакции между растворами перманганата калия и сульфита натрия в:**
 - кислой, б) щелочной и в) нейтральной среде.
- **В какой среде окислительные свойства иона MnO_4^- выражены сильнее?**
- **В какой среде наиболее энергичнее будет протекать реакция?**

Вывод:



в кислой $\Delta E=1,287$ В



в нейтральной $\Delta E=0,38$ В

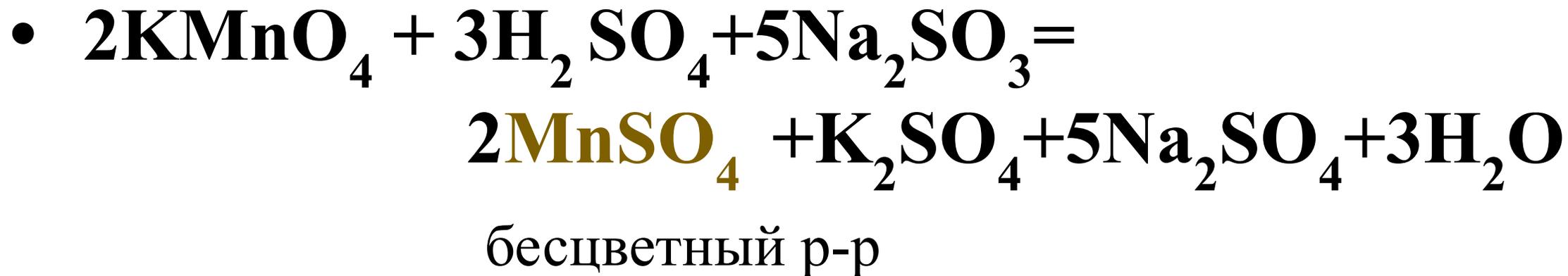
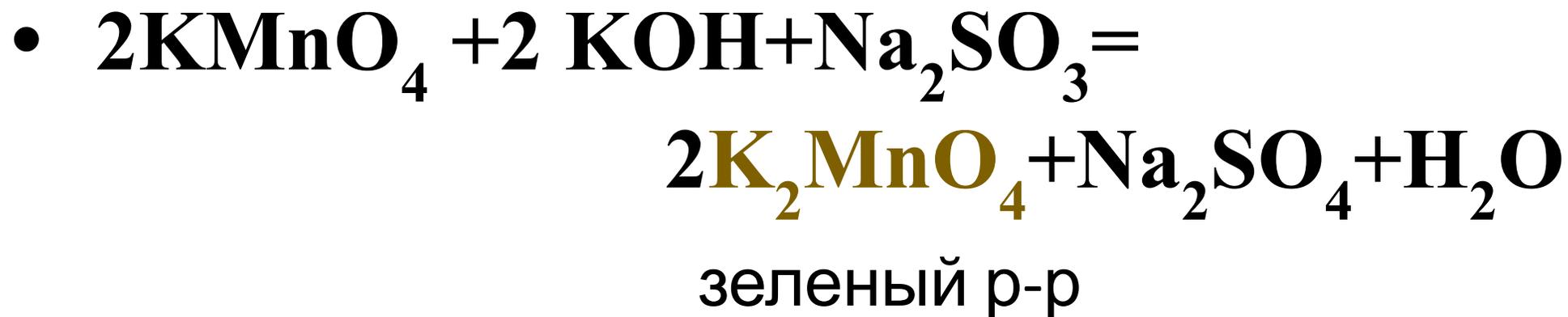
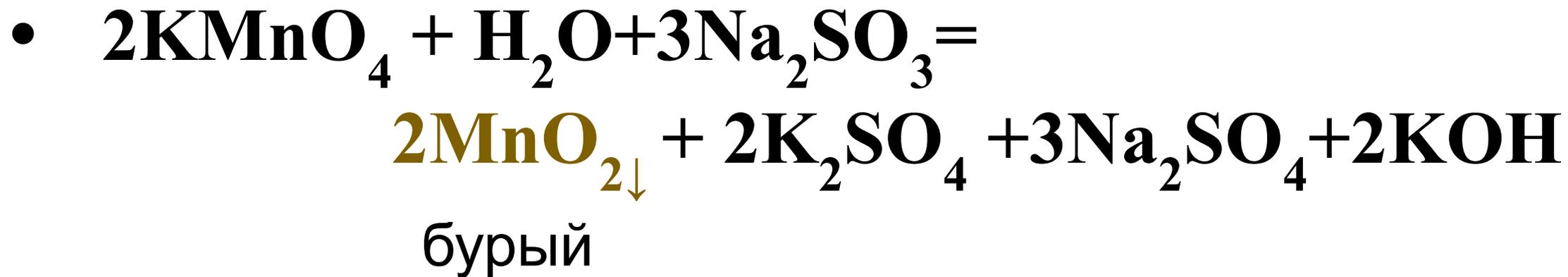


в щелочной $\Delta E=0,344$ В

- Все три реакции протекают самопроизвольно, т.к. ЭДС > 0.
- Окислительные свойства иона MnO_4^- выражены сильнее в кислой среде, т.к. самый высокий стандартный потенциал.
- В кислой среде наиболее энергичнее будет протекать реакция, т.к. самое большое значение ЭДС

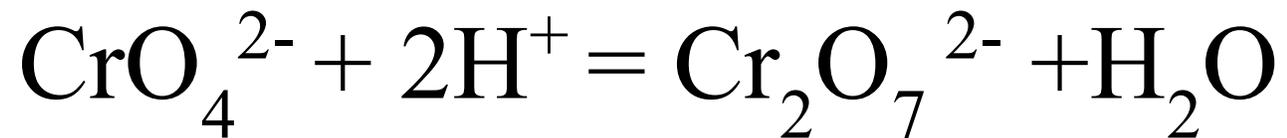
Опыт 3. Окислительные свойства перманганата калия. В три отдельные пробирки с раствором перманганата калия добавьте разбавленную серную кислоту, такой же объем воды и концентрированный раствор щелочи. Затем в каждую из пробирок прибавьте раствор сульфита натрия. Объясните наблюдаемое явление, имея в виду образование

- в кислой среде ионов Mn^{2+} (слабо-розовая окраска),
- в нейтральной среде- MnO_2 (осадок бурого цвета)
- щелочной среде - ионов MnO_4^{2-} (зеленая окраска).



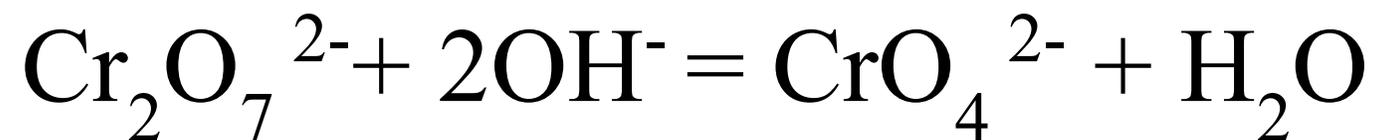
Опыт 4. Влияние среды на окислительно-восстановительный потенциал.

В две пробирки внесите дихромат калия (желтого цвета) и внесите: в одну - раствор серной кислоты, в другую раствор щелочи. Изменение окраски раствора в одной пробирки на оранжевую обусловлено переходом CrO_4^{2-} , устойчивого в щелочной среде, в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ устойчивого в кислой среде. В каждую пробирку добавьте несколько капель нитрита калия. В обоих случаях изменилась окраска раствора? В какой среде произошло изменение степени окисления от +6 до +3 (зеленая окраска характерна для иона Cr^{3+}). Объясните результаты опытов.



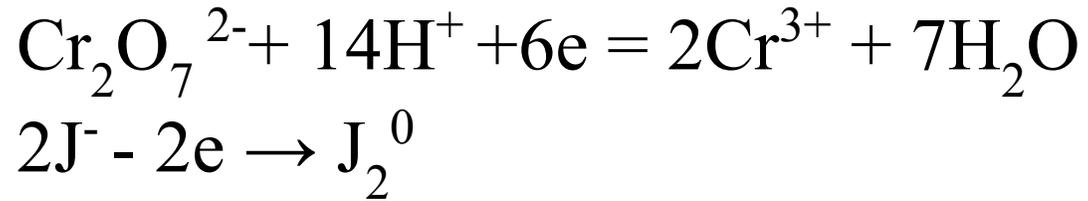
желтая

оранжевая



оранжевая

желтая



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}} = 1,33\text{В}$$

$$E_{\text{J}_2 / 2\text{J}^-} = 0,536\text{ В}$$



ЭДС > 0

Наибольшая окислительная активность хроматов проявляется в кислой среде, где они присутствуют в виде дихромат-ионов

- $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



В кислой среде произошло изменение степени окисления от +6 до +3 (зеленая окраска характерна для иона Cr^{3+}). Реакция протекает самопроизвольно, т.к. $\Delta G < 0$

- *Ограничено ли прогнозирование окислительно-восстановительных реакций?*
- *Можно ли предсказать точно, будет ли протекать реакция или нет?*
- *Можно ли «заставить» идти реакцию?*
- *Что можно еще изменить, чтобы изменить ход реакции?*

Реакция горения ацетилена:



Почему сварка
ацетиленовая, а не
метановая или этановая?

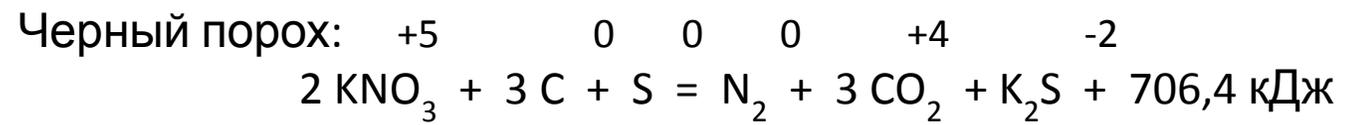


Почему газовые
фонари в XIX веке были
ацетиленовые?



Картина «Вечерний проспект» современного американского художника
Томаса Кинкейда (Thomas Kinkade)

Горение черного пороха изучалось Л.Н. Шишковым в 1857 году



K_2SO_4 , K_2CO_3 , CO (другие продукты окисления)





Но обязательно ли в окислительно-восстановительных
реакциях
что-нибудь горит или взрывается? Нет, есть другие, не
менее
эффективные реакции