

Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции - это реакции, которые идут с изменением степеней окисления элементов.

Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, где все полярные связи считаются ионными.

Окисление - это процесс отдачи электронов.

Восстановление - это процесс присоединения электронов.

Окислитель - это атом, молекула или ион, который берет электроны.

Восстановитель - это атом, молекула или ион, который даёт электроны.

Окислители и восстановители

Активные металлы относительно легко отдают электроны и являются восстановителями.

Активные неметаллы легко присоединяют электроны и являются окислителями.

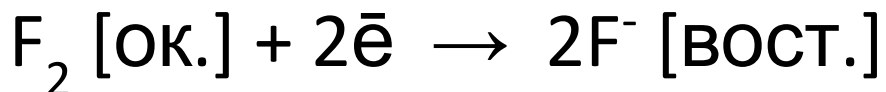
Элемент в своей высшей степени окисления, когда уже отданы все валентные электроны, может быть только окислителем.

Элемент в своей низшей степени окисления, заполнив все свои орбитали, может быть только восстановителем.

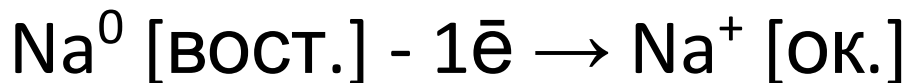
В промежуточных степенях окисления элемент может иметь и окислительные и восстановительные свойства.

Окисленная и восстановленная формы

Окислители, принимая электроны, переходят в восстановленную форму:



Восстановители, отдавая электроны, переходят в окисленную форму:



Таким образом, как окислители, так и восстановители существуют в окисленной и восстановленной формах. При этом для окислителей более характерен переход из окисленной формы в восстановленную форму, а для восстановителей характерен переход из восстановленной в окисленную форму.

Уравнение Нернста

Равновесие между окисленной и восстановленной формами характеризуется с помощью **уравнения Нернста** для окислительно-восстановительного потенциала:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{восст}]}$$

где E° - стандартное значение окислительно-восстановительного (электродного) потенциала;
 $E^{\circ} = E$, если $[\text{восст}] = [\text{ок}] = 1$ моль/л; n - число переданных электронов, $[\text{восст}]$ и $[\text{ок}]$ - молярные концентрации соединения в восстановленной и окисленной формах соответственно.

Электродные потенциалы

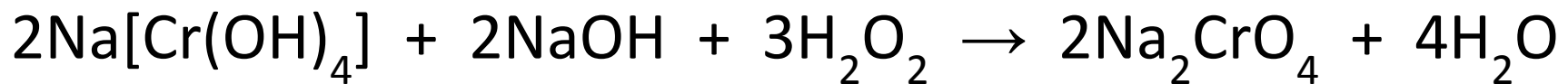
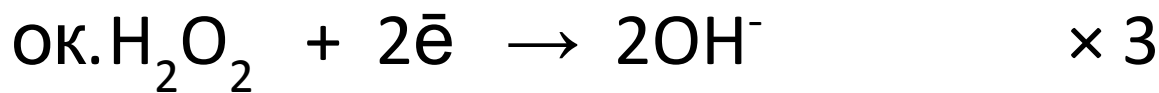
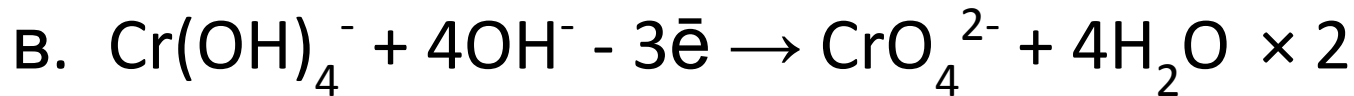
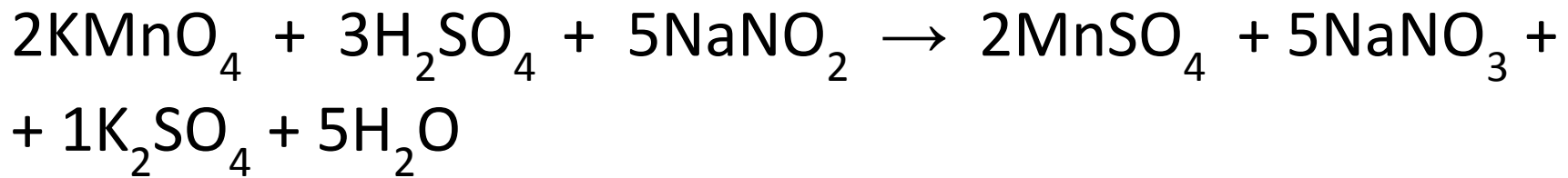
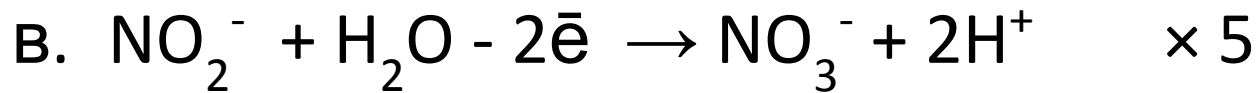
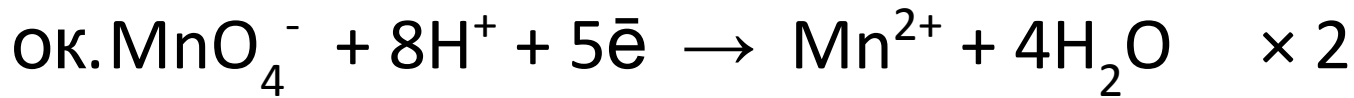
Величины стандартных электродных потенциалов E° приведены в таблицах и характеризуют окислительные и восстановительные свойства соединений:

чем положительнее величина E° , тем сильнее окислительные свойства, и чем отрицательнее значение E° , тем сильнее восстановительные свойства.

Например, для $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ $E^\circ = 2,87$ вольт (F_2 - сильный окислитель), а для $Na^+ + 1e^- \rightleftharpoons Na^0$ $E^\circ = -2,71$ вольт (Na - сильный восстановитель)

Процесс всегда записывается для реакций восстановления.

Метод электронно-ионного баланса



Влияние среды на электродные потенциалы

Окислительно-восстановительные свойства соединений зависят от характера среды. Например, окислительный потенциал KMnO_4 уменьшается при переходе от кислой к нейтральной и щелочной среде:

в кислой среде: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ $E^0 = +1,51$ в

в нейтральной среде: $\text{MnO}_4^- + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2$ $E^0 = +0,60$ в

в щелочной среде: $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{-2}$ $E^0 = +0,56$ в

Соединения хрома (VI) являются сильными окислителями в кислой среде ($E^0 = +1,33$ в), восстанавливаясь в Cr^{+3} , а соединения хрома (III) в щелочной среде проявляют восстановительную

Э.д.с. реакции

Окислительно-восстановительная реакция представляет собой совокупность двух полуреакций, окисления и восстановления, и характеризуется электродвижущей силой (э. д.с.) ΔE° :

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{восст}}$$

где $E^{\circ}_{\text{ок}}$ и $E^{\circ}_{\text{восст}}$ - стандартные потенциалы окислителя и восстановителя для данной реакции.

Связь э.д.с. реакции ΔE с ΔG и K

Э.д.с. реакции ΔE связана с изменением энергии ΔG

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} \quad \text{или} \quad \Delta E^{\circ} = -(1/nF)\Delta G^{\circ}$$

Э.д.с. реакции ΔE связана с константой равновесия K :

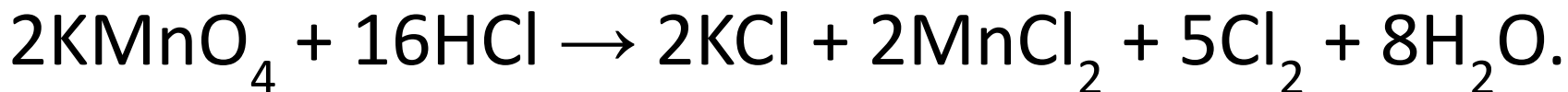
$$\Delta E = (0,059/n)\lg K \quad \text{и} \quad K = 10^{n\Delta E / 0,059}$$

Для самопроизвольного протекания реакции должно выполняться соотношение: $\Delta G < 0$ или $K \gg 1$, которым соответствует условие $\Delta E^{\circ} > 0$.

Поэтому для определения возможности протекания данной окислительно-восстановительной реакции необходимо вычислить значение ΔE° .

Задача

Задача. Определить возможность протекания реакции:



Решение. Окислителем является перманганат-ион MnO_4^- , переходящий в Mn^{2+} , а восстановителем - хлорид-ион, переходящий в газообразный хлор Cl_2 .

Определяем по таблице их потенциалы:

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В} \text{ и } E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}.$$

Имеем $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ОК}} - E^\circ_{\text{ВОССТ}} = 1,51 - 1,36 = 0,15 \text{ В} > 0$. Реакция возможна, так как $\Delta E^\circ > 0$.