

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Окислительно-восстановительные процессы**

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. Основные понятия

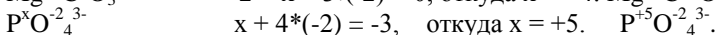
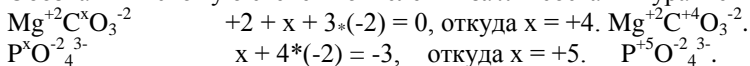
Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц — восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением: $Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + Ox_2$

В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель (Ox_1) превращается в сопряженный восстановитель (Red_1), а восстановитель (Red_2) — в сопряженный окислитель (Ox_2).

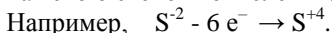
Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Определить степени окисления элементов в соединениях $MgCO_3$, PO_3^{3-} .

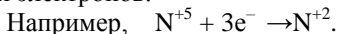
Обозначим искомую степень окисления за x и составим уравнения.



Восстановитель – элемент или частица, которые отдают электроны, повышая свою степень окисления. **Окисление** - это процесс отдачи электронов.



Окислитель – элемент или частица, которые принимают электроны, понижая свою степень окисления. **Восстановление** – это процесс присоединения электронов.



Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

Типичные восстановители 1. Металлы.

2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью: H_2, C

3. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления: $H_2S^{-2}, N^{-3}H_3, C^{-4}H_4, HCl^{-1}$.

Типичные окислители:

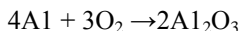
1. Наиболее электроотрицательные неметаллы: O_2 , F_2 , Cl_2 .

2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления: $H_2S^{+6}O_4$, $HN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$.

В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляется электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций. Например: $Al^{0} + O_2^0 \rightarrow Al_2^{+3}O_3^{-2}$

окисление $Al^{0} - 3 e^{-} \rightarrow Al^{+3}$ 4 восстановитель

восстановление $O_2^0 + 4 e^{-} \rightarrow 2O^{-2}$ 3 окислитель

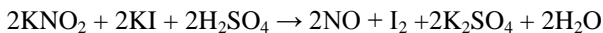


2. Классификация ОВР

Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления:

Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

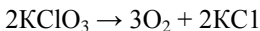
➤ **межмолекулярные**, в случае, когда окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению



окислителем является нитрит калия ($N^{3+} + e^{-} \rightarrow N^{2+}$), а восстановителем – иодид калия

($I^{-} \rightarrow I + e^{-}$). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы: NO_2^{-}/NO и I_2/I^{-} . Приведенное уравнение – пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов.

➤ **внутримолекулярные**, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления – восстановления:



➤ **диспропорционирования**, когда идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление - само-восстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления – восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:





Cl_2 - окислитель и восстановитель.

➤ **компропорционирования**, если в исходных веществах один и тот же элемент находится в двух разных степенях окисления, а в продукте реакции — только в одной (промежуточной по отношению к исходным степеням окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям компропорционирования или конмутации, например: $\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 \rightarrow \text{S}^{+4}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

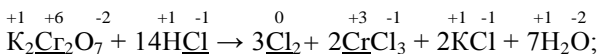
3. Методы составления ОВР

При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнять число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

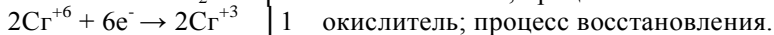
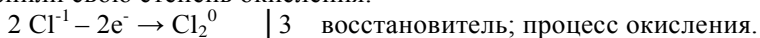
Метод электронного баланса.

Пример. а) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



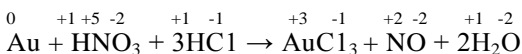
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



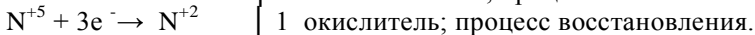
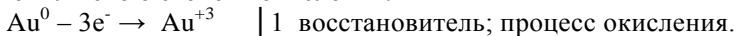
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель, восстанавливается. HCl – восстановитель, окисляется

б) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

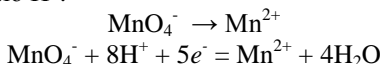


Au – восстановитель, окисляется. HNO₃- окислитель, восстанавливается.

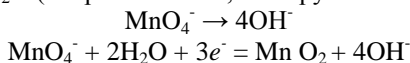
Электронно-ионный метод или метод полуреакций.

В этом методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов C⁺³, но есть ионы C₂O₄²⁻. слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

Уравнивание в кислой среде:там, где не хватает кислорода, прибавляем H₂O (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число H⁺.



Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем OH⁻ (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем H₂O (в 2 раза меньше, чем группа OH⁻).

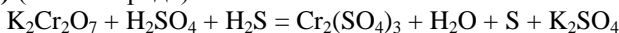


При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и H⁺-ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и OH⁻ ионы; в нейтральной – только молекулы воды.

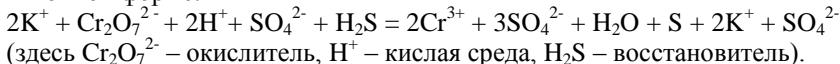
Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на 1 атом O	В правую часть добавить
Недостаток O	pH ≤ 7	H ₂ O	2H ⁺
	pH > 7	2OH ⁻	H ₂ O
Избыток O	pH < 7	2H ⁺	H ₂ O
	pH ≥ 7	H ₂ O	2OH ⁻

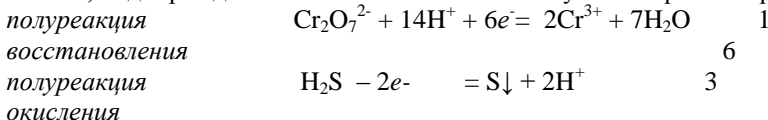
Пример а) (кислая среда)



В ионной форме:



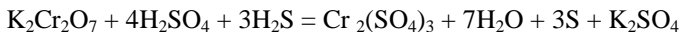
Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила среды:



Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

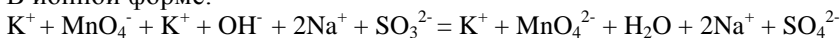
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$

Сократив подобные члены, получим ионное уравнение, по которому составляют молекулярное уравнение. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}\downarrow$

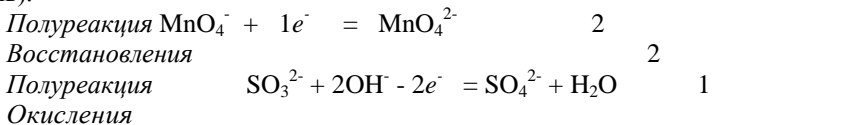


Примерб) (щелочная среда) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

В ионной форме:

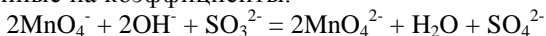


(здесь MnO_4^- – окислитель, OH^- – щелочная среда, SO_3^{2-} – восстановитель).

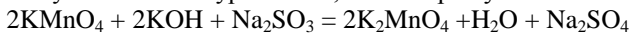


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



Получили ионное уравнение, по которому составляют молекулярное.



Молярная масса эквивалента вещества определяется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности этого вещества. $M(f_{\text{эkv}(X)}) = f_{\text{эkv}(X)} \cdot M(X)$. Фактор эквивалентности вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, вычисляется по формуле $f_{\text{эkv}(X)} = 1/n$, где $n < 1$ - число электронов, которое отдает или присоединяет одна частица вещества.

4. Факторы, влияющие на протекание ОВР

Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенциала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

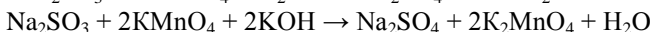
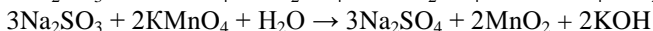
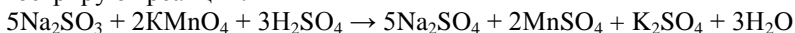
- 1) концентрация иотенциалоиределяющих ионов;
- 2) величина рН раствора;

3) температура раствора.

Рассмотрим характер влияния каждого из этих факторов на направление протекания ОВР:

Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия – сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$ проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов Mn^{2+} , несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до Mn^{+4}O_2 , и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$. Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы $(\text{MnO}_4)^-$, вызывая ослабление связи между атомами марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов $(\text{MnO}_4)^-$ значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов H^+ . Гидроксид – ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь Mn-O.

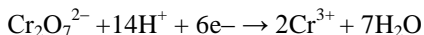
Итак, в сильноокислой среде (концентрация ионов H^+ велика) связываются все атомы кислорода иона $(\text{MnO}_4)^-$, в среде, близкой к нейтральной (концентрация H^+ незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация H^+ исчезающе мала) ионы H^+ не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:

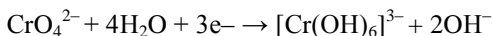


Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азотная кислота проявляет окислительные свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH.

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например





Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат – ионами существует равновесие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде Cr^{3+} существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов О превращается в анион с большим числом атомов О, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы OH^- . Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов О (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим числом атомов О переходит в анион с меньшим числом атомов О и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с KMnO_4).

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов H^+ на восстановление больше расхода ионов OH^- на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход H^+ и OH^- ионов отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление KMnO_4).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:

при нагревании в концентрированном растворе



в холодном разбавленном растворе $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

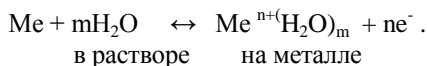
В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + 5\text{HI}$ в щелочной среде идет слева направо, а в кислой – справа налево. Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие H_2O_2 с I_2 и HIO_3 . В сильнокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5\text{O}_2$

Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления (NO , NO_2 , N_2 и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной — только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции, как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

5. Электродные потенциалы и направление ОВР

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона:



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется равновесным электродным потенциалом. Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод — раствор электролита. Абсолютные значения потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому на практике используются их относительные значения, измеренные по отношению к стандартному водородному полуэлементу (электроду) (рис. 10.1), потенциал которого принимают равным нулю: $\varphi_{298}^0 (2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0$. Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением $P = 101,3$ кПа. На электроде устанавливается равновесие $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г})$. Нулевое значение φ^0 для этого электрода определяется и тем, что $\Delta G_f^0(\text{H}^+) = \Delta G_f^0(\text{H}_2) = 0$.

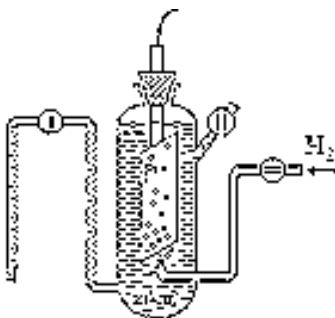


Рис. 10.1. Стандартный водородный электрод

Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, то есть функции ΔH , ΔU , ΔG , ΔS , остается неизменными при постоянной температуре). Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (то есть φ°_{298}) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н.Н. Бекетовым), а затем путем измерения φ°_{298} установлен ряд активности металлов, который в настоящее время имеет название электрохимический ряд напряжения металлов

1. Потенциалы, измеренные в стандартных условиях (концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа, температура - 25°C) называются стандартными электродными или стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются символом φ° или E° . Их значения используются для характеристики реакций, протекающих в стандартных условиях. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-восстановительной пары является величина ее электродного или окислительно-восстановительного потенциала φ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

2. Если же реакция протекает в других условиях, то для ее описания используются равновесные потенциалы, которые рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}.$$

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения $R(8,314)$, $F(96486)$ и принять температуру равной 298 К. то оно принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}.$$

Из уравнения Нернста следует, что величина потенциала зависит от концентраций восстановленной и окисленной форм элемента. Если в реакции принимает участие металл, то величина электродного потенциала зависит лишь от концентрации ионов этого металла (его окисленной формы) в растворе. Концентрация самого металла (восстановленной формы), как величина постоянная, в уравнение Нернста не подставляется. Кроме того, если в полуреакции принимают участие ионы H^+ или OH^- . их концентрации также влияют на величину потенциала.

Используя значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, можно выполнить следующие операции:

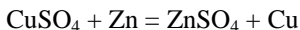
1. Оценить окислительно-восстановительные свойства соответствующих веществ.
2. Предсказать принципиальную возможность осуществления реакции в указанном направлении.
3. Определить направление протекания реакции.
4. Выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких возможных.
5. Рассчитать значение константы химического равновесия данной реакции.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, составляются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму. В этом случае электродвижущая сила Егальванического элемента рассчитывается как разница потенциалов электродов: $E = \varphi_1 - \varphi_2$, где φ_1 - потенциал катода, т.е. электрода, на котором происходит восстановление; φ_2 - потенциал анода, т.е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и

создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Подробно разберём процессы, протекающие в так называемом медно-цинковом элементе (элементе Даниэля-Якоби(рис.10.2.)). В нём используется одна из простейших окислительно-восстановительных реакций:



Более активный по ряду напряжений цинк вытесняет менее активную медь из её соли. В сокращённом ионном виде: Cu^{2+} (окислитель) + Zn^0 (восстановитель) = Cu^0 (восстановленная форма окислителя) + Zn^{2+} (окисленная форма восстановителя).

Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует потенциал $\varphi^0 = -0,76$ В. На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует равновесный потенциал $\varphi^0 = +0,34$ В.

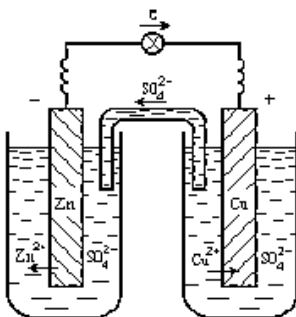


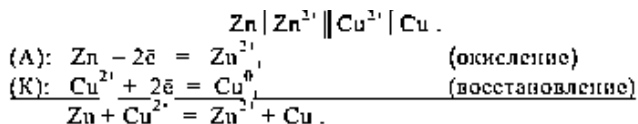
Рис. 10.2. Медно-цинковый гальванический элемент:

(1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод;

3 – ионный ключ-электролит, проводящий ионы SO_4^{2-} ; 4 – электронный проводник)

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде. Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются гальваническими элементами. Электрод, на котором

протекает процесс окисления, называется анодом; другой электрод, на котором осуществляется процесс восстановления, называется катодом. Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



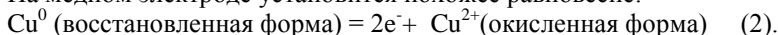
В процессе работы на его поверхности будет выделяться медь; поэтому, если взять, к примеру, электрод из графита, то он всё равно превратится, по сути, в медный.

На цинковом электроде цинк будет переходить в раствор в виде Zn^{2+} , выделяющиеся электроны накапливаются на цинковой пластине, которая заряжается отрицательно:



Накопившийся на пластине отрицательный заряд будет притягивать ионы обратно и установится равновесие (1) между электронами и металлическим цинком в объёме электрода и ионами цинка в растворе. То есть первоначально ничтожно малое количество цинка перейдёт в раствор, пластина зарядится отрицательно и дальнейшее растворение прекратится.

На медном электроде установится похожее равновесие:



Но так как медь менее активный по сравнению с цинком металл, то она менее активно будет переходить в раствор и потенциал на медной пластине в состоянии равновесия будет менее отрицательным, чем на цинковом. Поэтому между медным и цинковым электродами возникнет разность потенциалов (электродвижущая сила). Чтобы его посчитать, воспользуемся таблицей стандартных электродных потенциалов:

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = +1,100\text{В}$$

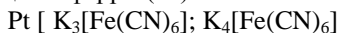
Следует отметить, что это напряжение будет наблюдаться только в стандартных условиях - при температуре 25°C и активной концентрации ионов меди и цинка в растворе по 1 моль/л.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

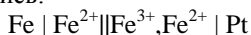
1. Справа записывается катод, слева - анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.
 2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую.
- При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных — парциальное давление. Например;
- платина, насыщенная водородом при 101 кПа - Pt, $p_{\text{H}_2} = 101 \text{ кПа}$;
 - серебро, покрытое слоем хлорида серебра, - Ag, AgCl;
 - электролит, содержащий хлорид калия, - KCl, $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$.

3. Границы раздела: проводник I рода - проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная 1: $\text{Pt}, \text{H}_2, p = 101 \text{ кПа} \mid \text{HCl}, a(\text{H}^+) = 1$

Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия записывается так:



4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой \parallel . Гальванический элемент, в котором протекает реакция $\text{Fe}(\text{тв}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{водн}) \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}(\text{водн})$ имеет условную запись:



При работе гальванического элемента электроны перемещаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемещаются и катионы; анионы через солевой мостик перемещаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

Стандартные электродные потенциалы – табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем меньше стандартный электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла.

Пример: $\varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$; $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$. Ион серебра является достаточно сильным окислителем, а цинк – сильный восстановитель.

Положительное значение φ^0 имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение φ^0 имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем H^+ в эталонной паре. Следовательно, чем больше (т. е. положительнее) значение φ^0 данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а восстановительные свойства – соответственно слабее.

Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция. При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет **более положительное** значение.

Пример. В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары: I_2, I^- , $\varphi^\circ(I_2^0, I^-) = 0,54 \text{ В}$; S, H_2S , $(\varphi^\circ(S^0, H_2S^{-2}) = 0,17 \text{ В}$.

Так как первая пара содержит более сильный окислитель (I_2), чем вторая пара (S), то в стандартных условиях самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет I_2 , а восстановителем H_2S : $I_2 + H_2S = 2HI + S$.

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС. ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях (E°) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции: $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}}$.

Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС, т. е. $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} > 0$

С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции значение φ окислительно-восстановительной пары, выступающей окислителем, должно быть больше φ второй окислительно-восстановительной пары, играющей роль восстановителя в данной реакции. Так, в рассмотренном выше примере: $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} = 0,54 - 0,17 = 0,37 \text{ В}$

Если $E^\circ = 0$, то равновероятно протекание окислительно-восстановительной реакции, как в прямом, так и в обратном направлении, и это является условием возникновения химического равновесия для окислительно-восстановительного процесса. Поскольку ЭДС отдельных стадий окислительно-восстановительных реакций, протекающих в живых системах, обычно не превышает $0,35 \text{ В}$ ($|E^\circ| < 0,35 \text{ В}$), то большинство из них практически обратимы, причем обратимость процесса выражена тем сильнее, чем величина $|E^\circ|$ ближе к нулю.

Измерение электродвижущих сил особым образом составляемых гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа – потенциометрии. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб.пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб.пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр”академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
8. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
9. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна