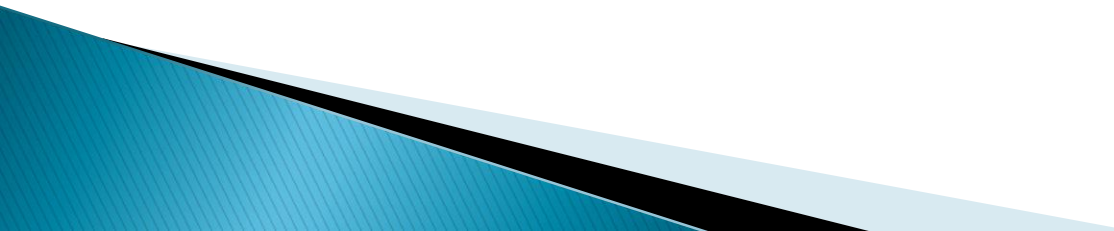
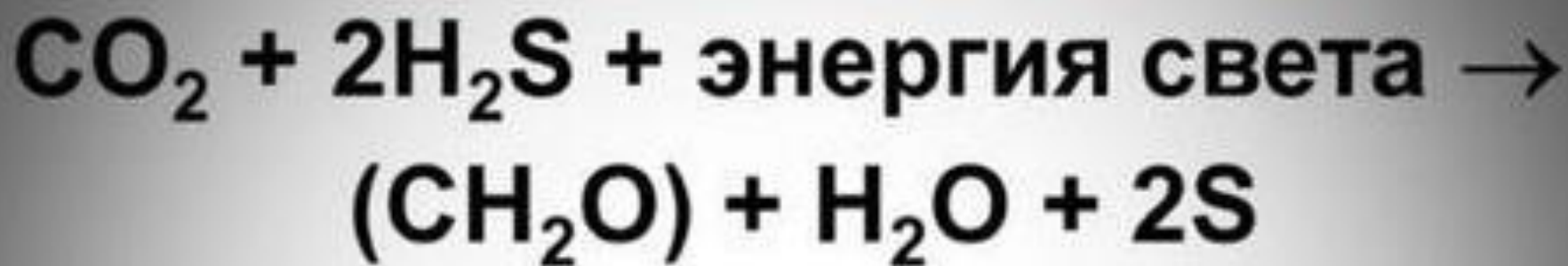


ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

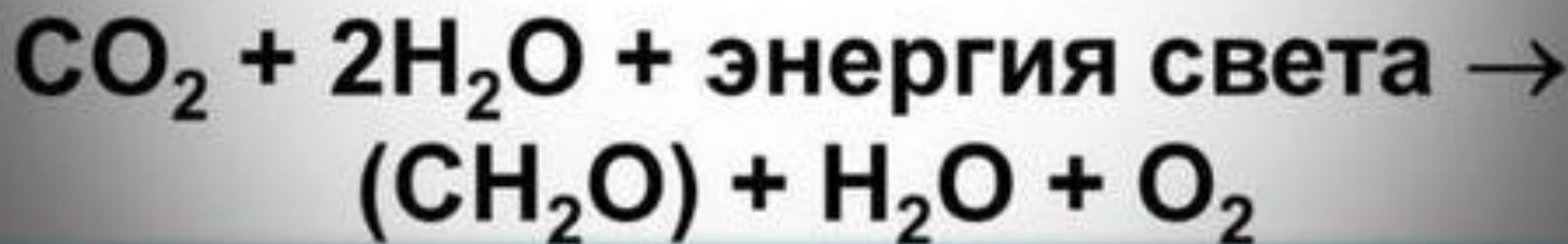
План:

1. **Основные понятия.**
 2. **Классификация ОВР.**
 3. **Факторы, влияющие на протекания ОВР.**
 4. **Методы составления ОВР.**
 5. **Электродные потенциалы и направление ОВР.**
- 

Аноксигенный фотосинтез:



Оксигенный фотосинтез:

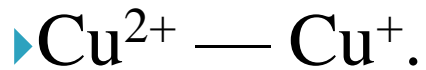
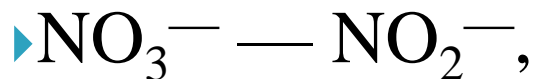
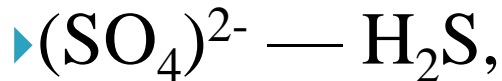
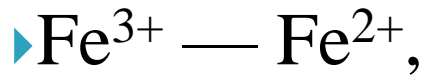


- ▶ Растениям очень необходим азот. Несмотря на то, что его в воздухе 78% по объёму, он практически недоступен. На помощь приходят опять же окислительно-восстановительные реакции, протекающие при помощи бактерий и некоторых клубеньковых растений.



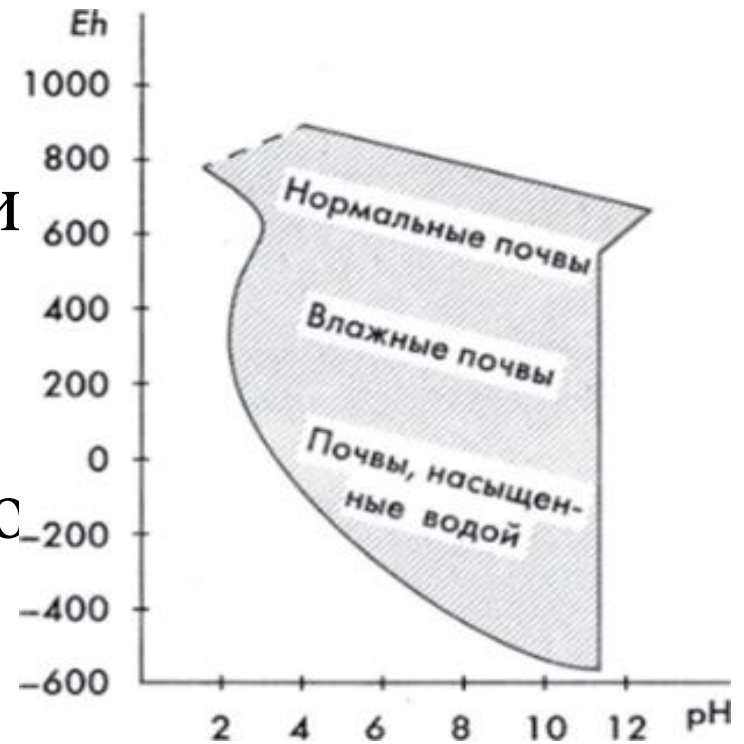
▶ *Окислительно-восстановительные свойства почвы* — это ее способность проявлять себя как окислительно-восстановительная система (ОВС).

▶ В почве присутствуют разнообразные органические и минеральные вещества, способные вступать в реакции окисления и восстановления. В почвах имеется несколько ОВС. Среди минеральных веществ часто встречаются ОВС типа



Японские исследователи *Т. Нагат* и *Х. Фурузака* установили, что при

давлении кислорода, равном $2 \cdot 10^4$ Па, в почвенной суспензии развиваются только аэробы, при уменьшении доступа кислорода доминируют анаэробы.



1. Основные понятия.

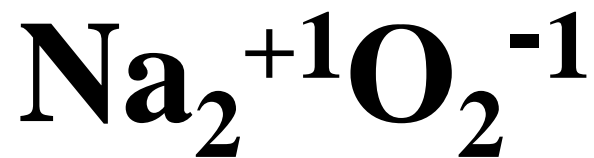
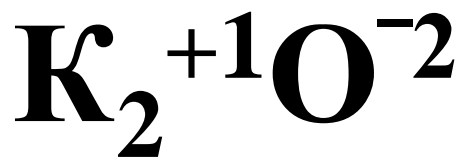
Окислительно- восстановительные реакции (ОВР)

**это реакции, протекающие с
изменением степени
окисления атомов, входящих в
состав реагирующих веществ.**

Степень окисления –
это условный заряд атома,
рассчитанный исходя из того,
что вещество состоит из ионов.

**В нейтральной частице
сумма степеней окисления
всех элементов равна нулю,
а в ионе – заряду иона.**

**Степень окисления
принимает любые
значения: целые,
дробные, положительные,
отрицательные:**



Обозначим искомую степень окисления за x и составим уравнения.

$$\text{Mg}^{+2}\text{C}^x\text{O}_3^{-2} \quad +2 + x + 3 \cdot (-2) = 0,$$

откуда $x = +4$. $\text{Mg}^{+2}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}$.

$$\text{P}^x\text{O}_4^{-2} \quad x + 4 \cdot (-2) = -3,$$

откуда $x = +5$. $\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$.

В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – *окисления и восстановления*, в которых соответственно участвуют **восстановитель и окислитель.**

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:

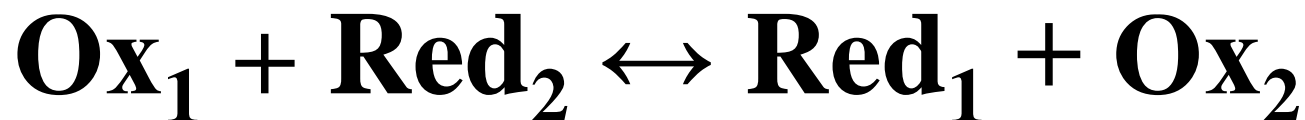
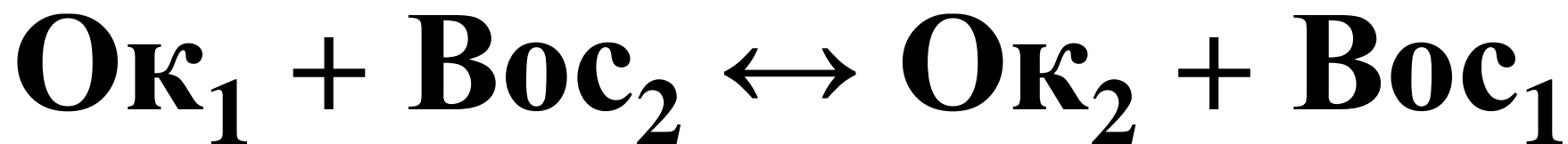


Схема межмолекулярной

ОВР :

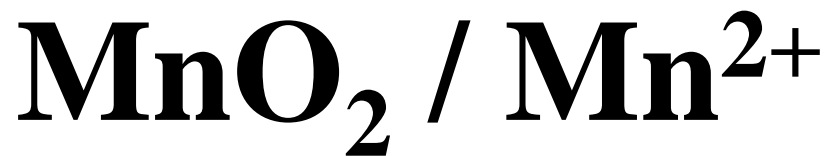


{ Ок₁ / Вос₁ сопряженные
[Ок₂ / Вос₂ пары

Например:



Сопряженные пары:



Восстановитель –

**элемент или частица, которые
отдают электроны, повышая свою
степень окисления.**

Окисление –

это процесс отдачи электронов.

Например, $S^{-2} - 6 e^{-} \rightarrow S^{+4}$.

Типичные восстановители

- ▶ 1. Металлы.
- ▶ 2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью: H_2, C
- ▶ 3. Соединения, в которых элемент находится в минимальной степени окисления: $\text{H}_2\text{S}^{-2}, \text{N}^{-3}\text{H}_3, \text{C}^{-4}\text{H}_4, \text{HCl}^-$.

Окислитель –
элемент или частица, которые
принимают электроны, понижая
свою степень окисления.

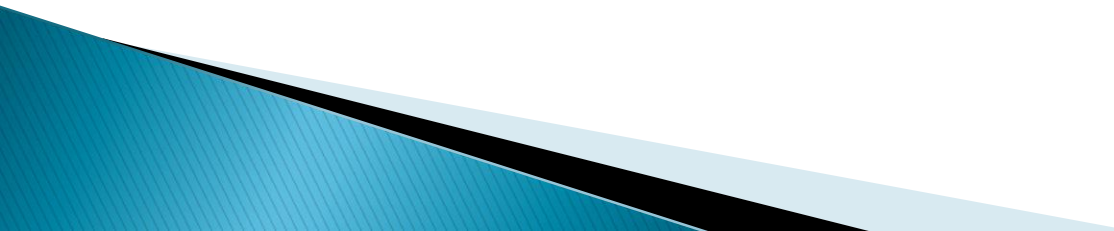
Восстановление –
это процесс присоединения
электронов.

Например, $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$.

Типичные окислители

1. Наиболее электроотрицательные неметаллы: O_2 , F_2 , Cl_2 .
2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления: $H_2S^{+6}O_4$, $HN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$.

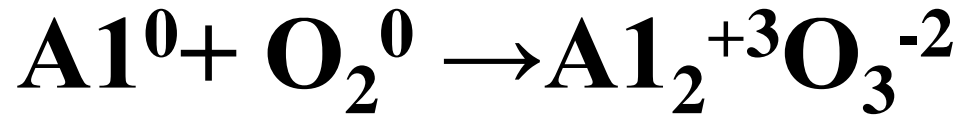
**Вещества, в составе молекул которых
содержатся атомы
в промежуточных степенях окисления,
обладают
редокс-амфотерностью, т.е. способностью
вступать в реакции как с окислителями, так и
с восстановителями
(например, пероксид водорода).**



*В ОВР число электронов,
отданных восстановителем,
должно быть равно числу
электронов, принятых
окислителем.*

**На этом основании
составляется электронный
баланс и расставляются
коэффициенты в уравнениях
реакций.**

Например:



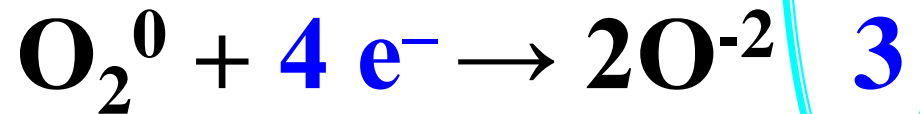
ОКИСЛЕНИЕ



4

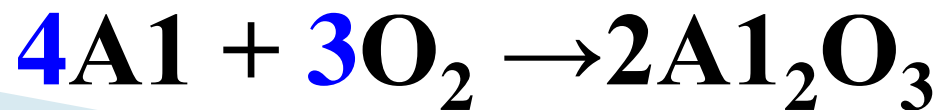
ВОССТАНОВИТЕЛЬ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ



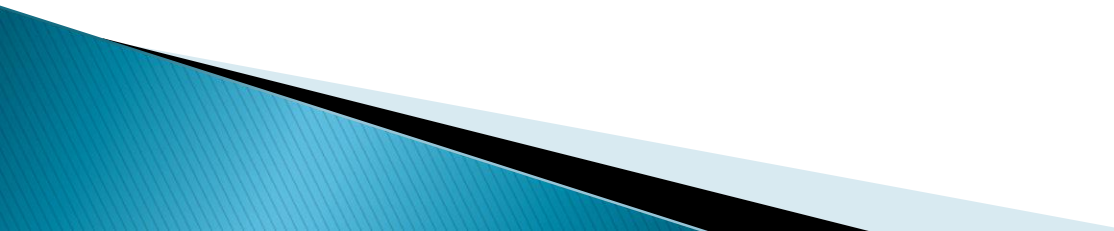
3

ОКИСЛИТЕЛЬ



2. Классификация ОВР.

Окислительно-восстановительные реакции бывают четырех видов:

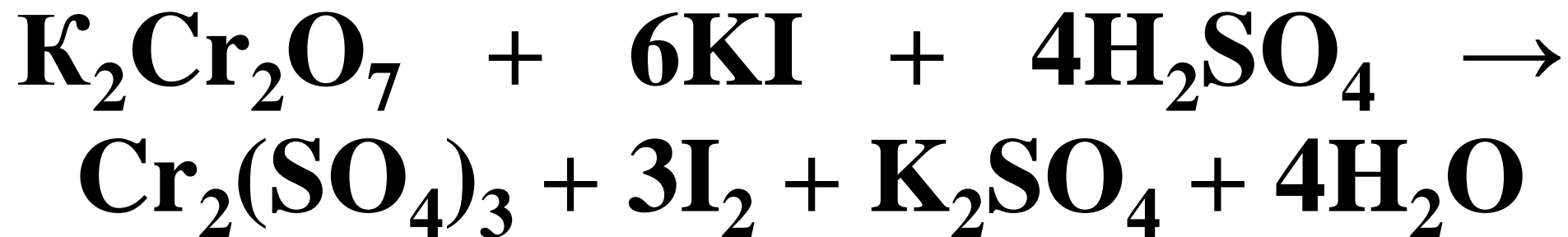
- ▶ межмолекулярные,**
 - ▶ внутримолекулярные,**
 - ▶ диспропорционирования,**
 - ▶ компропорционирования или конмутации.**
- 

Межмолекулярные ОВР –

ОКИСЛИТЕЛЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬ

ВХОДЯТ В СОСТАВ РАЗНЫХ

Веществ:



Внутримолекулярные ОВР –

АТОМ-ОКИСЛИТЕЛЬ И АТОМ-ВОССТАНОВИТЕЛЬ ВХОДЯТ В СОСТАВ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА:

t



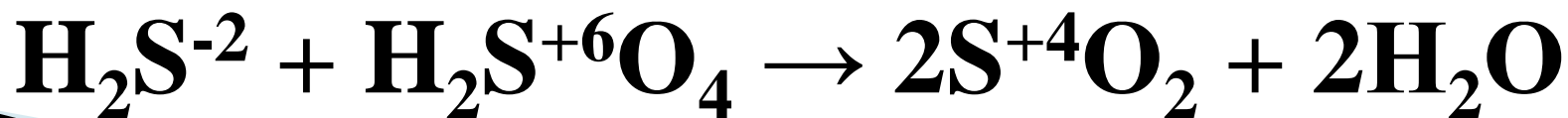
Реакции диспропорционирования –
атом одного химического элемента
является и окислителем, и
восстановителем:

t

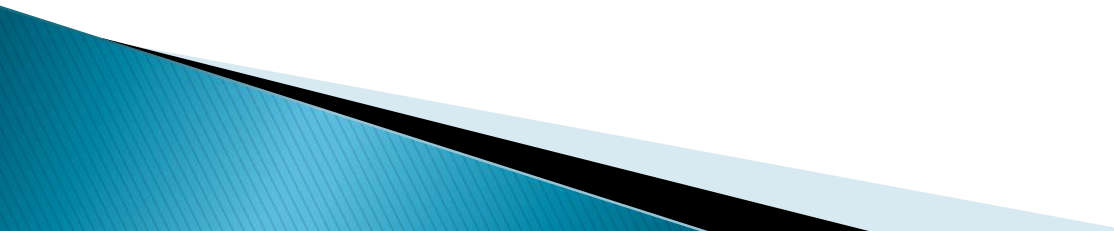


Реакции компрорционирования

- **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)**

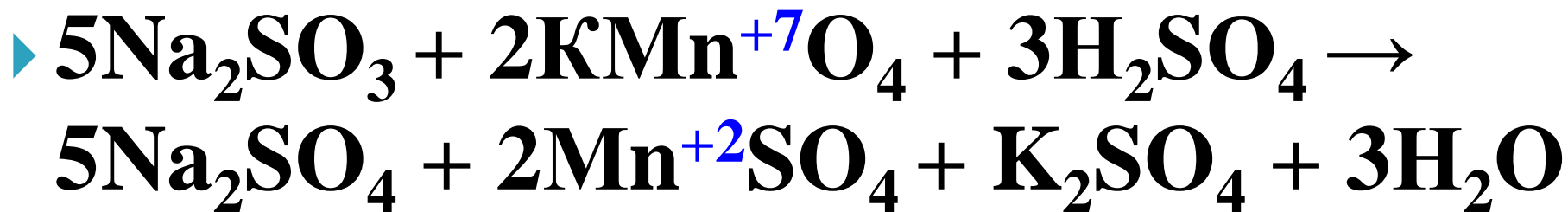


3. Факторы, влияющие на протекания ОВР.

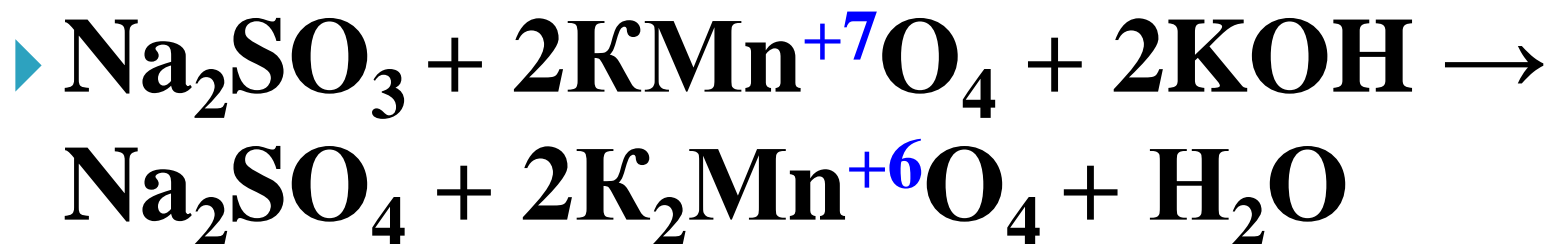
- ▶ **Среда (рН) раствора.**
 - ▶ **Природа вещества.**
 - ▶ **Концентрация вещества.**
 - ▶ **Действие температуры.**
 - ▶ **Присутствие катализатора.**
- 

Среда (pH) раствора.

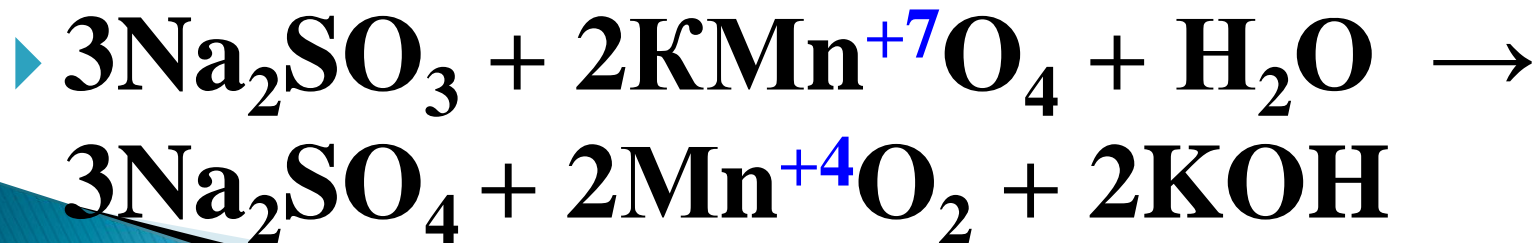
в кислой среде:



в щелочной среде:



в нейтральной среде:



Природа и концентрация вещества.

Кислоты	Положение металла в электрохимическом ряду		
	от Li до Zn	от Zn до H	от H до Ag
HNO_3 разб.	NH_4NO_3	$\text{NO}, (\text{N}_2, \text{N}_2\text{O})$	NO
HNO_3 конц.	N_2O	$(\text{NO}), \text{NO}_2$	NO_2
H_2SO_4 разб.	$\text{H}_2, \text{H}_2\text{S}$	H_2	не реагирует.
H_2SO_4 конц.	$\text{S}, (\text{H}_2\text{S})$	SO_2, S	SO_2

Действие температуры.

при нагревании

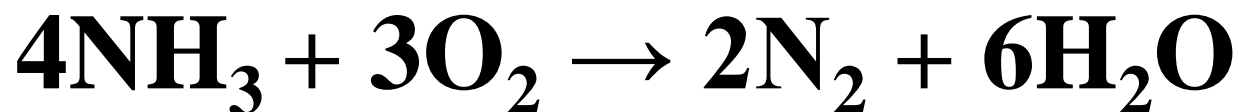


в холодном растворе

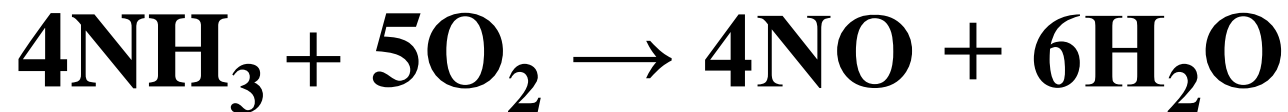


Присутствие катализатора.

без катализатора



с катализатором



4. Методы составления ОВР.

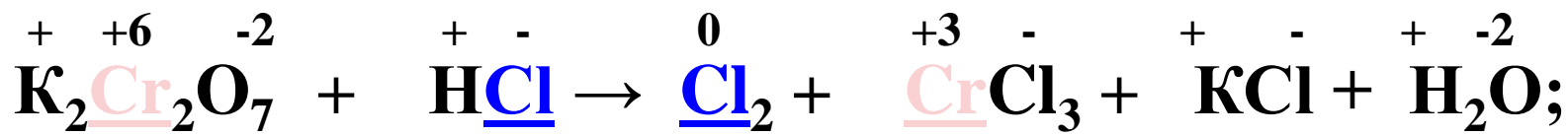
При составлении ОВР в настоящее время используются *два метода* подбора коэффициентов:

- ▶ метод электронного баланса ;***
- ▶ электронно-ионный метод или метод полуреакций.***

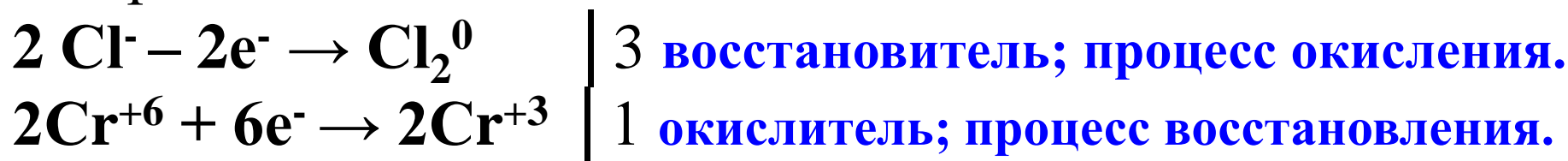
В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем.

Метод электронного баланса.

Определим степени окисления элементов

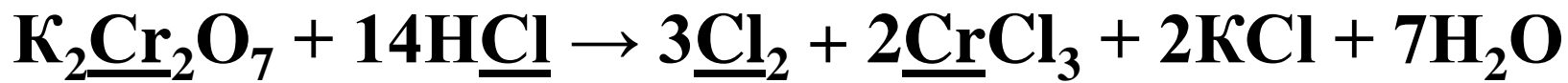


Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



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

HCl – восстановитель, окисляется



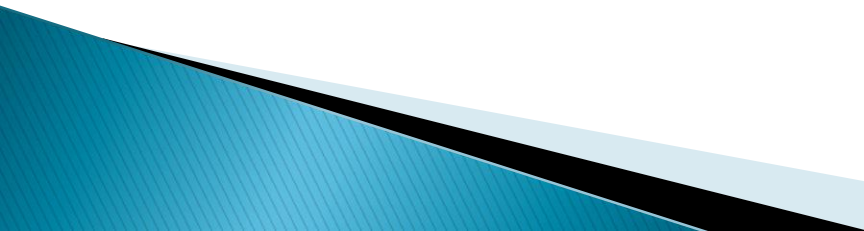
Электронно-ионный метод или метод полуреакций.

- ▶ В этом методе степени окисления элементов не определяют.
- ▶ Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции.
- ▶ Сильные электролиты записывают в виде ионов. а 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 продуктах реакции и их уравнивать *по правилам конкретной среды.*

**При протекании реакции
в кислой среде
молекулы воды и H^+ -ионы;**

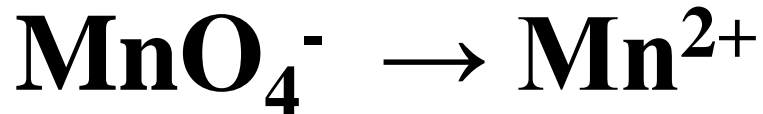
***в щелочной среде – только
молекулы воды и OH^- -ионы;***

**в нейтральной –
только молекулы воды.**



Уравнивание в кислой среде:

**там, где не хватает кислорода,
прибавляем H_2O
(столько, сколько надо кислорода),
а в противоположную сторону
прибавляем суммарное число H^+ .**



Уравнивание в щелочной среде:

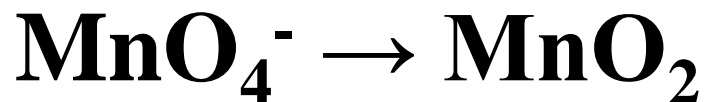
в той части, где не хватает кислорода прибавляем OH^-

(в 2 раза больше, чем надо кислорода),

а в противоположную сторону

прибавляем H_2O

(в 2 раза меньше, чем группа OH^-).



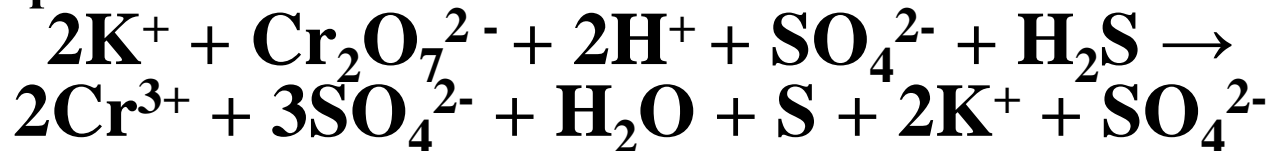
Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на 1 атом O	В правую часть добавить
Недостаток O	$\text{pH} \leq 7$	H_2O	2H^+
	$\text{pH} > 7$	2OH^-	H_2O
Избыток O	$\text{pH} < 7$	2H^+	H_2O
	$\text{pH} \geq 7$	H_2O	2OH^-

кислая среда

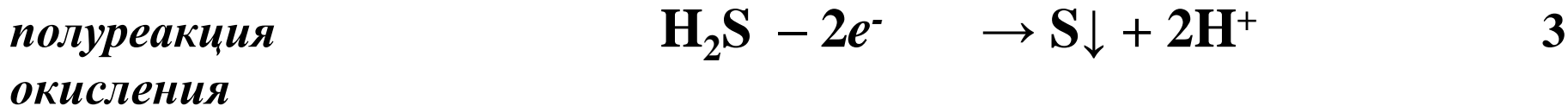
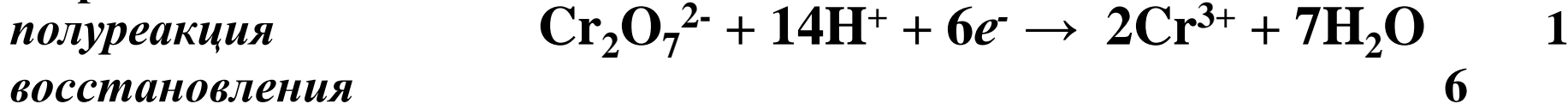


В ионной форме:

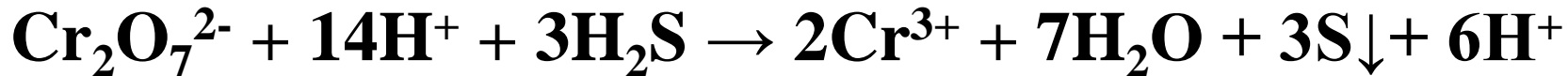


(здесь $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – окислитель, H^+ – кислая среда, H_2S – восстановитель).

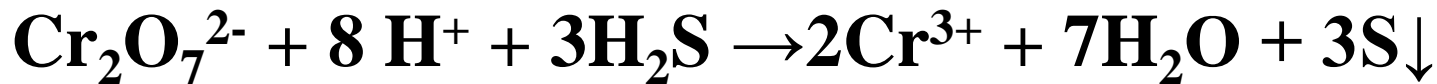
Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила среды:



Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



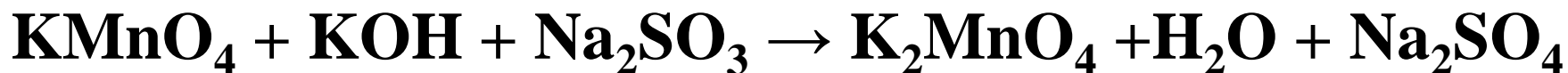
Сократив подобные члены, получим ионное уравнение



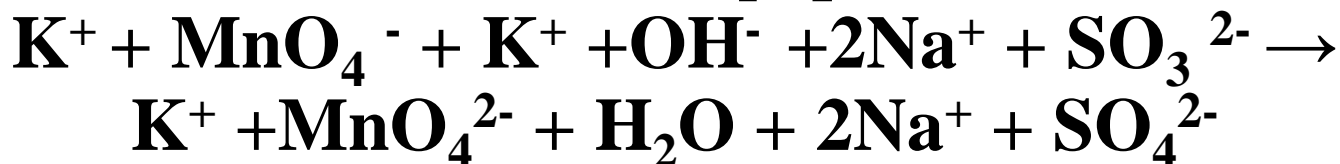
по которому составляют молекулярное уравнение.



щелочная среда



В ионной форме:



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



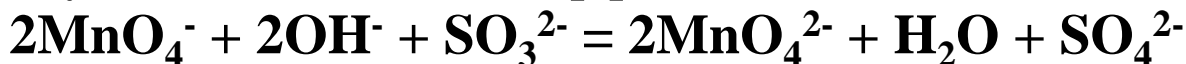
Восстановления 2



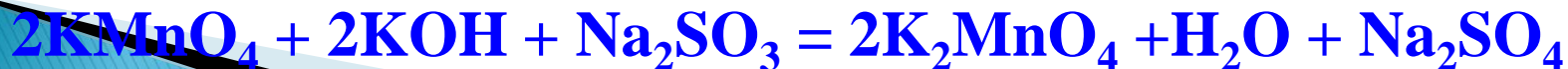
Окисления

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.

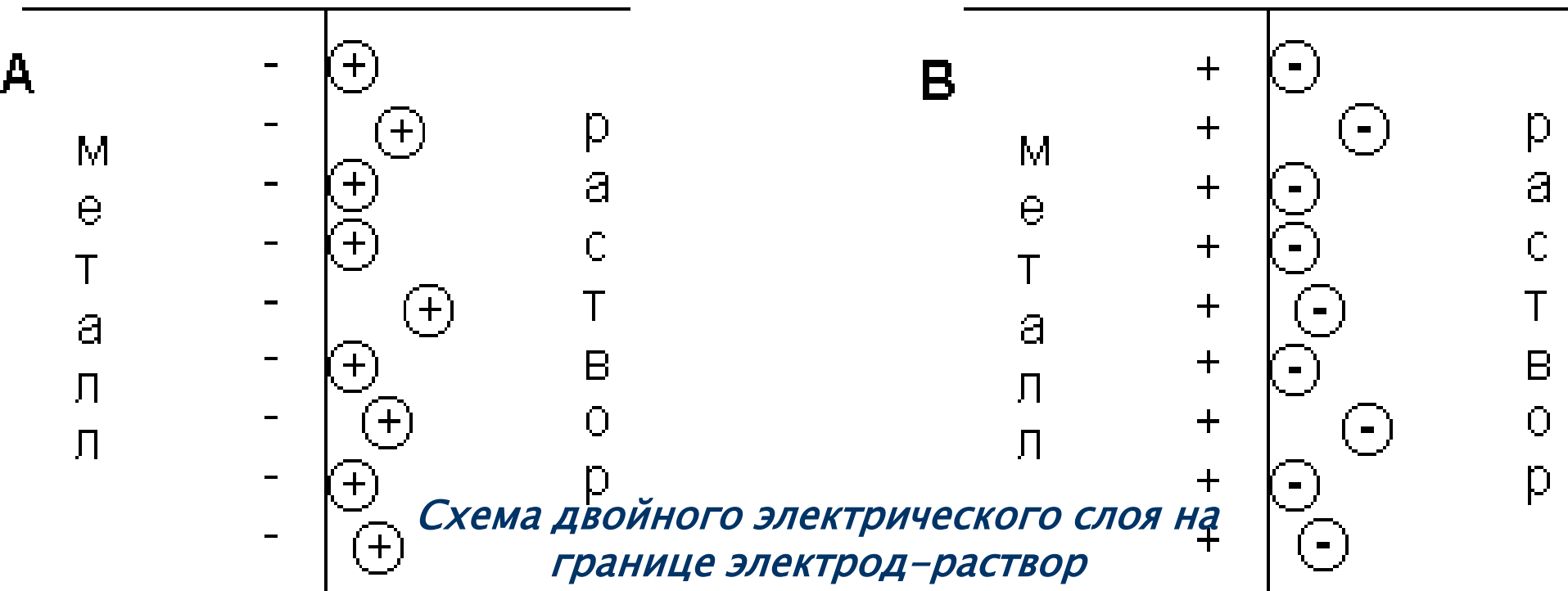


5. Электродные потенциалы и направление ОВР.

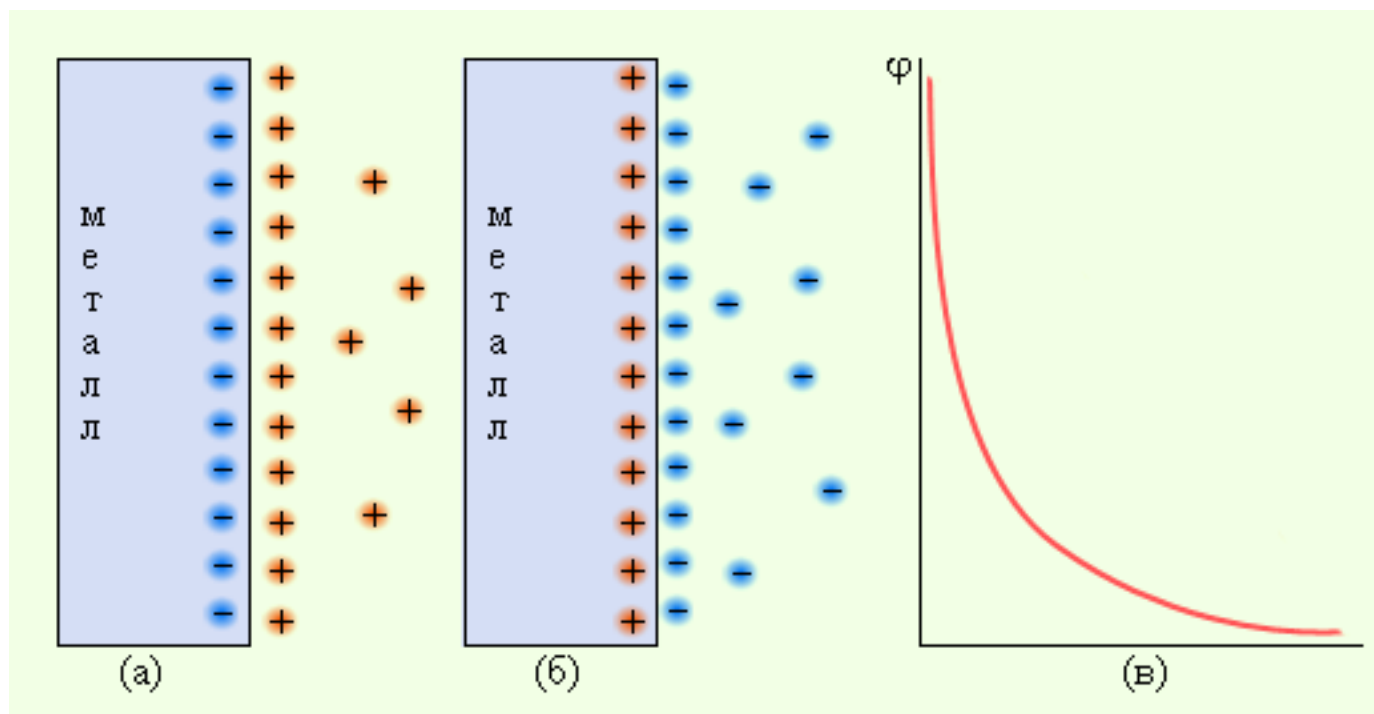
Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций.

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС).

медный электрод, погруженный в воду(А) либо в раствор сульфата меди(В).



Возникновение электродных потенциалов



Zn/Zn²⁺

Cu/Cu²⁺

На границе раздела металл – раствор
за счет процессов растворения-осаждения
металла возникает разность или скачок
потенциала.

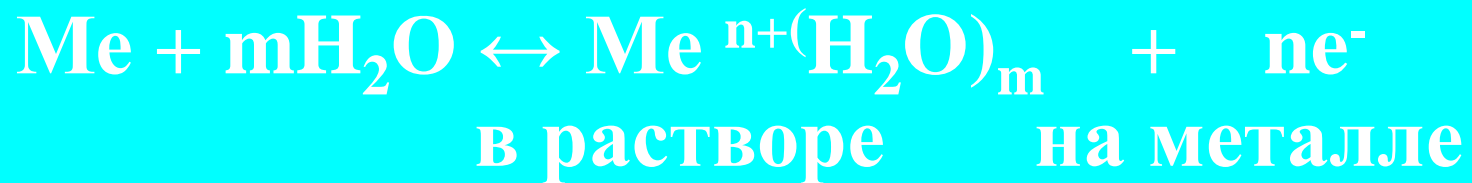
Этот скачок называется

электродным потенциалом данного металла.

Указанное равновесие выражается уравнением,
учитывающим гидратацию иона:



в растворе на металле



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется *равновесным электродным потенциалом*.

Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод — раствор электролита.

**Если ОВР протекает в водном
растворе,
то характеристикой каждой
сопряженной пары
является ее
ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ
ПОТЕНЦИАЛ(ОВП), $\varphi_{ок/вос}$, В**

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***

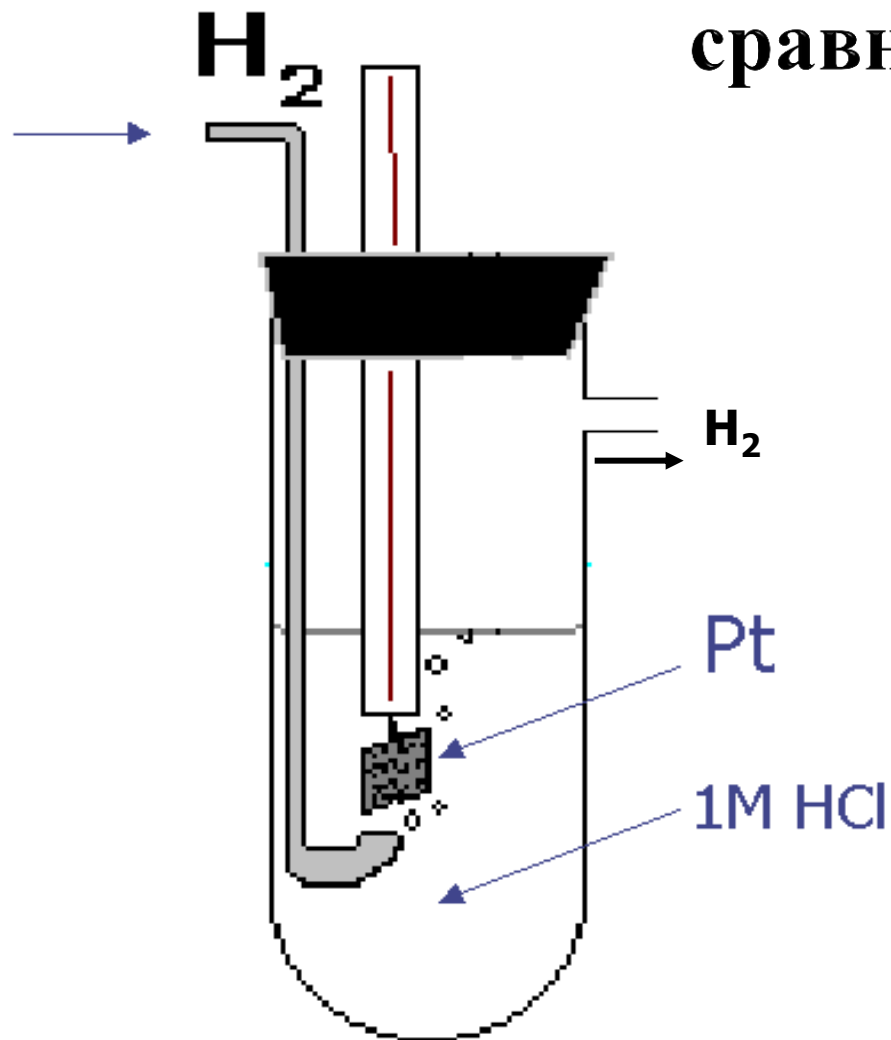
и обозначаются символом φ° или E° .

**Их значения используются для характеристики реакций,
протекающих в стандартных условиях.**

Стандартный электродный потенциал (E^0) -

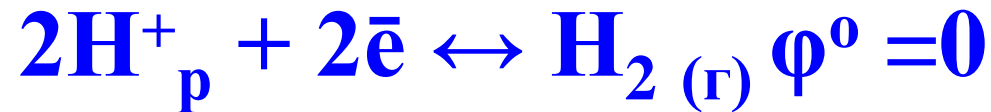
это ЭДС гальванического элемента,

составленного из данного электрода и электрода сравнения.



Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением $P = 101,3 \text{ кПа}$.

На электроде устанавливается равновесие



Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона

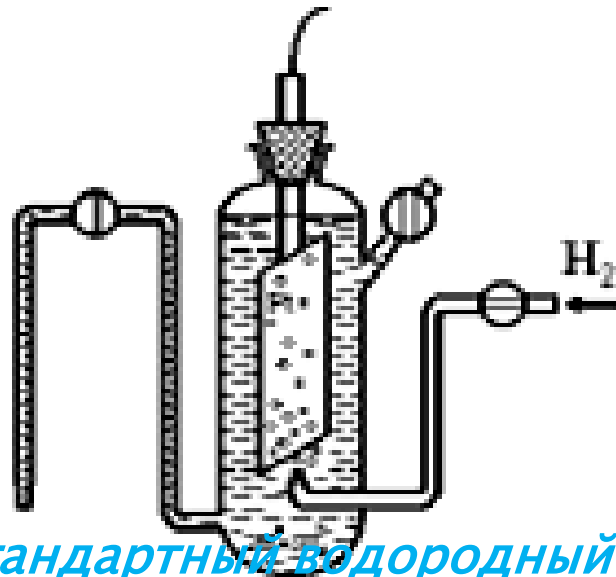
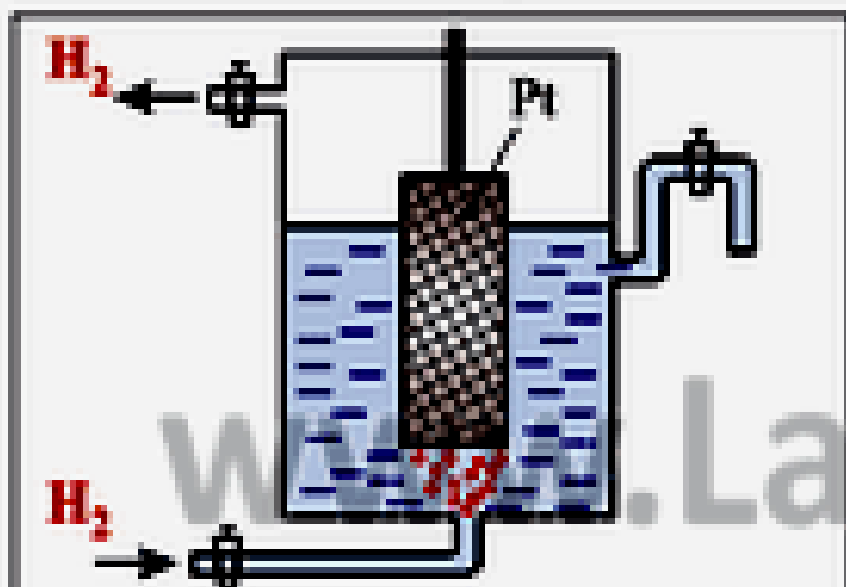


Рис. Стандартный водородный электрод

СХЕМА СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА (H_2 , Pt/ H^+)



или



При условии:

$[H^+] = 1$ моль/л, $P_{H_2} = 1$ атм,

$T = 298$ К $\phi_{H^+/H_2} = 0,0В$

а

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНО СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА



$$E = \phi_K - \phi_A$$

$$E = \phi_{Cu^{2+}/Cu^0} - \phi_{H^+/H_2}$$

$$\phi_{Cu^{2+}/Cu^0} = E$$



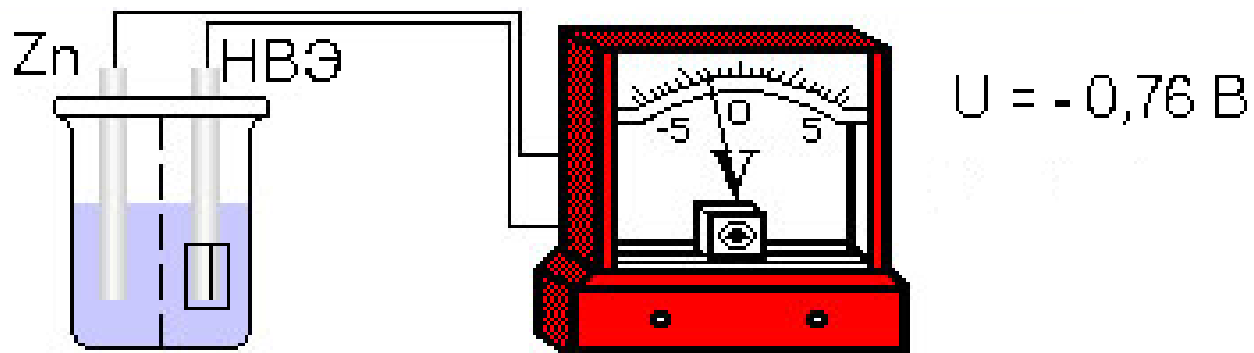
$$E = \phi_K - \phi_A$$

$$E = \phi_{H^+/H_2} - \phi_{Zn^{2+}/Zn^0}$$

$$-\phi_{Zn^{2+}/Zn^0} = E$$

б

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов



Li	Ba	Na	Zn	Fe	Pb	H₂	Cu	Ag	Au
-3,04	-2,90	-2,71	-0,76	-0,44	-0,13	0	+0,34	+0,80	+1,5
Li⁺	Ba²⁺	Na⁺	Zn²⁺	Fe²⁺	Pb²⁺	2H⁺	Cu²⁺	Ag⁺	Au³⁺

Стандартные электродные потенциалы металлов при 25° С.

Электродная реакция	$E^{\circ}, \text{В}$	Электродная реакция	$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{Li}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Li}^{\circ}$	-3,04	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ni}^{\circ}$	-0,25
$\text{K}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{K}^{\circ}$	-2,92	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sn}^{\circ}$	-0,14
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ca}^{\circ}$	-2,87	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}^{\circ}$	-0,13
$\text{Na}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Na}^{\circ}$	-2,71	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2$	0,0
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Mg}^{\circ}$	-2,36	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}^{\circ}$	+0,34
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Al}^{\circ}$	-1,66	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Hg}^{\circ}$	+0,79
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Mn}^{\circ}$	-1,18	$\text{Ag}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Ag}^{\circ}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{\circ}$	-0,76	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pt}^{\circ}$	+1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Fe}^{\circ}$	-0,44	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Au}^{\circ}$	+1,50
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cd}^{\circ}$	-0,40	$\text{Au}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Au}^{\circ}$	+1,69

В справочниках приводятся стандартные ОВП ($\varphi^0_{\text{ок/вос}}$).

Стандартные ОВП изменяются в диапазоне от -3 до $+3$ В.

$$\varphi^0 (\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,045 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{F}_2 / 2\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$$

**Чем меньше ОВП, тем
сильнее восстановитель
и слабее сопряженный с
ним окислитель.**

**Li – самый сильный
восстановитель**



**Чем больше ОВП, тем
сильнее окислитель и слабее
сопряженный с ним
восстановитель.**

**F_2 – самый сильный
окислитель**



Стандартные электродные потенциалы при 25° С.

Полуреакция	E°, В
$\text{Ag}^+ (\text{водн.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.})$	+0,799
$\text{AgBr} (\text{тв.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Br}^- (\text{водн.})$	+0,095
$\text{AgCl} (\text{тв.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Cl}^- (\text{водн.})$	+0,222
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{водн.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{CN}^- (\text{водн.})$	-0,31
$\text{Ba}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Ba} (\text{тв.})$	-2,90
$\text{BiO}^+ (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \leftrightarrow \text{Bi} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,32
$\text{Br}_2 (\text{ж.}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^- (\text{водн.})$	+1,065
$\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$	+1,359
$\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr} (\text{тв.})$	-0,74
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{водн.}) + 14\text{H}^+ (\text{водн.}) + 6e^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,33
$\text{F}_2 (\text{г.}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^- (\text{водн.})$	+2,87
$\text{Fe}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe} (\text{тв.})$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{водн.})$	+0,771
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,337

**Зная ОВП, можно сравнивать
силу окислителей и
восстановителей:**

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$$

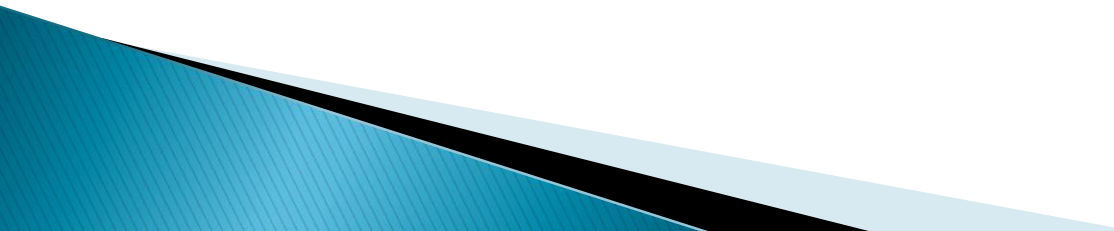
$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0,60 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$$

Уменьшение
окисли-
тельной
активности
KMnO₄

**Сила окислителей и
восстановителей зависит от:**

**их природы,
концентрации,
температуры,
иногда от рН.**



**Немецкий физик и химик,
профессор Берлинского
университета, лауреат
Нобелевской премии 1920 г.**

**Основные работы
посвящены теории
растворов и химической
кинетики. Создал теорию
гальванических элементов,
сформулировал третий
закон термодинамики**

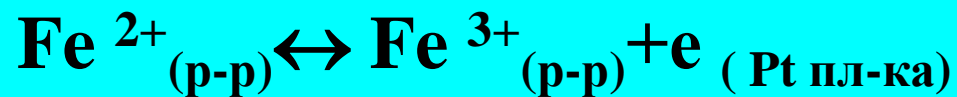
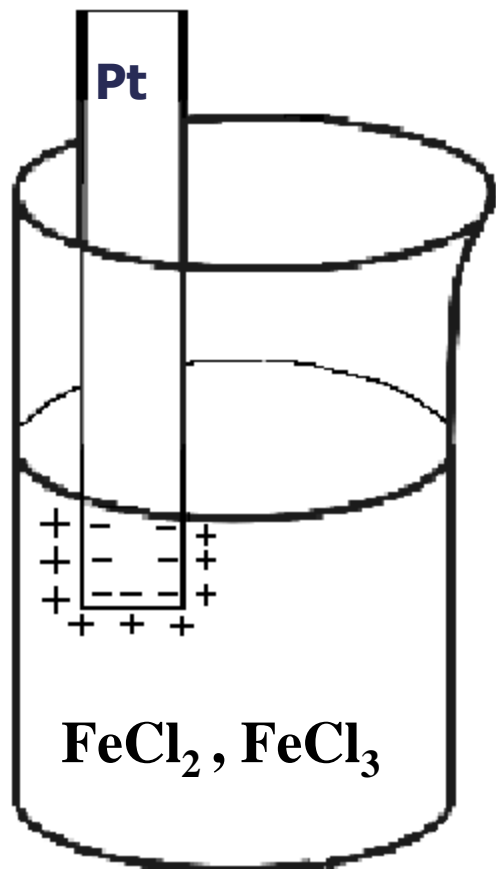


**В.Ф.Нернст
1864-1941**

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi^0_{\text{Ок/Вос}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}$$

Окислительно-восстановительные потенциалы



Red - восстановленная форма

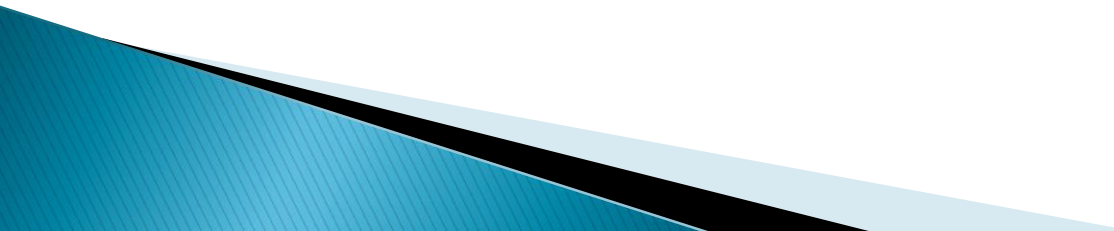
Ox – окисленная форма

Уравнение Нернста-Петерса:

$$E_{\text{ок.ф./в.ф.}} = E^0_{\text{ок.ф./в.ф.}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.ф-ма}}}{C_{\text{восст.ф-ма}}}$$

Стандартный ОВ потенциал

**где n – число отданных или
принятых электронов,
 F – число Фарадея,
равное 96500 Кл/моль**



Величина потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

Переходной множитель от ln к lg

$$\text{при } 20^{\circ}C: \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,058$$

$$\text{при } 25^{\circ}C: \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,059$$

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

$E_{Me^{n+}/Me}^0$ - стандартный электродный потенциал,
измеренный при стандартных условиях:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$a_{Me^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$$

$$F = 96500 \text{ Кл / моль}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

При $T = 298 \text{ K}$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,059$$

Соответственно:

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi^0_{\text{Ок/Вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}$$

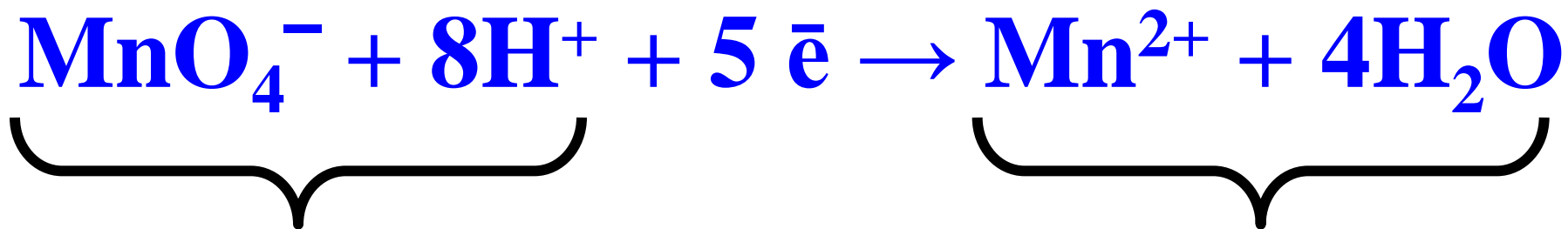
Если известен потенциал водородного электрода, можно рассчитать рН раствора:

$$E_{2H^+ / H_2} = E_{2H^+ / H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

=0

$$-\lg a_{H^+} = pH$$

$$pH = -\frac{E_{2H^+ / H_2}^0}{0,059}$$

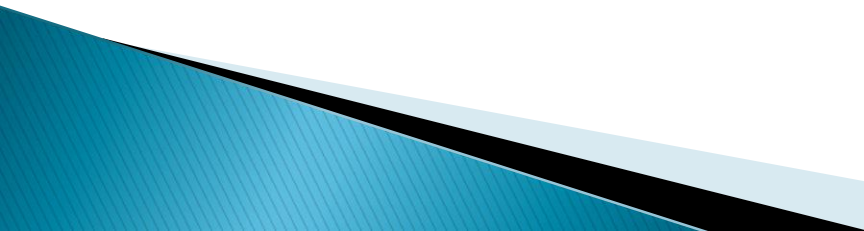


Окисленная форма

Восстановленная форма

$$\phi = \phi^0 - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

**При взаимодействии двух
сопряженных окислительно-
восстановительных пар
окислителем всегда
будет окисленная форма
той пары,
потенциал которой имеет
*более положительное значение***



Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС), E, В:

ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях (E°) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}}$$

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС.

Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС

$$\underline{E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} > 0}$$

Определим, можно ли окислить HBr с помощью перманганата и дихромата в водном растворе φ°_{298} для реакций:

- ▶ $\text{MnO}_4^-(\text{p}) + 8\text{H}^+(\text{p}) + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}; \quad 1,51 \text{ В}$
- ▶ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}) + 14\text{H}^+(\text{p}) + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{p}) + 7\text{H}_2\text{O}; \quad 1,33 \text{ В}$
- ▶ $\text{Br}_2^0 (\text{ж}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-(\text{p}); \quad 1,07\text{В}$

Для обоих процессов окисления HBr с помощью MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ разность соответствующих потенциалов будет положительной.

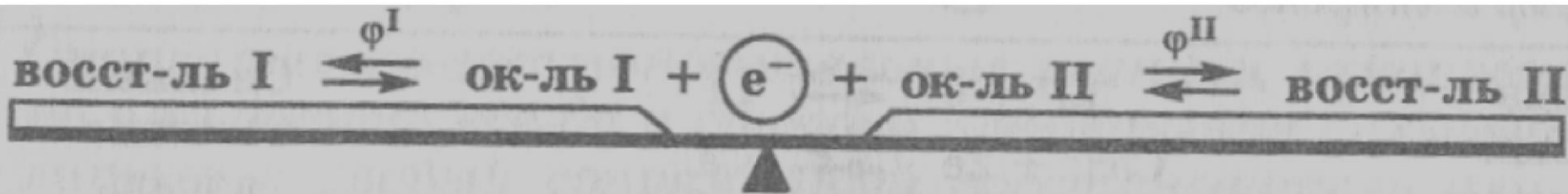
Следовательно, бромоводородная кислота окисляется в обоих растворах.

Суть окислительно-восстановительных реакций

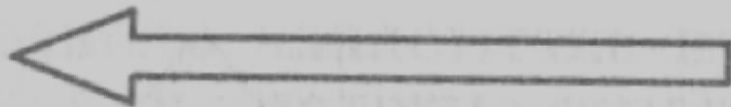
заключается в конкуренции за присоединение электрона между участвующими окислителями.

При этом электрон присоединяет та сопряженная пара, окисленная форма которой сильнее его удерживает.

Это отражает следующая схема:

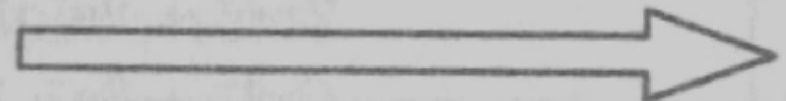


Смещение окислительно-восстановительного равновесия



$$\phi^I > \phi^{II}$$

$$\phi^I < \phi^{II}$$



В природной воде значение ОВП может иметь как положительное, так и отрицательное значение и колеблется от - 400 мВ до + 700 мВ.

Когда значение ОВП положительно, то свойства воды окислительные. Такие показатели наиболее часто встречаются в поверхностных водах. Вода, обладающая ярко выраженными кислотными свойствами называется «**мертвой**» водой.

ОВП может достигать +800+1000 мВ. «Мертвая» вода является сильнейшим окислителем и этим объясняются ее дезинфицирующие и бактерицидные свойства.

Чем более восстановлена вода, тем легче она отдает электроны, тем значение ОВП меньше, а свойства воды - восстановительные. Это типично для подземных горных источников, талой воды. Такая вода получила название «**живой**» воды. «Живая» вода (щелочная) является отличным стимулятором, тонизатором, источником энергии, придает бодрость, стимулирует регенерацию клеток, улучшает обмен веществ, нормализует кровяное давление.

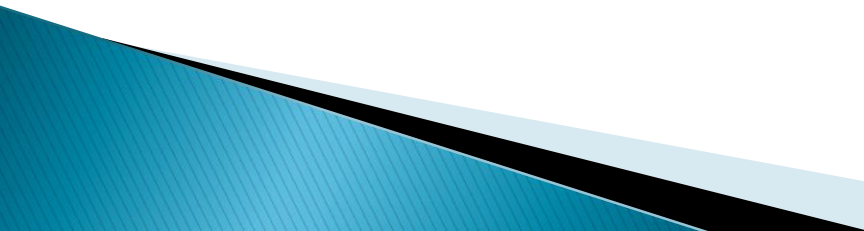
Отрицательный ОВП природной воды - явление чрезвычайно редкое. На планете известно всего несколько мест, где есть такая вода. ОВП же организма человека обычно колеблется от -90 мВ до -200 мВ, а ОВП обычной питьевой воды практически всегда значительно выше нуля:

- водопроводная вода от +80 мВ до +300 мВ;
- вода в пластиковых бутылках от +100 мВ до +300 мВ;
- колодезная, родниковая вода от +120 мВ до +300 мВ.

Данная информация означает, что при употреблении обычной питьевой воды активность электронов во внутренней среде организма выше активности электронов в ней. Т.е. такая питьевая вода забирает себе свободные электроны из биологической среды организма, т.е. является оксидантом. Это ведет к преждевременному старению, хроническим болезням, хронической усталости.

И наоборот, отрицательный ОВП питьевой воды дает энергетическую зарядку клеткам, органам, системам. Электрическая энергия клеточных мембран не расходуется на коррекцию активности электронов воды и вода тотчас же усваивается, т.к. обладает биологической совместимостью по этому параметру. Питьевая вода с отрицательным ОВП - идеальный антиоксидант.

**Большинство биохимических
реакций являются
окислительно-
восстановительными.
Они играют важную роль в
организме, выполняя две
важнейшие функции:**



**1) пластическую – синтез
сложных органических
молекул;**

**2) энергетическую – выделение
энергии при окислении
сложных высокомолекулярных
веществ: углеводов, жиров и
белков.**

**Энергоснабжение организма на
99% обеспечивается
протеканием в нем ОВ
процессов.**

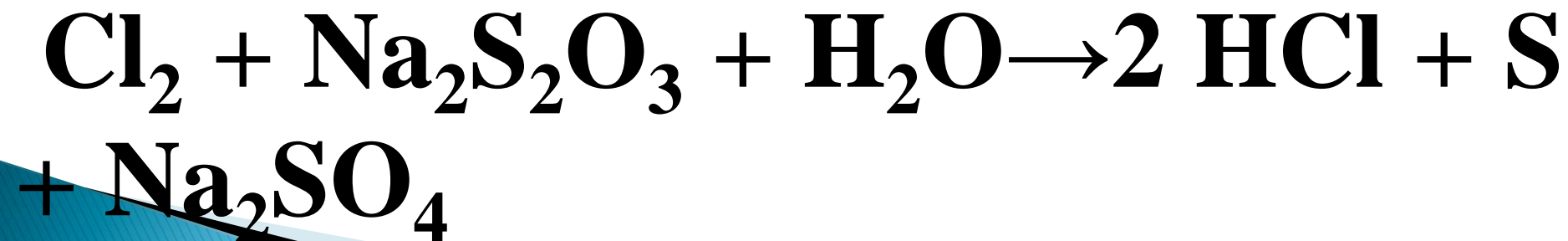
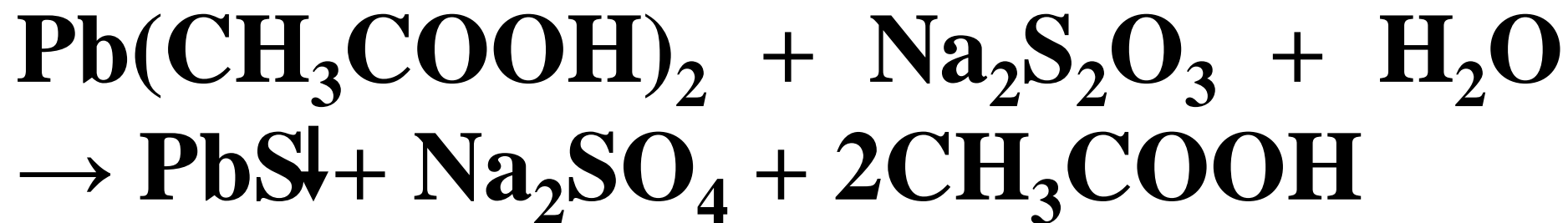
**Причем, 90% всей энергии
выделяется при окислении
углеводов и жиров, и лишь 10%
— при окислении белков.**

**Фармакологическое действие
ряда лекарственных
препаратов основано на их
ОВ свойствах.**


**Известно, что окислители
обладают *бактерицидными*
свойствами:**

I_2 , H_2O_2 , O_3 , $KMnO_4$, HNO_3 .

**Na₂S₂O₃ – универсальное
противоядие, применяемое при
отравлениях тяжелыми
металлами и хлором:**

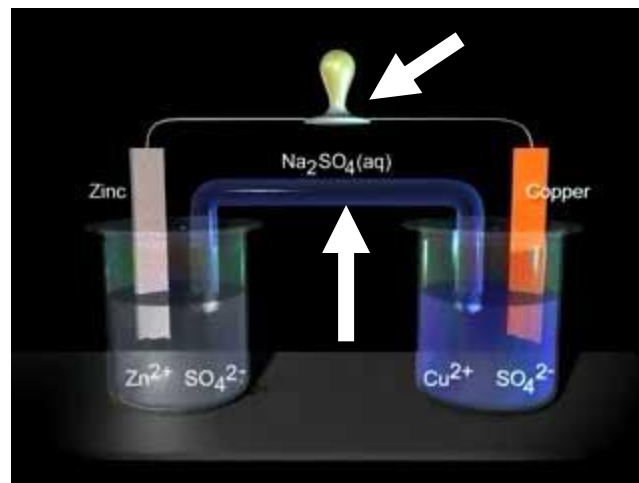


**Гальванический
элемент (ГЭ) –
это устройство для
превращения
химической энергии в
электрическую.**



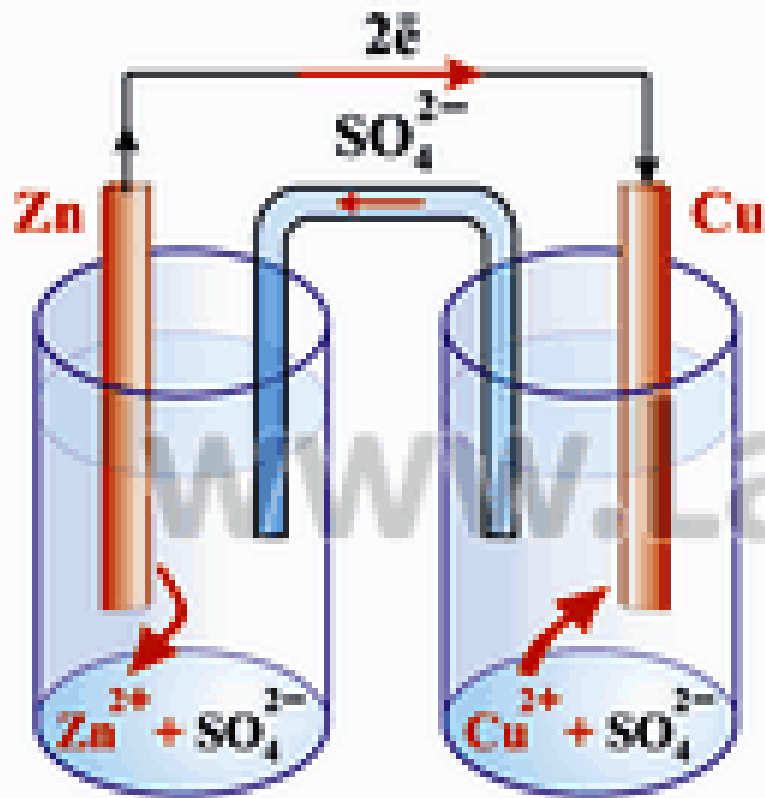
Медно-цинковый электрод Якоби-Даниеля

Внешняя
цепь

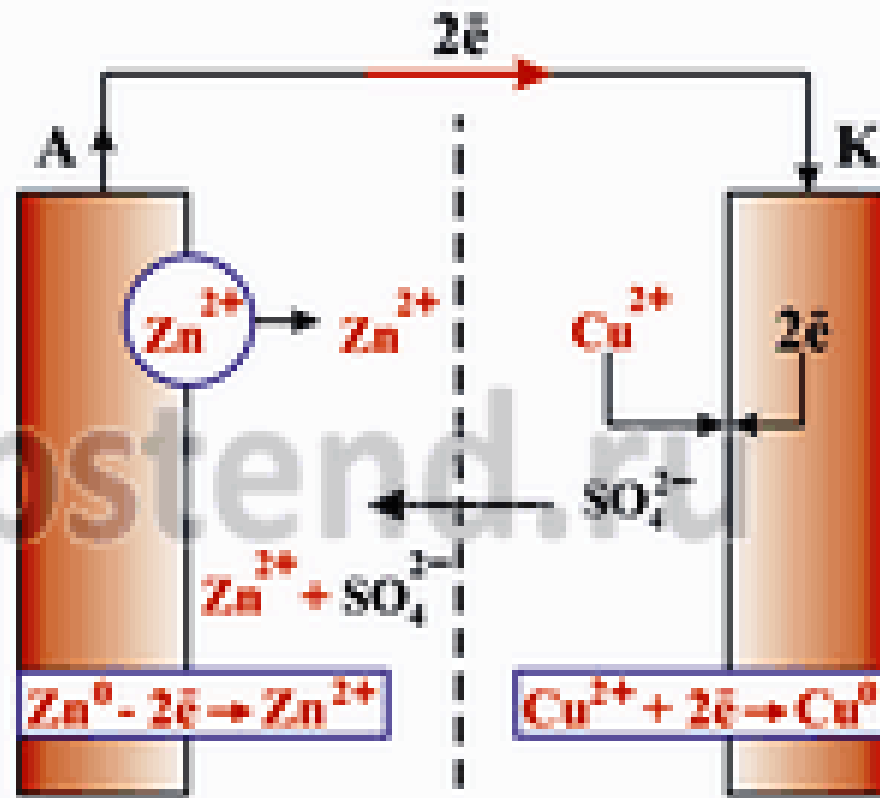


Солевой
МОСТИК

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И СХЕМА ЕГО РАБОТЫ



а



б



Растворы солей CuSO_4 и ZnSO_4 соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента.

Солевой мостик (электролитический ключ) – это стеклянная трубка, заполненная раствором электролита.

Цинковый электрод является **анодом**;
на нем протекает процесс окисления:



Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к меди.

Катионы Zn^{2+} переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод – отрицательный.

Медный электрод является **катодом**; на нем протекает процесс восстановления :



Катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, и восстанавливаясь, осаждаются на медном электроде.

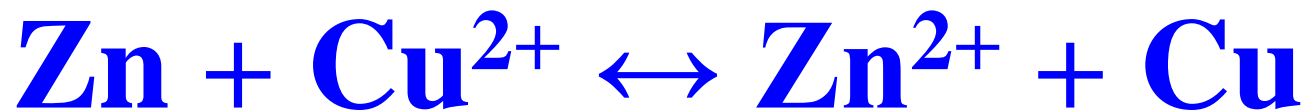
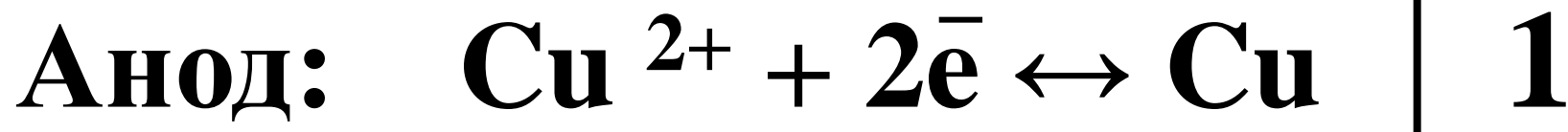
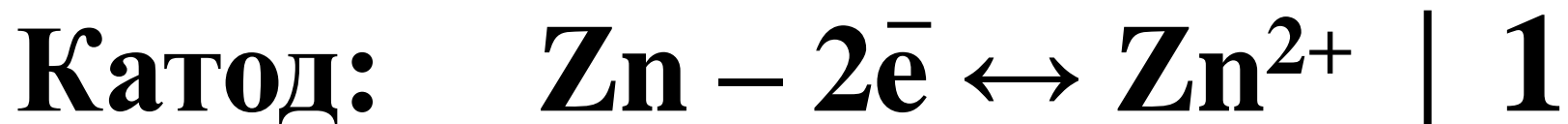
В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод – положительный.

Схема медно-цинкового гальванического элемента

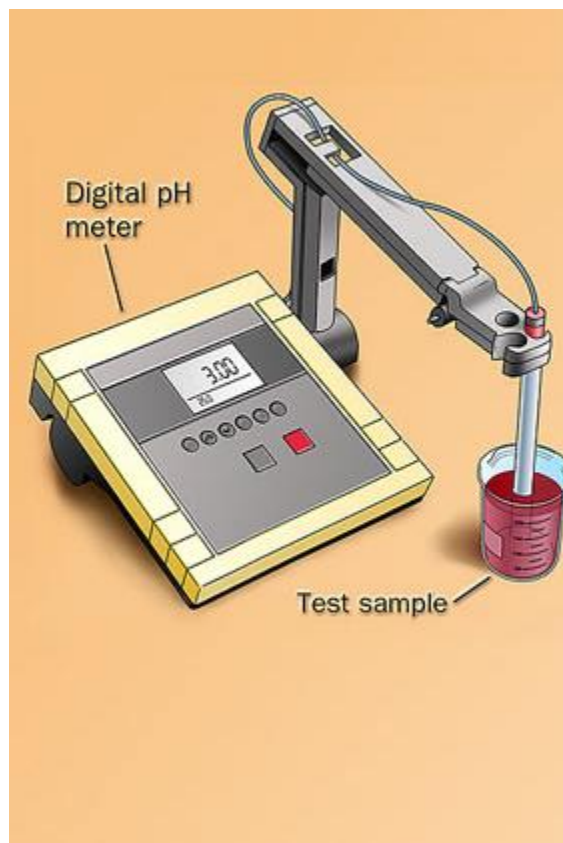


/ обозначает поверхность раздела металл/раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода из-за того, что металл и раствор имеют разноименные заряды.

Суммируя уравнения ОВ полу-
реакций, получаем уравнение
суммарной токообразующей
реакции:



Потенциометрическое определение рН растворов

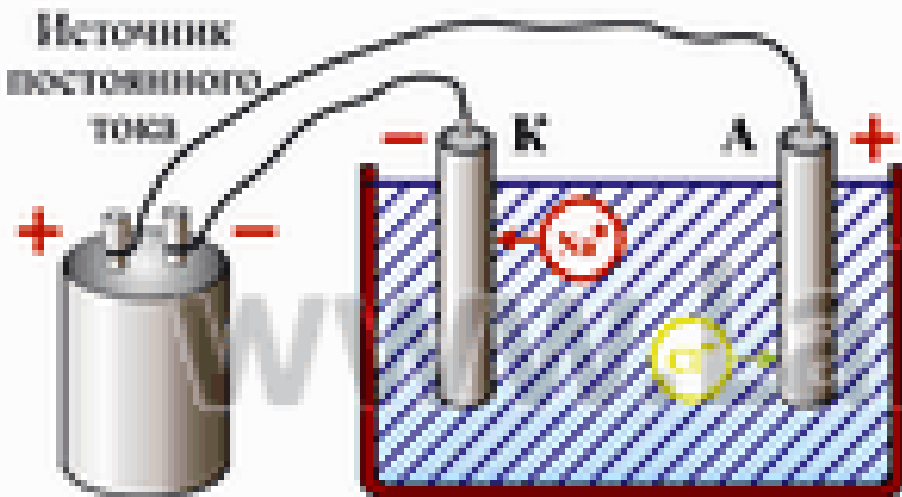


**ГЭ элемент состоит из
стеклянного электрода
(измерительного) и
хлорсеребряного
электрода
(вспомогательного).**

рН-метр

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВА И ВОДНОГО РАСТВОРА СОЛИ NaCl

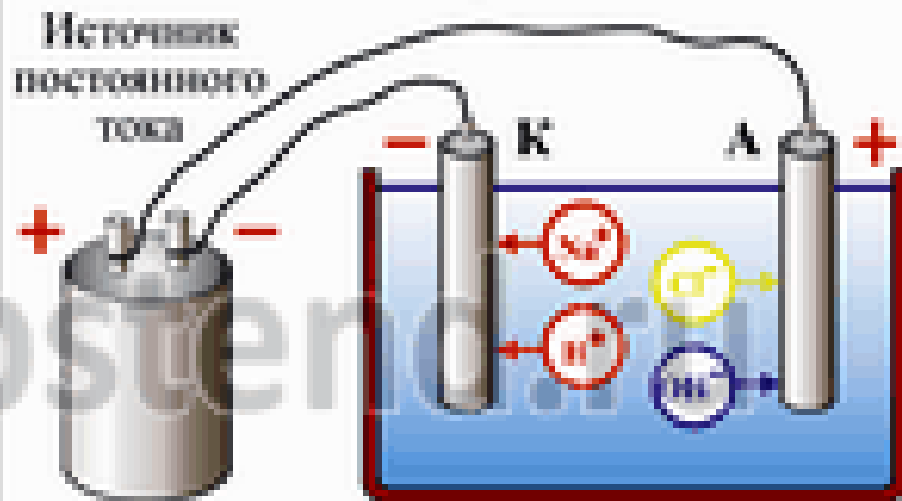
А Расплав $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



Процессы на аноде и катоде



Б Раствор $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$



Процессы на аноде и катоде



Спасибо за внимание!

