ФХФ-2011

Лекция 6. Окислительно-восстановительные реакции

Те химические реакции, в которых изменяются степени окисления взаимодействующих веществ, называют *окислительно-восстановительными.* Отметим, что понятие *степень окисления* является условным и обозначает состояние частицы, которая потеряла или приобрела некоторое количество электронов. Возникающий на ней заряд отличается от реального, который определяется , например, степень окисления марганца в $KMnO_4$ равен +7, реальный заряд на атоме марганца +0.7.

§ 1. ОКИСЛЕНИЕ - ОКИСЛИТЕЛЬ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ - ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Окисление- процесс отдачи электронов. *Окислитель*- то вещество, которое принимает электроны и повышает степень окисления другого вещества. *Восстановитель*- вещество, которое отдаёт электроны и понижает степень окисления другого вещества. Рассмотрим, например, взаимодействие железной пластины с ионами меди в растворе медного купороса

$$Cu^{2+} + Fe^{0} \rightarrow Cu^{0} + Fe^{2+}$$

В этом процессе ион Cu^{2+} является окислителем: $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^{0}$, а Fe^{0} – восстановителем: $Fe^{0} - 2\bar{e} = Fe^{2+}$. Процессы окисления сопряжены с процессами восстановления. Нельзя провести окисление без восстановления, и наоборот, но их можно разнести в пространстве.

§ 2. Двойной электрический слой. Полуэлемент.

Поместим в раствор соли меди (например, медного купороса) медную пластинку. В этом случае из пластины в прилегающий к ней раствор уйдут ионы меди Cu^{2+}(*р.*) + $2\bar{e}$ → Cu^{o}(*тв.*), на поверхности пластины останутся электроны и она зарядится отрицательно. Возникшие электростатические силы препятствуют дальнейшему течению этого процесса, и в системе установится равновесие

$$Cu^{2+}(р.) + 2\bar{e} = Cu^{o}(тв.)$$

Возникшую структуру Cu^{2+}/ Cu^{0} называют *полуэлементом.*

Переходу ионов в раствор способствует увеличение энтропии (энтропия йонов в растворе больше, чем энтропия металла) и образование гидратов, а препятствуют процессы ионизации (энергия ионизации достаточно высока) и разрушения кристаллической решетки. Рассмотренные процессы приводят к возникновению **двойного электрического слоя** и скачка потенциала $\Delta\varphi_1$ между отрицательно заряженной пластинкой и слоем положительно заряженных ионов в растворе. Толщина двойного электрического слоя в разбавленных растворах составляет сотни ангстрем, а в концентрированных уменьшается до нескольких ангстрем. Величина $\Delta\varphi_1$ зависит от природы металла, температуры и концентрации йонов металла в растворе. Аналогичный полуэлемент Fe^{2+}(р.) + $2\bar{e} \rightleftarrows Fe^{o}$(тв.) со скачком потенциала $\Delta\varphi_2$, образуется при погружении железной пластинки в раствор (Рис 1). соли железа (II). Величины $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$

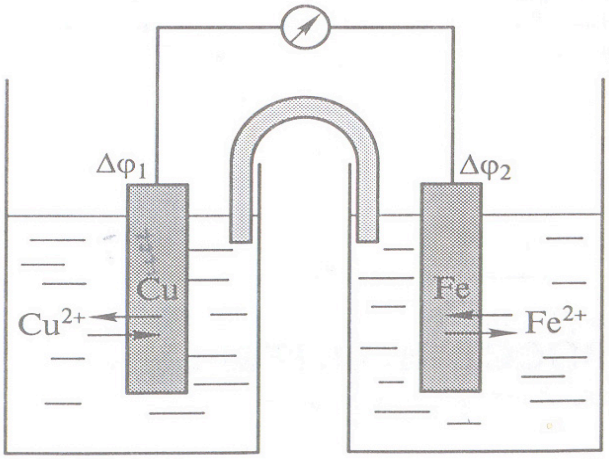


Рис 1 Схема гальванического элемента на основе полуэлементов Cu^{2+}/ Cu^{0} и Fe^{2+}/ Fe^{0} /

нельзя ни измерить, ни рассчитать.

§ 3. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛеМЕНТА

Однако, если оба полуэлемента соединить: металлической проволокой, а растворы – U- образной трубкой с раствором электролита, то создаётся **гальванический элемент**, в котором будет протекать электрический ток, обусловленный разностью потенциалов (рис. 1). ***Электродвижущая сила*** ЭДС (***E***) процесса

$$Cu^{2} + Fe^{0} \rightarrow Cu^{o} + Fe^{2+}$$

будет равна разности потенциалов полуэлементов *):

$$E = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 \qquad (1).$$

Величину E – ***электродвижущую силу*** – измерить можно! Для этого используют величину ЭДС между данным полуэлементом и так называемым электродом сравнения.

§ 4. Стандартный водородный электрод. Стандартный электродный потенциал реакции.

За электрод сравнения принят ***стандартный водородный полуэлемент (электрод) H^+/ ½ H_2,*** где протекает реакция

$$H^+(p.) + \bar{e} \rightleftarrows 1/2\, H_2^o.$$

В этом электроде пластинка из платины покрытая платиновой чернью, погружена в раствор кислоты, через которую пробулькивается газообразный водород. Платина не участвует в электродном процессе, но хорошо адсорбирует водород. Условились считать, что при давлении водорода, равном 1 атм, и активности H^+, равной 1 ($a \approx c = 1$ моль/л) (рис. 2) скачок потенциала в двойном слое такого полуэлемента равен нулю $\Delta\varphi_o = 0$.

ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и изучаемого электрода, называют ***электродным потенциалом*** последнего. Если активности (концентрации) ионов равны единице, то этот потенциал называют **стандартным (E^o).** Так, для пары Cu^{2+}/ Cu^o при $[Cu^{2+}] = 1$ моль/л стандартный электродный потенциал (окислительно-восстановительный потенциал) E^o будет равен

$$E^0\,(Cu^{2+}/\,Cu^o) = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_o = +0.337\ В \qquad (2)$$

*) Строго говоря, кроме скачков потенциала на границе металл- раствор его соли, необходимо учитывать соответствующие контактный (на границе электрод-металлический проводник) и диффузионный (на поверхности раздела двух растворов электролитов) потенциалы.

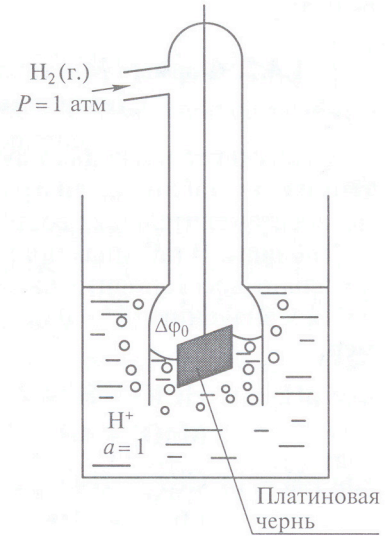


Рис. 2. Схема стандартного водородного электрода

Тогда для процесса

$$Cu^{2+} + Fe^0 = Cu^0 + Fe^{2+}$$

величину стандартного электродного потенциала $E^0_г$ можно записать в виде

$$E^o_г = E^o(Cu^{2+}/Cu^o) - E^o(Fe^{2+}/Fe^o) \qquad (3)$$

или в более общем виде:

$$E_г = E_{ок} - E_{вос} \qquad (4),$$

где $E_{ок}$ – электродный потенциал пары, выступающей в качестве окислителя; $E_{вос}$ – электродный потенциал пары, выступающей как восстановитель.

§ 5. Как оценить возможность протекания окислительно - восстановительной реакции?

Возможность протекания окислительно - восстановительной реакции можно оценить с помощью **стандартного электродного потенциала реакции $E^0_г$.** Его величина, или ЭДС соответствующего гальванического элемента связана с изменением энергии Гиббса данного процесса уравнением:

$$\Delta_г G = -nF E^0_г \qquad (5),$$

где n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея, равное 96500 Кл. Следовательно, ***окислительно-восстановительный процесс термодинамически возможен, если*** $E^0_г > 0$, т.е.когда изменение энергии Гиббса отрицательно.

Пример: Известны стандартные потенциалы : $E^0(Fe^2/Fe^0)$=- 0.440 В.
$E^0(Cu^{2+}/Cu^0)$=+0.337В.
Пойдёт ли реакция $Cu^{2+} + Fe^0 = Cu^0 + Fe^{2+}$?-

Так как E^0_r = +0.337 – (-0.440) = +0.770 В > 0, то реакция пойдёт.

Таким образом для определения возможности протекания окислительно-восстановительной реакции необходимо знать стандартные электродные потенциалы (E^o). Следует помнить, что:

1) величина E^o относится к процессу восстановления
   т.е. E^o (Cu^{2+}/ Cu^o) соответствует реакции $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^o$;
2) значения E^o приводятся в расчете на один электрон ($1\bar{e}$);
3) стандартный водородный потенциал равен нулю E^o (H^+/ H_2^o) = 0 В;
4) величина электродного потенциала зависит от температуры и активности компонентов $E = f(T, a_i)$, где $a_i \cong c_i$, p_i .

Существует несколько форм представления стандартных электродных потенциалов: таблицы, диаграммы (ряды) Латимера и диаграммы окислительно-восстановительных состояний (диаграммы Фроста).

§6. Формы представления стандартных электродных потенциалов в виде таблиц.

В таблицах для 298 К приводятся стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар. В зависимости от формы записи они относятся к значению pH = 0 (кислая среда) или pH = 14 (щелочная среда). Например,

для pH = 0 $HClO + H^+ + 2\bar{e} \rightarrow Cl^- + H_2O$ $E^o(HClO/Cl^-)$ = 1,50 В

$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ $E^o(MnO_4^-/MnO_2)$ = 1,69 В

для pH = 14 $ClO_4^- + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow Cl^- + 2OH^-$ $E^o(ClO^-/Cl^-)$ = 0,88 В

$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH$ $E^o(MnO_4^-/MnO_2)$ = 0,60 В.

Такая форма представления стандартных электродных потенциалов громоздка и часто не содержит всех возможных вариантов окислительно-восстановительных полуреакций.

§ 7 Формы представления стандартных электродных потенциалов в виде диаграмм Латимера

Диаграмма (ряд) Латимера представляет стандартные электродные потенциалы между различными формами одного элемента с разными степенями окисления. Например, для марганца:

а) pH = 0

$$MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{2,26} MnO_2 \xrightarrow{0,95} Mn^{3+} \xrightarrow{1,51} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,18} Mn$$

б) pH = 14

$$MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0,60} MnO_2 \xrightarrow{0,15} Mn_2O_3 \xrightarrow{-0,23} Mn(OH)_2 \xrightarrow{-1,56} Mn$$

В этой диаграмме запись $MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-}$ означает, что для полуреакции

$$MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$$

стандартный электродный потенциал пары $E^o(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$ равен +0,56 В. На диаграмме показаны ионы марганца в различных степенях окисления, присутствующие в водном растворе при данном значении pH. Например, Mn(III) присутствует в водном растворе при pH = 0 в виде иона Mn^{3+}, а при pH =14 - в форме Mn_2O_3.

С помощью диаграммы Латимера можно вычислить электродный потенциал любой окислительно-восстановительной пары для данного элемента. В качестве примера определим величину $E^o(MnO_4^-/MnO_2)$.

$MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$; $E^0{}_1$ =0.56 В

$Mn0_4^{2-} + 2\bar{e} + 4\,H^+ \rightarrow Mn0_2 + 2\,H_20$; $E^0{}_2$ =0.60 В

$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\bar{e} \rightarrow Mn0_2 + 4\,H_20$; $E^0{}_3$ = ?

Заметим, что функция E не обладает свойством аддитивности и складывать можно только величины nE, которые пропорциональны ΔG: $\Delta G = nE^0F$. Поэтому

$$3E^o(MnO_4^-/MnO_2) = E^o(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) + 2E^o(MnO_4^{2-}/MnO_2)$$

и, следовательно, $E^o(MnO_4^-/MnO_2)$ = 1,69В. В общем случае электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением

$$E_3^o = (n_1E_1^o + n_2E_2^o)/n_3 \qquad (6),$$

где E_i^o - электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, а n_i – разница степеней окисления данной сопряженной окислительно-восстановительной пары (обычно число электронов, которые участвуют в этом процессе).

§ 8 Представление стандартных электродных потенциалов в виде диаграмм Фроста

Диаграммы окислительных состояний иногда называют диаграммами Фроста. Для их построения на оси абсцисс откладывают значения степеней окисления (n) рассматриваемого химического элемента X^{n+}, а на оси ординат – вольт-эквивалент (nE) пары X^{n+}/X^{o}.

Что такое вольт-эквивалент (ВЭ)?- В соответствии с выражением $\Delta_r G = -nF E^0_r$(5), **вольт-эквивалент (ВЭ)**= n E – это изменение энергии Гиббса процесса переноса электрона между двумя соседними ионами : $A^{3+} + e = A^{2+}$

Рассмотрим принцип построения диаграммы Фроста для марганца (рис. 3).

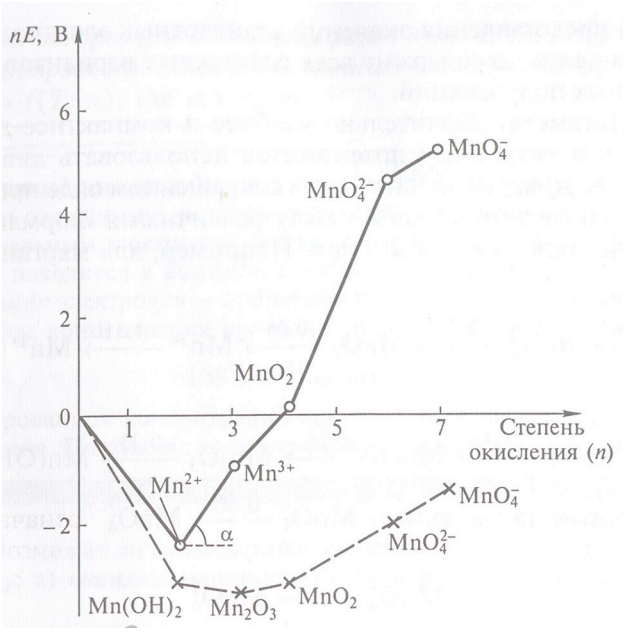


Рис. 3. Диаграмма Фроста для марганца: o – при pH 0; **x** – при pH 14.

1. Начало координат соответствует условию: nE = 0 для пары Mn^{2+}/Mn^0 при n = 0.

2. Для получения координат других точек на диаграмме Фроста стандартный электродный потенциал сопряженной пары «окислитель – восстановитель», в которой восстановленной формой является состояние со степенью окисления ноль, умножают на степень окисления окисленной формы. Например, для Mn^{2+} значение вольт-эквивалента равно:

ВЭ (Mn^{2+}/Mn^0) =n x E^0 (Mn^{2+}/Mn^0) = -1.18 x 2= -2.36В

а для MnO_2 – ВЭ= $E^o(MnO_2/Mn^o)$x4 =0.025x 4 =0.10 В.

Величины вольт-эквивалентов для марганца в различных степенях окисления при pH 0 приведены в табл. 1.

Какую же информацию можно получить из диаграмм Фроста?

1.Сопоставить окислительную способность различных ионов: Mn^{3+}/Mn^{2+} и Mn^{4+}/Mn^{2+} .

На диаграмме окислительных состояний наклон линий (tgα на рис. 3) равен стандартному электродному потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары. Так, в данном случае $tg\alpha_1 = E^o(Mn^{3+}/Mn^{2+})$ больше, чем $tg\alpha_2 = E^0(Mn^{4+}/Mn^{2+})$. Поэтому по отношению к Mn^{2+} ион Mn^{3+} оказывается более сильным окислителем, чем MnO_2 .

Таблица 1.

Вольт-эквиваленты марганца в различных степенях окисления

Форма	Степень окисления (n)	$E^o(Mn^{n+}/Mn^o)$	nE^o
Mn	0	0	0
Mn^{2+}	+2	–1,18	–2,36
Mn^{3+}	+3	–0,283	–0,85
MnO_2	+4	0,025	0,10
MnO_4^{2-}	+6	0,77	4,62
MnO_4^-	+7	0,74	5,18

Следовательно, диаграмма Фроста характеризует окислительную способность соединений с различными степенями окисления.

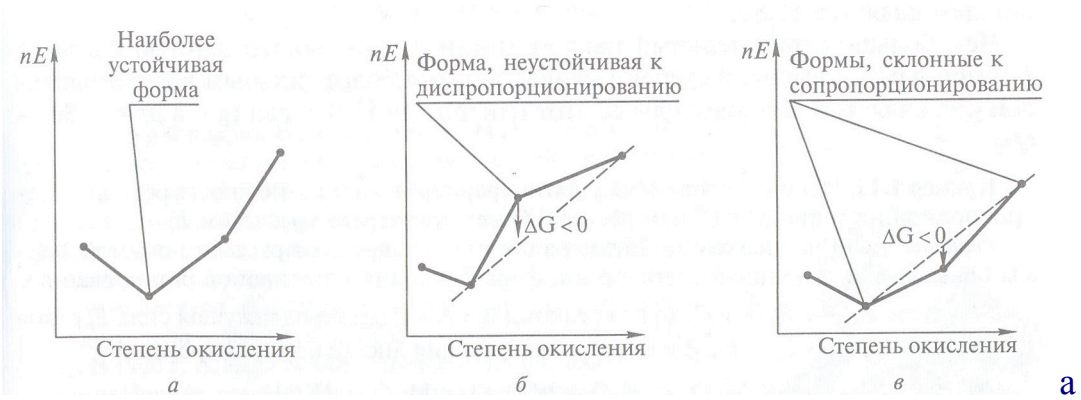
2. Во-вторых, можно определить наиболее устойчивую степень окисления элемента при данной кислотности среды. Ей отвечает минимум на кривой (рис.3). Для марганца в кислой среде такой формой является Mn^{+2}.

Действительно, при восстановлении всех форм марганца в кислой среде и окислении Mn^o образуются соединения Mn^{+2}. В щелочной же среде наиболее устойчивой формой является Mn_2O_3. При контакте с кислородом воздуха $Mn(OH)_2$ легко окисляется, образуя Mn_2O_3 (см. рис. 3).

3. В-третьих , можно определить формы, неустойчивые по отношению к процессам диспропорционирования. Если координата точки, соответствующей данному окислительному состоянию, находится выше линии, соединяющей любые соседние точки (рис. 4б), то эта форма диспропорционирует. Поясним это на примере реакции диспропорционарования K_2MnO_4 в кислой среде:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

Если $E_r^o = E^o(MnO_4^{2-}/MnO_2) - E^o(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) > 0$, то эта реакция возможна. В данном случае $E^o(MnO_4^{2-}/MnO_2) > E^o(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$ – наклон линии $MnO_4^- - MnO_2$ превышает наклон линии (MnO_4^-/MnO_4^{2-}) на рис. 4, и, следовательно, $E_r^o > 0$.



а

Рис. 4 Схемы диаграмм Фроста, иллюстрирующие наиболее стабильные окислительные формы (*а*), склонные к реакции диспропорционирования (*б*), и формы, склонные к реакциям сопропорционировнаия (*в*)

Диаграммы Фроста помогают сравнивать окислительно- восстановительные свойства и термическую устойчивость подобных соединений при анализе закономерностей изменения свойств элементов в группах Периодической системы элементов.

Покажем это на примере 16-й группы. На рис. 5 представлены диаграммы Фроста для серы и селена. Чтобы сопоставить окислительную способность серной (H_2SO_4) и селеновой (H_2SeO_4), или сернистой ($SO_2 \cdot H_2O$)

и селенистой (H_2SeO_3) кислот, сравним наклоны соответствующих линий на диаграмме .

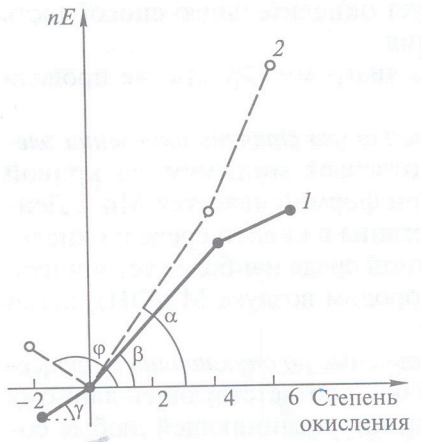


Рис. 5 Диаграммы Фроста для серы (1) и селена (2) для pH = 0.

Как видно из рис. 5, tgα > tgβ и, следовательно, окислительная способность селенистой кислоты выше, чем у сернистой: $E^o(H_2SeO_3/Se) > E^o(SO_2/S)$. Такое сравнение также позволяет определить возможные продукты реакции оксида серы (IV) и селенистой кислоты.

Оба соединения могут быть как окислителем, так и восстановителем. Однако селенистая кислота более сильный окислитель, и поэтому взаимодействие этих соединений протекает в соответствии с уравнением реакции:

$$2SO_2 + H_2SeO_3 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

Продуктом восстановления селенистой кислоты будет селен, так как степень окисления ноль для селена наиболее устойчива (находится в минимуме на диаграмме Фроста).

Сопоставление диаграмм Фроста позволяет сделать вывод о продуктах реакции. На основании наклона линий можно также заключить:

- Что окислительная способность серной кислоты меньше, чем сернистой, а селеновой больше, чем селенистой;
- Наиболее устойчивыми формами обоих элементов являются простые вещества;
- Среди соединений со степенью окисления –2 наиболее сильным восстановителем является H_2Se.

Чем больше отрицательный наклон линии, соединяющей данную форму с формой в более высокой степени окисления, тем более сильным восстановителем она является. В нашем случае этот наклон для H_2S равен tgγ, а для H_2Se – tgφ.

§ 9. Уравнение Нернста.

До сих пор речь шла об окислительно-восстановительных процессах в стандартных условиях, т.е. при активности компонентов, равных единице. Для учета реальных условий надо использовать уравнение изотермы химической реакции. Учитывая связь энергии Гиббса и электродного потенциала, зависимость последнего от активности реагентов можно выразить уравнением Нернста:

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\prod_{j} a_{j}^{\nu_j}}{\prod_{i} a_{i}^{\nu_i}}\right) \qquad (7),$$

где j – продукты реакции; i – исходные вещества; ν - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; n – число электронов, участвующих в данном окислительно-восстановительном процессе. Аналогичное выражение можно записать и для полуреакций. Для удобства расчетов вводят коэффициент 0, 059, включающий переход от натурального логарифма к десятичному и численное значение RT/F, соответствующее комнатной температуре (T = 298 K). В этом случае уравнение Нернста приобретает вид:

$$E = E^{o} - \frac{0,059}{n}\lg\frac{a_{вос}}{a_{ок}} \qquad (8),$$

где $a_{вос}$ – активность восстановленной формы; $a_{ок}$ – активность окисленной формы. Например, для полуреакции

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

для восстановленной и окисленной форм записывают $a_{вос} = a(Fe^{2+})$, а $a_{ок} = a(Fe^{3+})$, а для полуреакции

$$HClO_3 + 5H^{+} + 5\bar{e} \rightarrow 1/2Cl_2 + 3H_2O$$

$$a_{вос} = a^{1/2}(Cl_2)a^{3}(H_2O), \quad а \quad a_{ок} = a(HClO)a^{5}(H^{+}).$$

§ 10. Зависимость электродного потенциала от pH среды.

Для сопряженных окислительно-восстановительных пар с участием оксоанионов и оксидов большое значение имеет активность ионов водорода, т.е. pH раствора (pH = $-\lg[\alpha_{H^+}]$.

В тех случаях, когда хотят определить влияние на электродный потенциал (и, в конечном итоге, на возможность протекания окислительно-восстановительной реакции) только кислотности среды, считают все активности компонентов, кроме H^+, равными единице, как и в стандартном состоянии. Тогда зависимость электродного потенциала от pH можно выразить уравнением:

$$E = E^o - 0{,}059\nu/n(pH) \qquad (9),$$

где ν - показатель степени для активности H^+ в уравнении (7).

Теперь становится понятно, почему электродные потенциалы в кислой и щелочной среде для одних и тех же сопряженных пар различные. Например, для пары MnO_4^-/MnO_2

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O, \quad E^o = 1{,}69 \text{ В (pH = 0)}.$$

Используя уравнение (9), для pH 14 получаем:

$$E = 1{,}69 - 0{,}059 \cdot 4/3 \cdot 14 = 1{,}69 - 1{,}10 = 0{,}59 \text{ В}.$$

Эта величина равна по значению $E^o(MnO_4^-/MnO_2)$ для pH 14 (см. ряд Латимера), которое считают стандартным, так как оно соответствует полуреакции:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3 \rightarrow \bar{e}MnO_2 + 3OH^-$$

при $a(OH^-) = 1$.

Используя соотношения типа (9), можно оценить диапазон значений pH, при которых вероятен окислительно-восстановительный процесс. Оценим, например, возможность получения хлора окислением соляной кислоты оксидом марганца (IV). Для этого решим уравнение (8) или проанализируем график зависимости электродного потенциала от величины pH раствора (рис. 6).

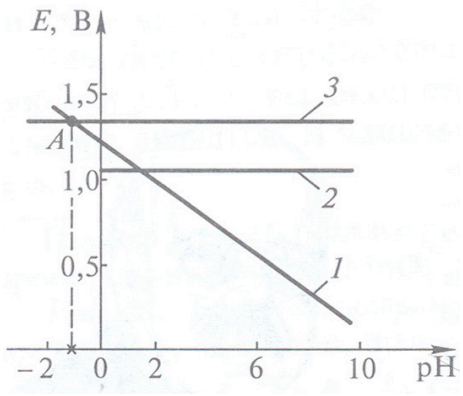


Рис. 6. Зависимость E – pH для электродных потенциалов: *1* – MnO_2/Mn^{2+}; *2* – Br_2/Br^-; *3* – Cl_2/Cl^-

Линия 1 на графике представляет собой зависимость потенциала $E^o(MnO_2/Mn^{2+})$ от pH ($E = E^o - 0{,}118$ pH). Потенциал $E^o(Cl_2/Cl^-) = 1{,}359$ В не зависит от pH и поэтому представлен на графике горизонтальной линией 3.

Точка А пересечения этих линий соответствует значению pH = –1,09. При большей кислотности реакция возможна, так как $E^o(MnO_2/Mn^{2+}) > E^o(Cl_2/Cl^-)$.

Линия 2 соответствует электродному потенциалу пары Br_2/Br^-. Из графика видно, что восстановление бромводорода возможно в менее кислой среде (pH < 1,4). Это важно знать, так как помогает определить условия, при которых селективно можно окислить одно вещество в присутствии другого восстановителя. В данном случае оксидом марганца (IV) можно окислить бромид-ион в присутствии хлорид- иона в диапазоне значений pH от –1,09 до 1,4.