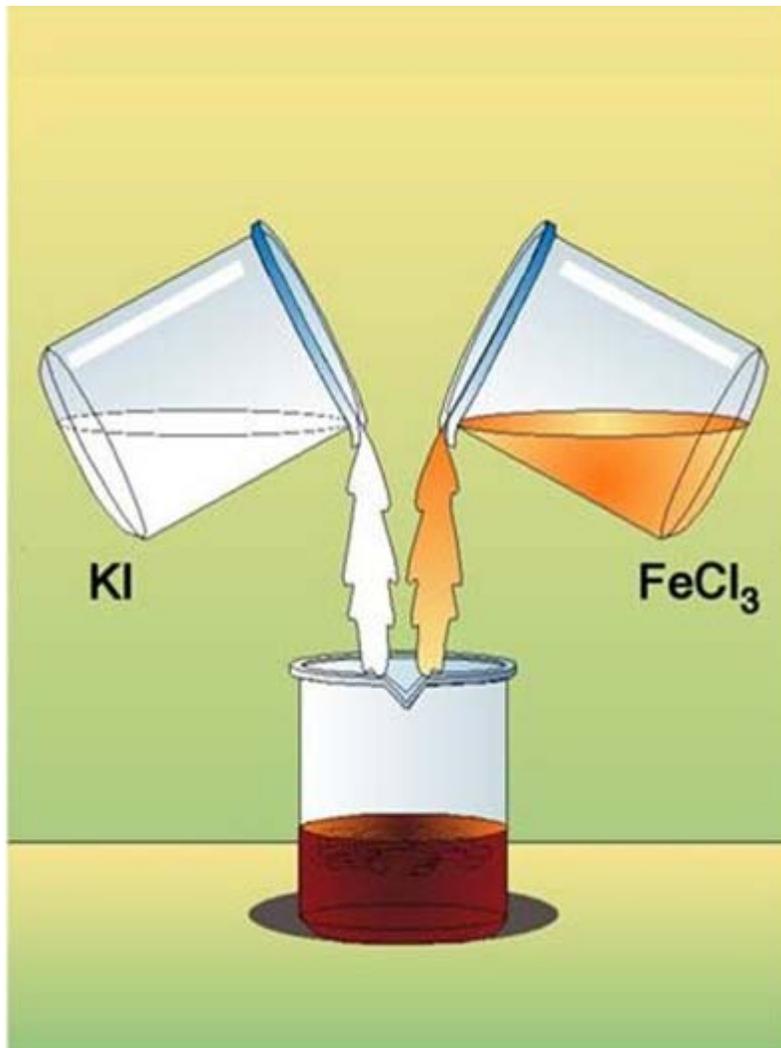


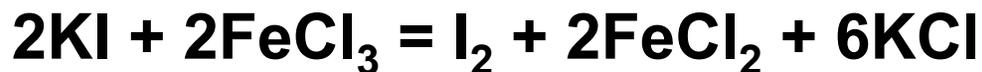
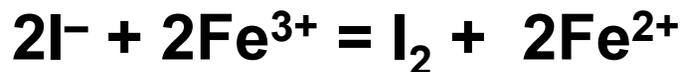
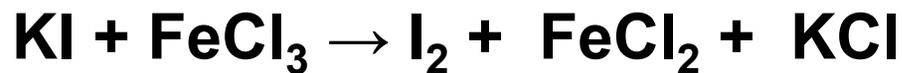
Лекция 6

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Разность стандартных электродных потенциалов и константа равновесия ОВР.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)



ОВР - реакции обмена электронами между атомами, молекулами, ионами.



Правила написания окислительно-восстановительных реакций



- 1) Сильные электролиты записывают в виде ионов, слабые электролиты, газы, чистые жидкие и кристаллические вещества (осадки) в виде молекул.
- 2) В *кислой* среде ни в левой, ни в правой части полуреакции не записывают ионы OH^- .
- 3) В *щелочной* среде ни в левой, ни в правой части полуреакции не записывают ионы H^+ .
- 4) В *нейтральной* среде в *левой* части полуреакции не записывают ни ионов H^+ , ни OH^- . В *правой* части полуреакции могут быть записаны как ионы H^+ , так и ионы OH^- .

Важнейшие окислители

Окислители	Продукты восстановления		Полуреакции восстановления
$\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{конц.}}$	$\text{SO}_2, \text{S}, \text{H}_2\text{S}$		$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
HNO_3	$\text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4^+$		$\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
KMnO_4	<i>Кислая среда</i>	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	<i>Нейтр. среда</i>	MnO_2	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$
	<i>Щел. среда</i>	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<i>Кислая среда</i>	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
	<i>Нейтр. среда</i>	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$
	<i>Щел. среда</i>	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
H_2O_2	<i>Кислая среда</i>	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$
	<i>Нейтр. и щел. среда</i>	OH^-	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$

Важнейшие восстановители

Восстановители	Продукты окисления		Полуреакции окисления
Металлы	Ионы M^{n+}		$M - ne^- = M^{n+}$
KI	I_2, IO_3^-		$I^- + 3H_2O - 6e^- = IO_3^- + 6H^+$
Na_2SO_3	<i>Кислая среда</i>	SO_4^{2-}	$H_2SO_3 + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+$
	<i>Нейтр. среда</i>	SO_4^{2-}	$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$
	<i>Щел. среда</i>	SO_4^{2-}	$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$
H_2O_2	<i>Кислая и нейтр. среда</i>	O_2	$H_2O_2 - 2e^- = O_2\uparrow + 2H^+$
	<i>Щел. среда</i>	O_2	$H_2O_2 + 2OH^- - 2e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$

Правила написания окислительно-восстановительных реакций



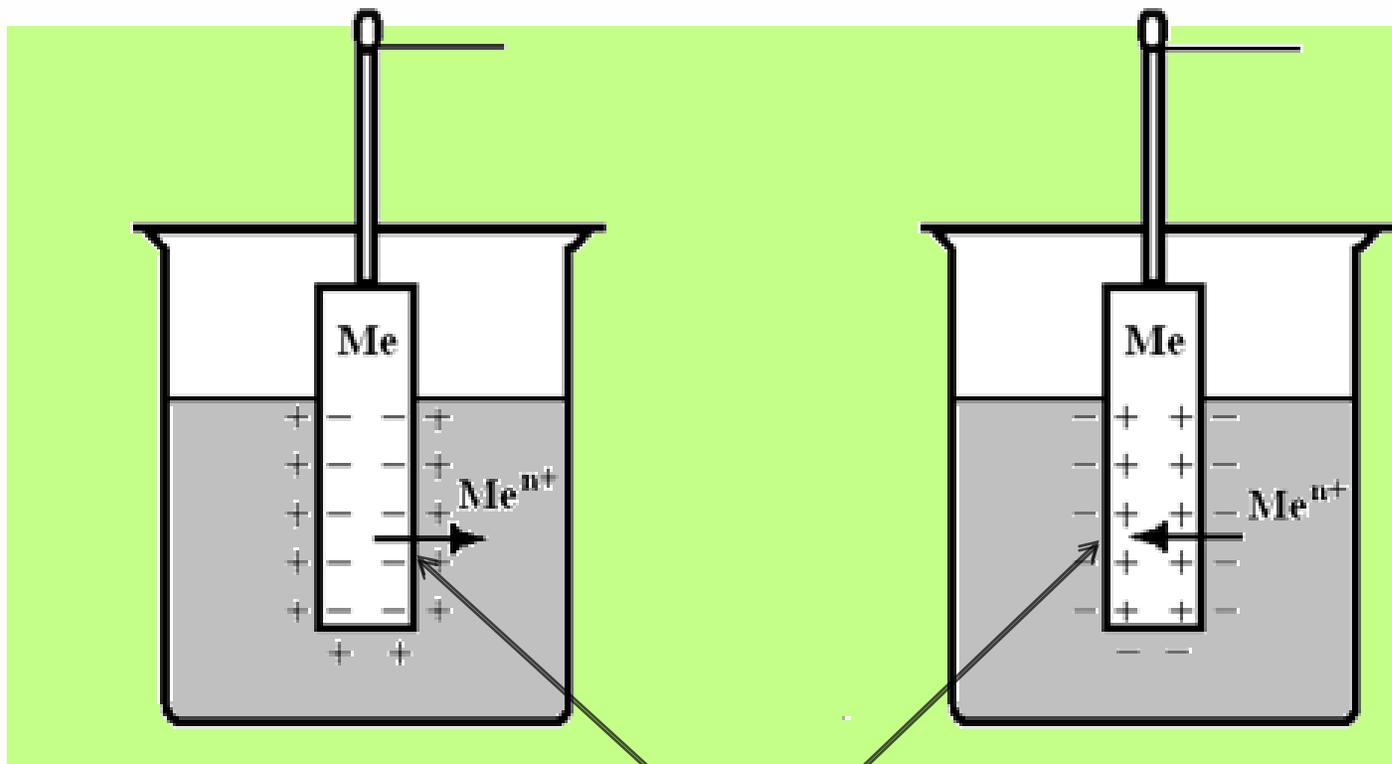
Определение $\Delta_r G^\circ$ реакции



$$\Delta_f G^\circ \quad -200,8 \quad 0 \quad -237,2 \quad -745,7 \quad -147,2 \quad 0 \quad -131,3$$

$$\Delta_r G^\circ = 8 \cdot (-131,3) - 147,2 - 745,7 + 4 \cdot 237,2 + 200,8 = -793,7 \text{ кДж}$$

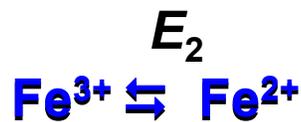
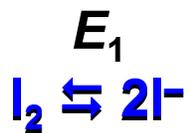
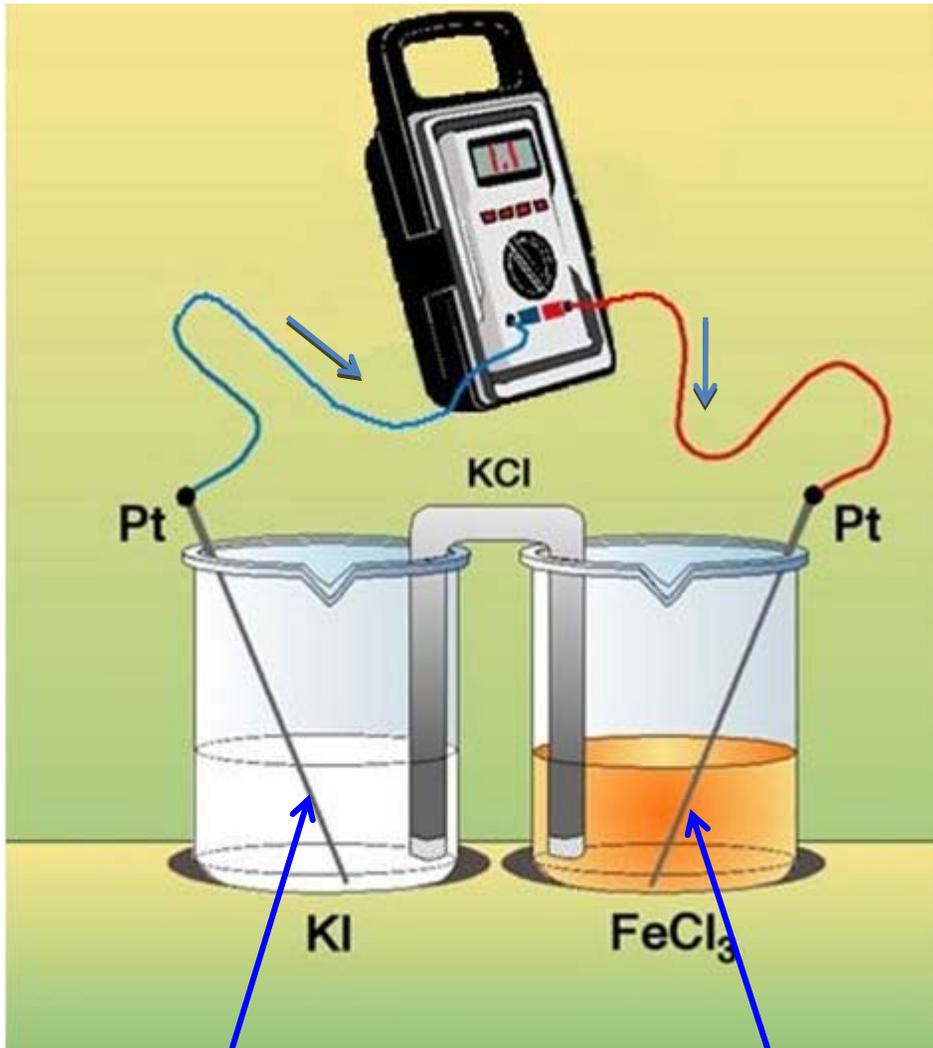
Возникновение электродного потенциала



равновесие



ОВР в гальваническом элементе



$$A = n \cdot F \cdot \Delta E$$

n – число e^- переходящих от восстановителя к окислителю

F – число Фарадея, 96485 Кл

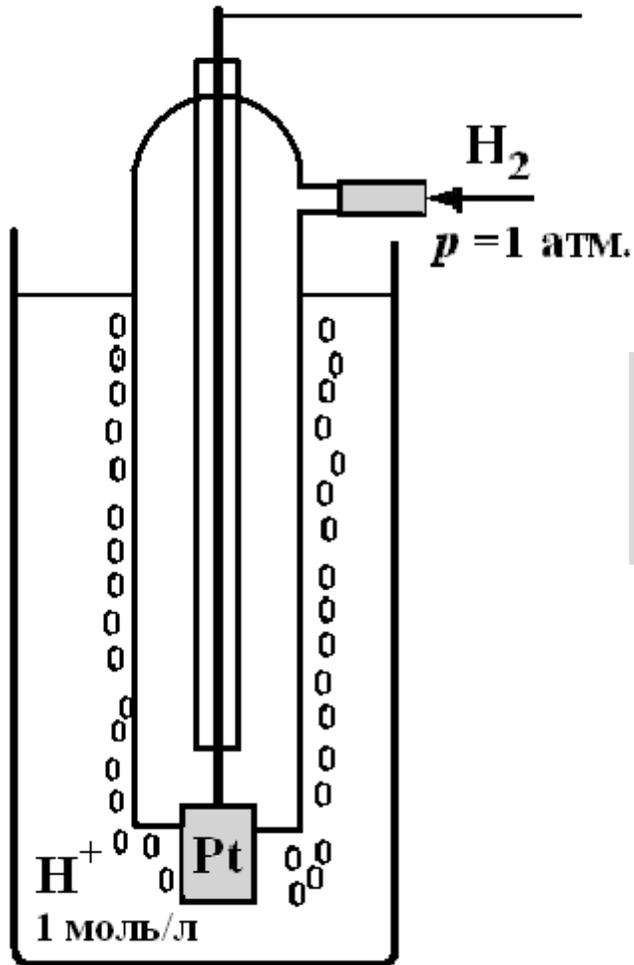
ΔE – разность электродных потенциалов (В)

$$A = -\Delta G$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

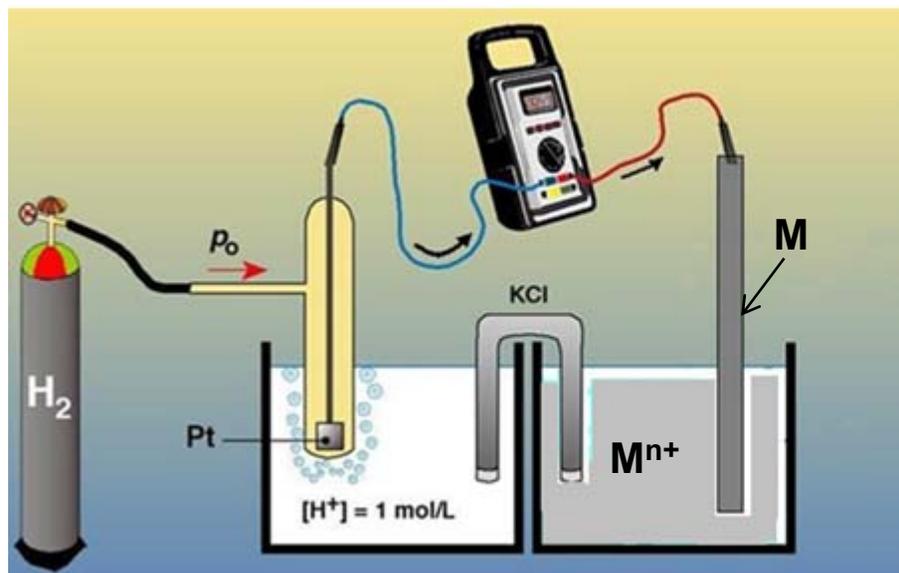
$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Стандартный водородный электрод

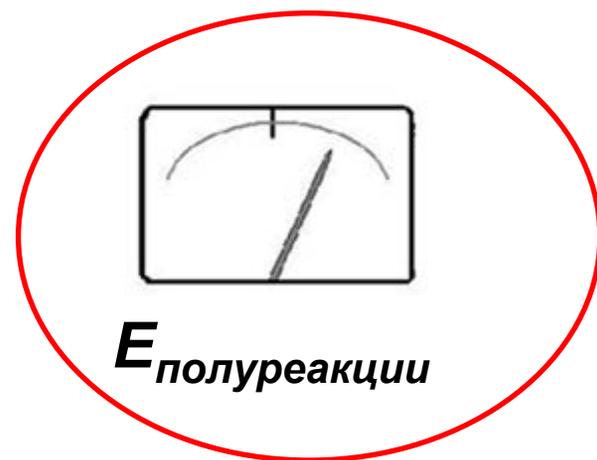


$$E^\circ = 0 \text{ (при любой } t^\circ \text{)}$$

Определение электродного потенциала



Исследуемый электрод



Электродный потенциал полуреакции E — это разность электродных потенциалов, возникающая в гальваническом элементе, составленном из стандартного водородного электрода и электрода, в котором протекает исследуемая полуреакция.

При активностях всех участвующих в исследуемой реакции частиц равных 1 и температуре 298 К электродный потенциал полуреакции называется стандартным и обозначается E° .

Стандартные электродные потенциалы полуреакций

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$	 Окислительная способность возрастает
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	- 2,87	
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S} + 6\text{OH}^-$	- 0,66	
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	- 0,45	
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00	
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$	+ 0,88	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51	

1. Полуреакции записаны как процессы восстановления
 $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$.
2. (+E) - в гальваническом элементе с водородным электродом протекает полуреакция восстановления (так как записана).
3. (-E) - в гальваническом элементе с водородным электродом протекает полуреакция окисления (обратная записанной).
4. Электродные потенциалы рассчитаны на 1 e⁻.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ (ΔE°) РЕАКЦИИ

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad \Delta G^\circ < 0, \quad \underline{\Delta E^\circ > 0} \quad \Delta E^\circ = E_{\text{ок.}}^\circ - E_{\text{вос.}}^\circ$$

Реакция	ΔE°	n	K
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$	$0,86 - 0,54 = 0,32 \text{ В}$	2	$7,0 \cdot 10^{10}$
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{Br}^- = 2\text{CuBr}\downarrow + \text{I}_2$	$0,64 - 1,09 = -0,45 \text{ В}$	2	$5,6 \cdot 10^{-16}$

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$	Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+0,54	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	+0,64	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,09

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ОВР

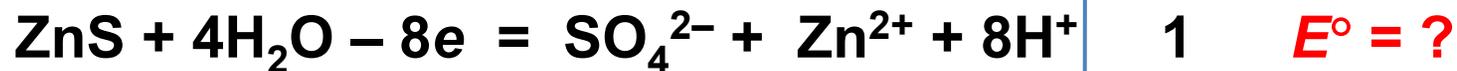
$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT}$$

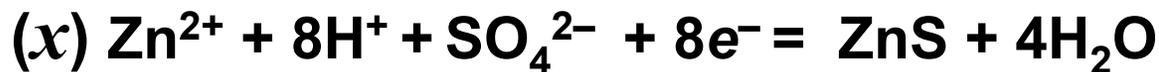
$$\lg K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$

Расчет ΔE° реакции



Определение электродного потенциала полуреакции



$$x = (1) + (2) - (3)$$



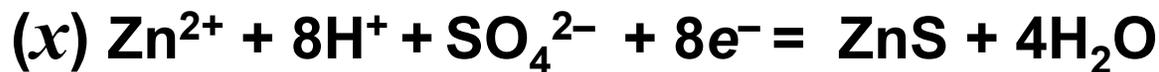
$$\Delta G^\circ_x = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_3 = -239,3 + 126,4 - 130,6 = \underline{-243,5 \text{ кДж}}$$

$$\Delta G^\circ_1 = -nFE = -8 \cdot 96485 \cdot (+0,31) = -239283 \text{ Дж} = -239,3 \text{ кДж}$$

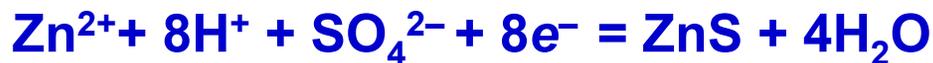
$$\Delta G^\circ_2 = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \cdot (-51) = 126356 \text{ Дж} = 126,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^\circ_3 = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \cdot (-52,7) = 130568 \text{ Дж} = 130,6 \text{ кДж}$$

Определение электродного потенциала полуреакции



$$x = (1) + (2) - (3)$$



$$\Delta G^\circ_x = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_3 = -239,3 + 126,4 - 130,6 = \underline{-243,5 \text{ кДж}}$$

$$\Delta G^\circ_x = -243,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{-243500}{8 \cdot 96485} = +0,315 \text{ В}$$

Расчет ΔE° реакции



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок.}} - E^\circ_{\text{вос.}} = 1,36 - 0,315 = 1,045 \text{ В} > 0$$

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Zn}^{2+}][\text{H}^+]^8[\text{Cl}^-]^8}{p_{\text{Cl}_2}^4}$$