Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ижевский государственный технический университет
имени М. Т. Калашникова»

Кафедра «Химия и химическая технология»

Курс «Химия»

Тема «Окислительно-восстановительные реакции»

Автор Семакина Н.В., к.т.н., доцент

Ижевск
2013

План лекции

1. Степень окисления атомов элементов

2. Окислительно-восстановительные реакции

3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций:

3.1. Метод электронного баланса

3.2. Метод полуреакций (электронно-ионный метод)

4. Направление окислительно-восстановительных реакций

5. Роль окислительно-восстановительных реакций в природе и технике

Степень окисления (СО)

Заряд элемента, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов.

В простых веществах СО элемента = 0 $(H_2^0, O_2^0, S_6^0, Al^0, Fe^0 \ldots)$

В соединениях

- щелочные элементы Na, K… постоянная СО: +1
- Be, Mg, щелочноземельные элементы: +2
- F: - 1
- H: +1, в гидридах (NaH) - 1
- O: - 2, в пероксидах ((H_2O_2) - 1, фторид кислорода (OF_2) +2
- СО иона = заряду иона: Mg^{2+} + 2

Элементы с непостоянной СО

$KMnO_4$: $+1 + x + 4(-2) = 0$
$x = +7$

$K_2Cr_2O_7$: $2(+1) + 2x + 7(-2) = 0$
$x = +6$

Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления элементов

$$Zn^0 + 2HCl = ZnCl_2 + H_2^0$$

$$Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

процесс окисления

восстановитель

(окисленная форма)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0 \uparrow$$

процесс восстановления

окислитель

восстановленная форма

Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем

Важнейшие восстановители

1. Типичные металлы : Al, Mg, Zn, Na, K…

$$Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

2. Соединения, в которых металл проявляет низшую СО: $Fe^{+2}Cl_2$ и $Fe^{+3}Cl_3$; $Cu^{+1}Cl$ и $Cu^{+2}Cl_2$

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

3. Соединения низших СО, присущих данному элементу: KI^{-1}, HCl^{-1}, H_2S^{-2}, $N^{-3}H_3$

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

4. В пирометаллургии: H_2, C (в виде угля или кокса), CO

$$C^{+2} - 2e^- \rightarrow C^{+4}$$

Важнейшие окислители

1. Соединения высших степеней окисленности, присущих данному металлу: $KMn^{+7}O_4$, $Fe^{+3}Cl_3$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$

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

2. F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2

$$F_2^0 + 2e^- \rightarrow 2F^{-1}$$

3. $H^{+1}Cl$, $HN^{+5}O_3$, $H_2^{+1}SO_{4(разб.)}$, $H_2S^{+6}O_{4(конц.)}$

$$Mg^0 + H_2^{+1}SO_{4(разб.)} = MgSO_4 + H_2^0$$

$$Cu^0 + 2H_2S^{+6}O_{4(конц.)} = CuSO_4 + S^{+4}O_2 + 2H_2O$$

$$4Mg^0 + 10HN^{+5}O_{3\ (очень\ разб.)} = 4Mg(NO_3)_2 + N^{-3}H_4NO_3 + 3H_2O$$

Типы ОВР

1

- $2Mg^0 + O_2^0 = 2Mg^{+2}O^{-2}$

2

$2KCl^{+5}O_{3\,(к)}^{-2} \rightarrow 2KCl_{(к)}^{-1} + 3O_2^0 \uparrow$

ия-
восстан
овления
молекул
ярные

3

$3Cl_2^0 + 6KOH = 5KCl^{-1} + KCl^{+5}O_3 + 3H_2O$

- Внутри молекул
ой(ион
рования

Составление уравнений ОВр

Метод электронного баланса

Основан на сравнении СО атомов в исходных и конечных веществах

$$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

1. $N^{-3} \rightarrow N^0; \quad O^0 \rightarrow O^{-2}$

2. $2N^{-3} - 6e^- \rightarrow N_2^0$ окисление

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

3. $2N^{-3} - 6e^- \rightarrow N_2^0$ 2

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

$$4N^{-3} + 3O_2^0 \rightarrow 2N_2^0 + 6O^{-2}$$

4. $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$

O_2 – окислитель, NH_3 – восстановитель

Электронно-ионный метод (метод полуреакций)

Овр в кислой среде

$$K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

1. Определяем элементы, изменяющие СО

$$Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3} \qquad S^{+4} \rightarrow S^{+6}$$

2. Определяем реально существующие в условиях реакции частицы (в виде полуреакций):

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}; \qquad SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$

3. Уравниваем число атомов:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$SO_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+$$

Овр в кислой среде

4. Уравниваем заряды частиц:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$ восстановление

$$SO_2 + 2H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+$$ окисление

5. Определяем коэффициенты:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad 1$$

$$SO_2 + 2H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+ \quad 3$$

6. Суммируем с учетом коэффициентов:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3SO_2 + 6H_2O = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3SO_4^{2-} + 12H^+$$

7. Сокращаем подобные члены:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 3SO_2 = 2Cr^{3+} + H_2O + 3SO_4^{2-}$$

8. Уравнение в молекулярной форме:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Овр в нейтральной среде

$$P + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$$

1. Определяем элементы, изменяющие СО

$$P^0 \rightarrow P^{+5}; \quad Cl^{+5} \rightarrow Cl^{-1}$$

2. Определяем реальные частицы

$$P^0 \rightarrow PO_4^{3-}; \quad ClO_3^- \rightarrow Cl^-$$

3. Уравниваем число атомов

$$P^0 + 4H_2O \rightarrow PO_4^{3-} + 8H^+$$

$$ClO_3^- + 3H_2O \rightarrow Cl^- + 6OH^-$$

Овр в нейтральной среде

4. Уравниваем суммарное число зарядов

$$P^0 + 4H_2O - 5e^- \rightarrow PO_4^{3-} + 8H^+ \quad \text{окисление}$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^- \quad \text{восстановление}$$

5. Подбираем коэффициенты

$$P^0 + 4H_2O - 5e^- \rightarrow PO_4^{3-} + 8H^+ \qquad 6$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^- \qquad 5$$

6. Складываем уравнения полуреакций

$$6P^0 + 24H_2O + 5ClO_3^- + 15H_2O \rightarrow 6PO_4^{3-} + 48H^+ + 5Cl^- + 30OH^-$$

$= 30\ H_2O + 18\ H^+$

Овр в нейтральной среде

7. Сокращаем подобные члены

$$6P^0 + 5ClO_3^- + 9H_2O \rightarrow 6PO_4^{3-} + 18H^+ + 5Cl^-$$

8. Уравнение в молекулярной форме

$$6P + 5HClO_3 + 9H_2O = 6H_3PO_4 + 5HCl$$

9. Проверяем количество атомов кислорода

O: 24 = 24

10. Определяем окислитель, восстановитель

$HClO_3$ – окислитель, *P* – восстановитель

Овр в щелочной среде

$$Fe + NaNO_3 + NaOH \rightarrow Na_2FeO_4 + N_2 \uparrow + H_2O$$

1. $Fe^0 \rightarrow Fe^{+6}; \quad N^{+5} \rightarrow N^0$

2. $Fe^0 \rightarrow FeO_4^{2-}; \quad NO_3^- \rightarrow N^0$

3. $Fe^0 + 8OH^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 4H_2O$

   $2NO_3^- + 6H_2O \rightarrow N_2^0 + 12OH^-$

4. $Fe^0 + 8OH^- - 6e^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 4H_2O$ окисление

   $2NO_3^- + 6H_2O + 10e^- \rightarrow N_2^0 + 12OH^-$ восстановление

5. $Fe^0 + 8OH^- - 6e^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 4H_2O$ 5

   $2NO_3^- + 6H_2O + 10e^- \rightarrow N_2^0 + 12OH^-$ 3

Овр в щелочной среде

$$5Fe^0 + 40OH^- + 6NO_3^- + 18H_2O = 5FeO_4^{2-} + 20H_2O + 3N_2^0 + 36OH^-$$

$$5Fe^0 + 4OH^- + 6NO_3^- = 5FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3N_2^0$$

$$5Fe + 6NaNO_3 + 4NaOH = 5Na_2FeO_4 + 3N_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$O: 22 = 22$$

Fe – восстановитель; $NaNO_3$ – окислитель

Направление протекания ОВр

Условие самопроизвольного протекания реакций

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} < 0$$

$$\Delta G = -nFE$$

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль
E – электродвижущая сила
n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе

$$E = \varphi^0_{\text{ок}} - \varphi^0_{\text{вос}} > 0$$

$\varphi^0_{\text{ок}}$ – стандартный электродный потенциал окислителя

$\varphi^0_{\text{вос}}$ – стандартный электродный потенциал восстановителя

Направление протекания ОВр

Возможна ли в стандартный условиях Овр?

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

окислитель

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$$

восстано-
витель

Табличные значения

$$\varphi^0(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}23\ B \qquad \varphi^0(2Cl^-/Cl_2^0) = 1{,}36B$$

Направление протекания ОВр

$$E = \varphi^0(MnO_2/Mn^{2+}) - \varphi^0(2Cl^-/Cl_2^0) = 1{,}23 - 1{,}36 = -0{,}13B < 0$$

$$\Delta G^0 = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot (-0{,}13) = 25090 \text{ Дж} > 0$$

В стандартных условиях окисление HCl оксидом марганца (IV) термодинамически невозможно

Роль Овр в природе и технике

1. Реакция фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека.

2. Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций и в двигателях внутреннего сгорания.

3. Получение металлов, органических и неорганических соединений.

4. Очистка различных веществ, природных и сточных вод, газовых выбросов электростанций и заводов и т. п.

5. Получение металлических покрытий на поверхностях металлических и неметаллических изделий.

Химическое никелирование

$$Ni^{+2}Cl_2 + 2NaH_2P^{+1}O_2 + 2H_2^{+1}O = Ni^0 + H_2P^{+3}O_3 + H_2^0 \uparrow + 2HCl$$

используется в

- электронной и вычислительной технике
- радиотехнике и автоматике
- электротехнике для получения печатных схем
- нанесения покрытий на поверхностях диэлектриков и полупроводников
- при изготовлении микросхем

Химическим способом получают также покрытия серебром, медью и палладием

Выводы

1. Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления.

2. В химических окислительно-восстановительных реакциях окисление и восстановление взаимосвязаны: происходит переход электронов от восстановителя к окислителю.

3. Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

© ФГБОУ ВПО ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, 2013
© Семакина Надежда Владимировна, 2013