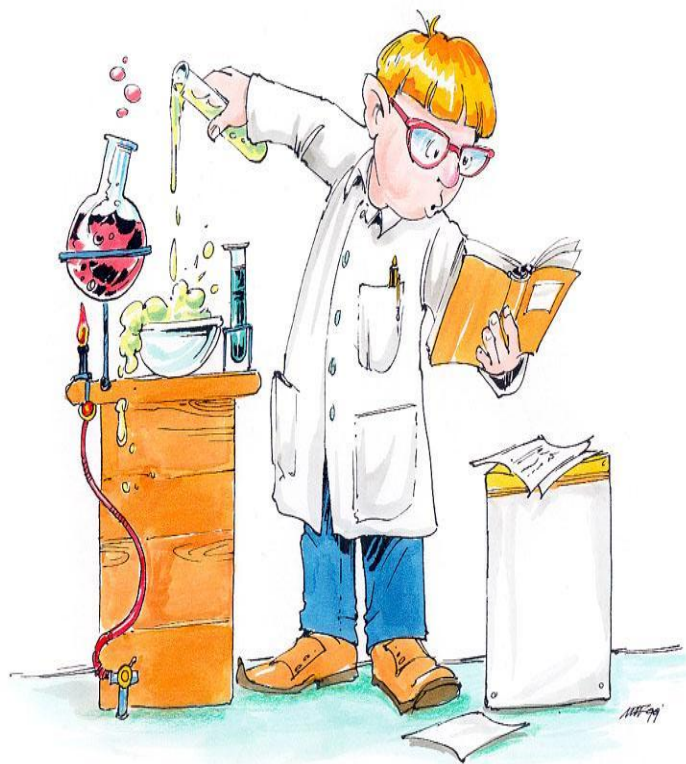


Лекция №2

Окислительно- восстановительные процессы



Старший преподаватель
кафедры химии
Елена Александровна Осипова

План:

1. Понятие об ОВР
2. Степень окисления
3. Окислители и восстановители.
4. Классификация ОВР.
5. Факторы, влияющие на протекание ОВР
6. Значение ОВР для человека.



Окислительно – восстановительные реакции – это такие химические реакции, в которых происходит передача **ЭЛЕКТРОНОВ** от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего изменяется степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц.

Степень окисления – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой – либо частицы, исходя из (гипотетического) предположения о чисто ионном характере связи в данной частице

Правила расчета степени окисления (СО):

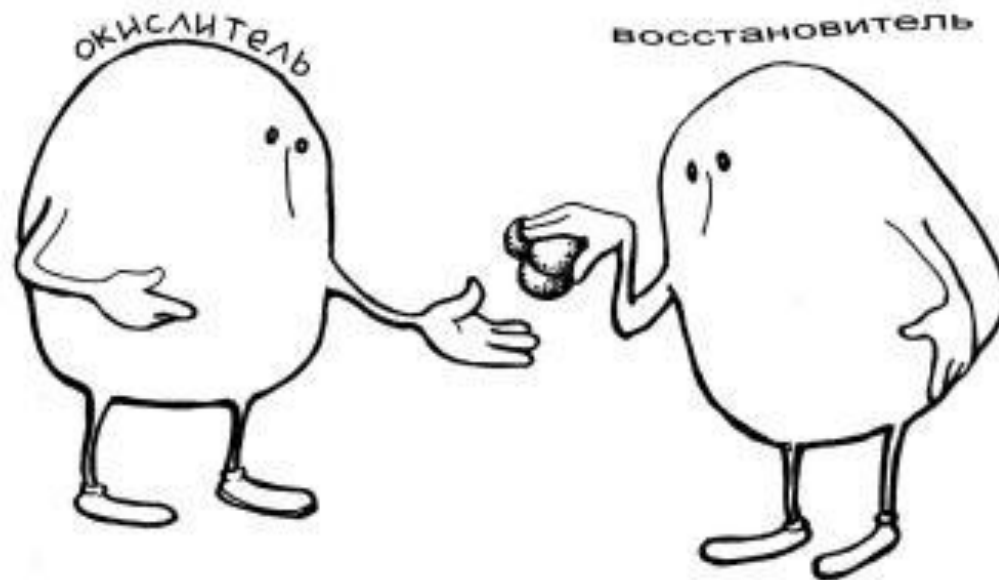
1. Сумма СО всех атомов в молекуле равна нулю, в ионе – заряду иона.
2. СО простых веществ равна нулю.
3. СО щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) в соединениях равна + 1.
4. СО водорода в соединениях равна +1, за исключением гидридов: $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^{-1}$
5. СО кислорода в соединениях равна -2, за исключением перекисей: H_2O_2

Степени окисления

Степень окисления	Пример	Направление процессов	
+8	$^{+8}OsF_8$	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;"> <p>Окисление</p> <p>↑</p> <p>Увеличение степени окисления</p> </div> <div style="text-align: center; margin-left: 20px;"> <p>↓</p> <p>Уменьшение степени окисления</p> <p>Восстановление</p> </div> </div>	
+7	$^{+7}HClO_4$		
+6	$^{+6}H_2SO_4$,		
+5	$^{+5}NaClO_3$, $^{+5}N_2O_5$		
+4	$^{+4}K_2SO_3$, $^{+4}CO_2$		
+3	$^{+3}NaNO_2$		
+2	^{+2}CO , ^{+2}CuS		
+1	^{-1}HI		
0	0N_2		
-1	^{-1}HI		
-2	$^{-2}K_2S$		
-3	$^{-3}NH_3$		
-4	$^{-4}CH_4$, $^{-4}SiH_4$		

Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны

Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе ОВР отдает электроны.



Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряженную восстановленную форму.

Окисление – процесс, в ходе которого восстановитель отдает электроны и переходит в сопряженную окисленную форму.

В любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (редокс - пары).

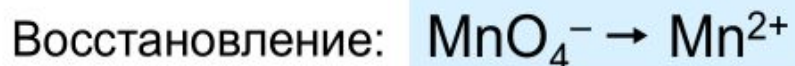
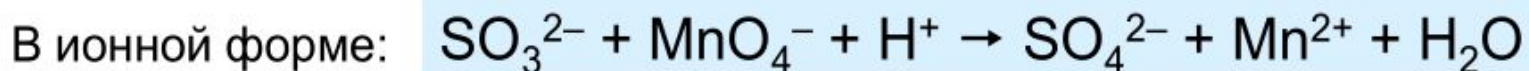
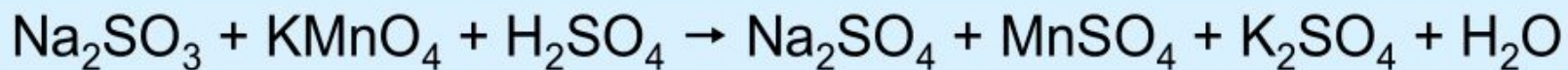
Окисление и восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одной частице к другой

Восстановление – приобретение электрона, понижение степени окисления

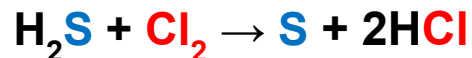
Окисление – потеря электрона, повышение степени окисления

В каждой окислительно-восстановительной реакции есть две полуреакции: **окисления и восстановления**

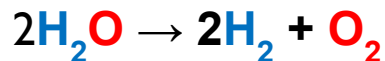


Классификация ОВР

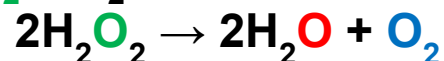
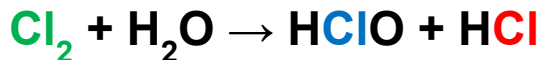
- **Межмолекулярная ОВР** — реакция, в которой разные атомы в различных веществах подвергаются окислению и восстановлению:



- **Внутримолекулярные** — реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах одного и того же вещества:



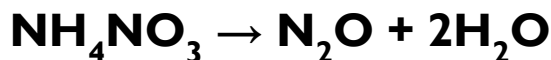
- **Диспропорционирование** (самоокисление-самовосстановление) — реакции, в которых один и тот же элемент выступает и как окислитель, и как восстановитель:



- **Репропорционирование (конпропорционирование)** — реакции, в которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления:



- **Реакции смешанного типа**



Факторы, влияющие на протекание ОВР:

- **Природа вещества**
- **Среда**
- **Редокс-потенциал**
- **Партнер**

рН среды или водородный показатель

Водородный показатель рН - это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов H^+ .

$$pH = -\lg[H^+] \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad pOH - \text{гидроксильный показатель}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad -\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14 \quad pH + pOH = 14$$

В чистой воде и нейтральных водных растворах концентрации ионов OH^- и H^+ равны 10^{-7} моль/л:

$$pH = pOH = -\lg 10^{-7} = 7$$

В нейтральных водных растворах рН равен 7 - нейтральная среда.



В кислых растворах рН меньше 7, в щелочных растворах рН больше 7.

Влияние среды на протекание ОВР



В любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (редокс - пары).

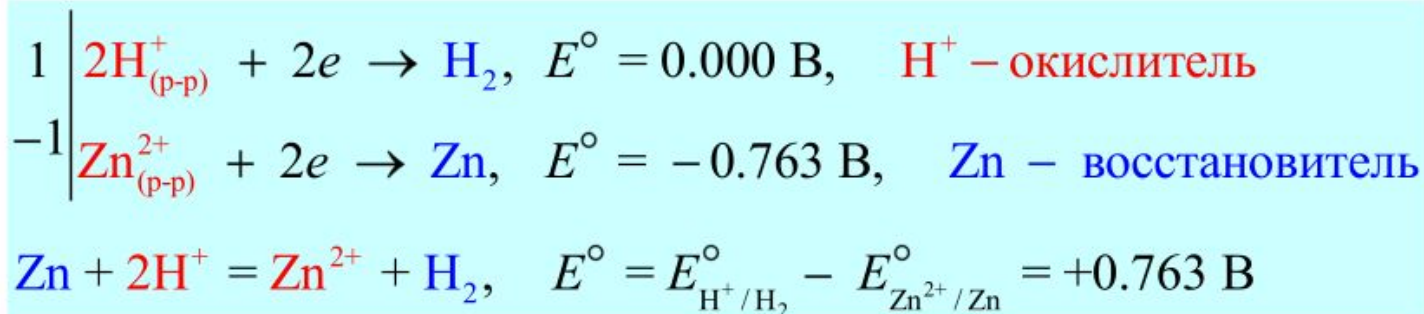
Общий вид полуреакции:



Ox – окислитель, **Red** – восстановитель, вместе – сопряженная пара

Количественная характеристика –
стандартный окислительно-восстановительный потенциал E° (В)

Чем больше E° , тем сильнее **Ox** как окислитель и слабее **Red** как восстановитель



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (E^0)

определяется как электродный потенциал относительно стандартного водородного потенциала

По определению: $E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.000 \text{ В}$

Пример:

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.760 \text{ В}$$

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.337 \text{ В}$$

Полуреакция восстановления

E° , В

Сила окислителя



$F_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^-$	$\longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	-3.04

Сила восстановителя



Уравнение Нернста

$$\text{ЭДС} =$$

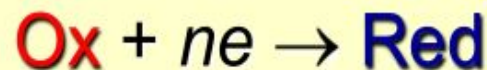
$$nFE,$$

где n – количество электронов, F – число Фарадея

$$F = 96485 \text{ Кл/моль}$$

Уравнение Нернста связывает стандартный электродный потенциал с реальным, т.е. зависящим от активности компонентов

Для реакции

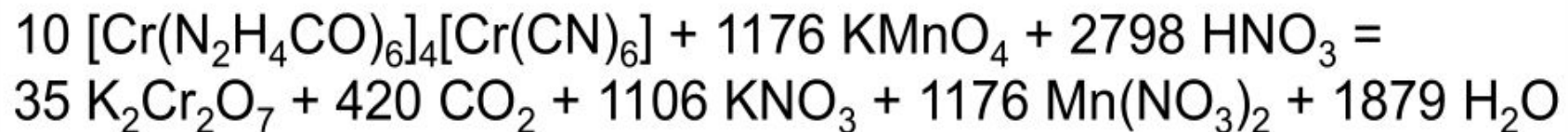


$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}}$$

Следствие:

потенциал полуреакции зависит от pH среды

ОВР – уравнивание химических реакций или что – то еще?



- Закон сохранения массы / энергии
- Закон сохранения заряда

Способы уравнивания химических реакций:

- алгебраический (просто, но долго и не дает понимания сути)
- метод электронного баланса,
- метод электронно – ионного баланса

Метод электронно – ионного баланса

при составлении полуреакций используют ионы и (или) молекулы, присутствующие в растворе.

Алгоритм:

1. Найти частицы, атомы которых меняют СО и составить полуреакции с их участием (необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и рН среды).
2. Уравнять полуреакции, добиваясь -материального баланса (можно использовать молекулы воды, в кислой среде – протоны, в щелочной – гидроксид- анионы, в расплавах – O_2^- , орг. вещ-ва – [O]) -баланса по зарядам, то есть равенства суммарных зарядов всех ионов и переданных электронов в левой и правой Частях уравнения
3. Умножить полуреакции на коэффициенты, обеспечивающие равенство принятых и отданных электронов.
4. Сложить полуреакции, добавить нужные противоионы, если нужно, записать в «молекулярной» форме.

Полуреакции окисления и восстановления

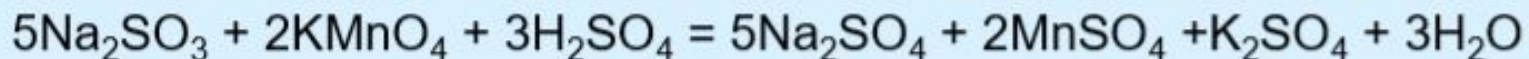


Полуреакции с учетом
материального и
электронного баланса

Составление уравнения реакции в ионной форме:

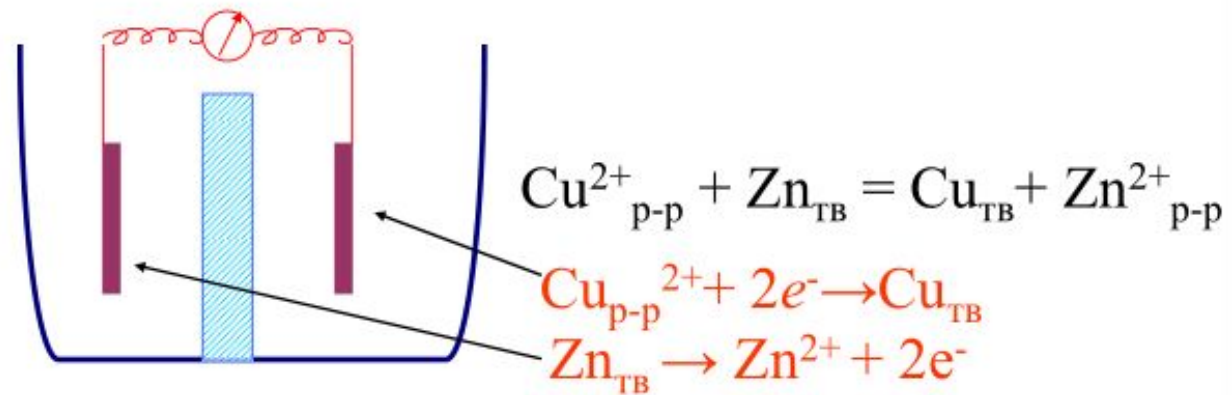
2×	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
5×	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	

Составление уравнения реакции в молекулярной форме:

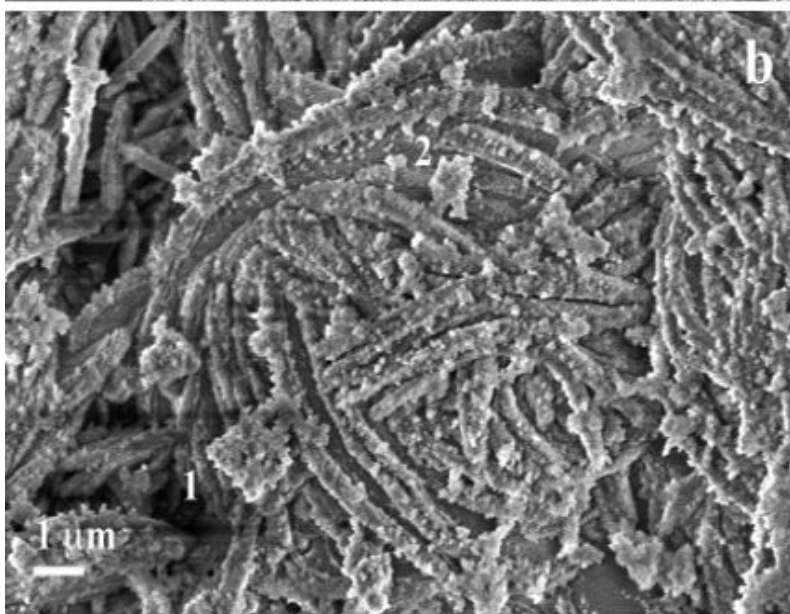
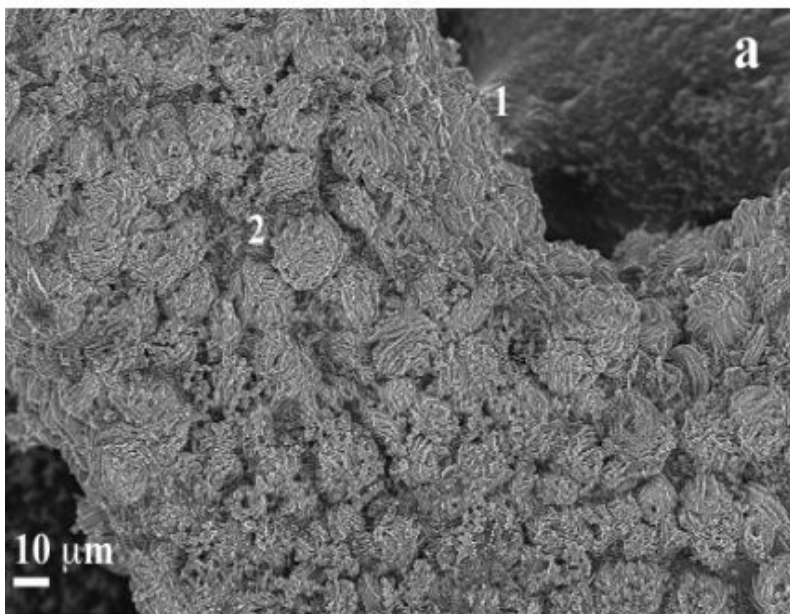


Значение ОВР для человека

Химический источник тока



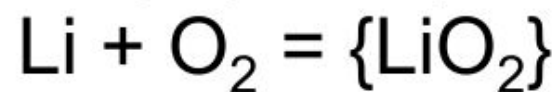
ХИТ или гальванический элемент – система, в которой энергия химической реакции преобразуется в электрическую



Горение на воздухе
 $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2 \text{Li}_2\text{O}$

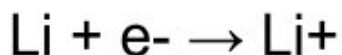


Литий – воздушный аккумулятор:

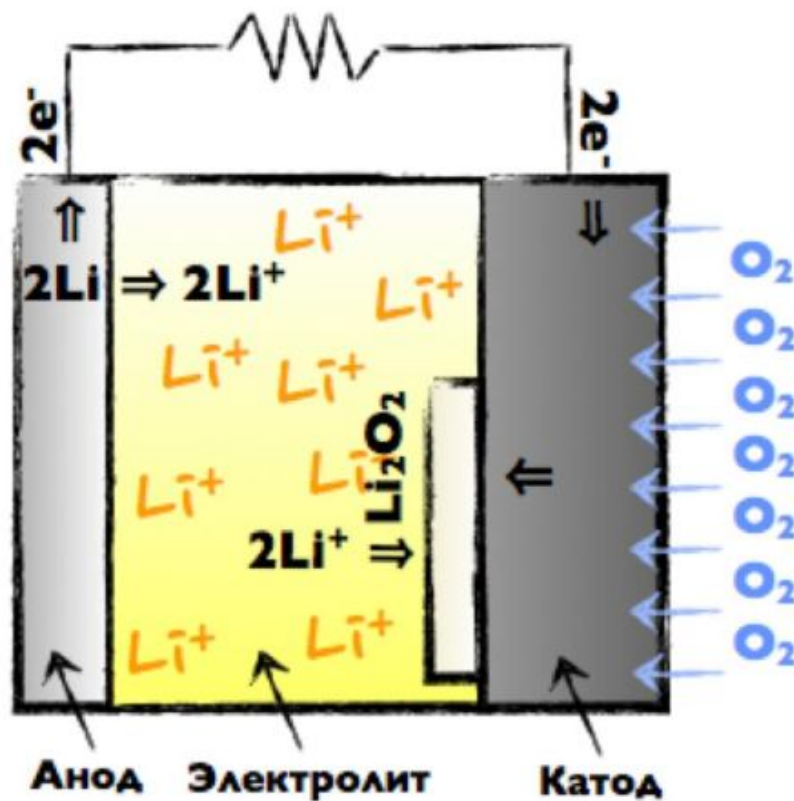
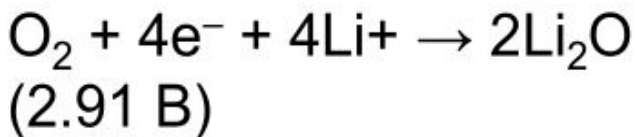
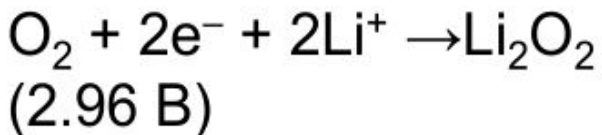


Литий – воздушный аккумулятор:

Отрицательный электрод:



Положительный электрод:

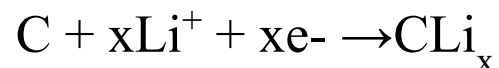


Химические процессы Li-ion аккумуляторов

При заряде Li-ion аккумулятора происходят реакции:
на положительных пластинах:



на отрицательных пластинах:

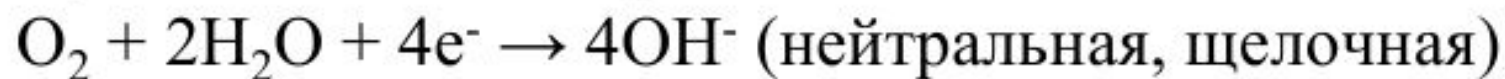
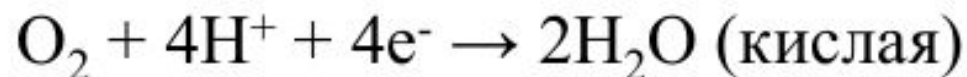


• где x – степень интеркаляции (на первых 4-5 циклах имеет величину $0,5 < x < 1,6$, а на последующих $0,3 < x < 0,8$).

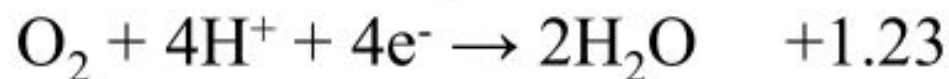
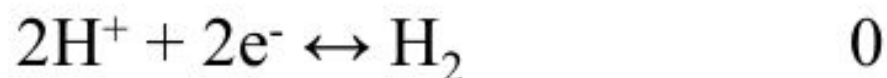
При разряде Li-ion происходит деинтеркаляция (извлечение) ионов лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляции ионов лития в оксид (на положительном электроде).

При заряде процессы идут в обратном направлении. Следовательно, во всей системе отсутствует металлический (нульвалентный) литий, а процессы заряда и разряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Поэтому такие аккумуляторы называются «литий-ионными»

Коррозия – химическая и электрохимическая



E° , В



Выводы:

1. Окислительно-восстановительные равновесия характеризуются окислительно-восстановительными потенциалами
2. ОВР имеют огромное значение в технологических процессах и жизни человека.
3. Существуют вещества, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность.
4. На протекание ОВР оказывают влияние многие факторы.

Список литературы:

1. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст] : учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 728 с. – Библиогр.: с. 704-705. – Предм. указ.: с. 706-727. – ISBN 5-89602-017-1.
2. Коровин, Н.В. Общая химия [Текст] : учеб. для вузов / Н.В. Коровин. – 7-е изд. испр. – М.: Высш. шк., 2006. – 557 с. – (Победитель конкурса учебников). – Прил.: с. 535-545. – Библиогр.: с. 546. – Предм. указ.: с. 547-557. – ISBN 5-06-004403-3.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст] : Учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1998. – 743 с., ил. – Библиогр.: с. 727. – Предм. указ.: с. 728-736. – ISBN 5-06-003363-5.
4. Химия [Текст] : Учебник / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. – 3-е изд. испр. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 784 с. – Прил.: с. 727-755. – Библиогр.: с. 756-757. – Предм. указ.: с. 758-771. – ISBN 978-5-7038-3049-9.
5. Зайцев, О.С. Исследовательский практикум по общей химии [Текст] : Учеб. пособие / О.С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с. – Прил.: с. 464-479. – Библиогр.: с. 16. – ISBN 5-211-02496-6.

Интернет-ресурсы:

1. База данных термодинамических величин «Ивтантермо»:
<http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/welcome.html>.
2. База данных окислительно-восстановительных потенциалов:
<http://www.chem.msu.su/rus/handbook/redox/welcome.html>
3. Составление и уравнивание химических реакций:
<http://www.webqc.org...s-070603-1.html>