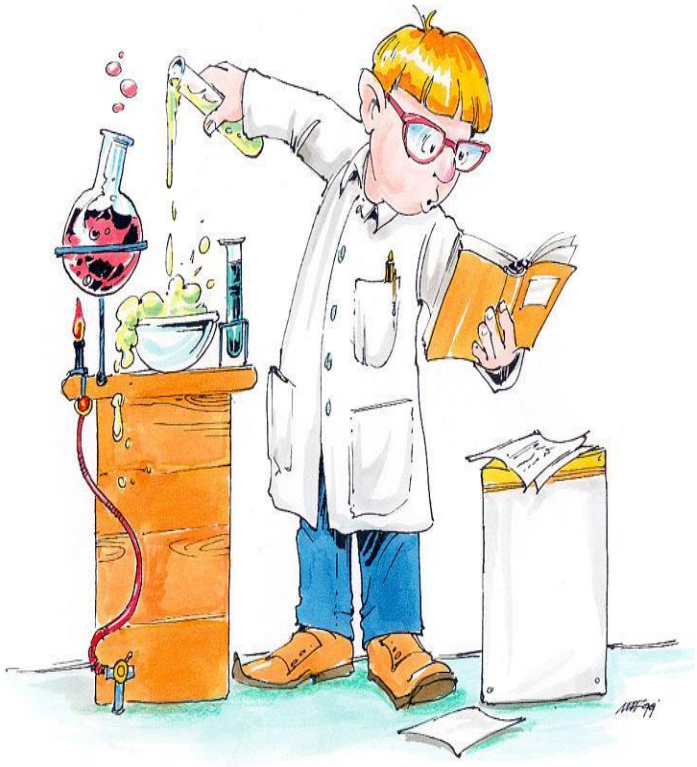
Лекция №2
Окислительно-восстановительные процессы



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 состав какой – либо частицы, исходя из (гипотетического) предположения о чисто ионном характере связи в данной частице

Правила расчета степени окисления (СО):

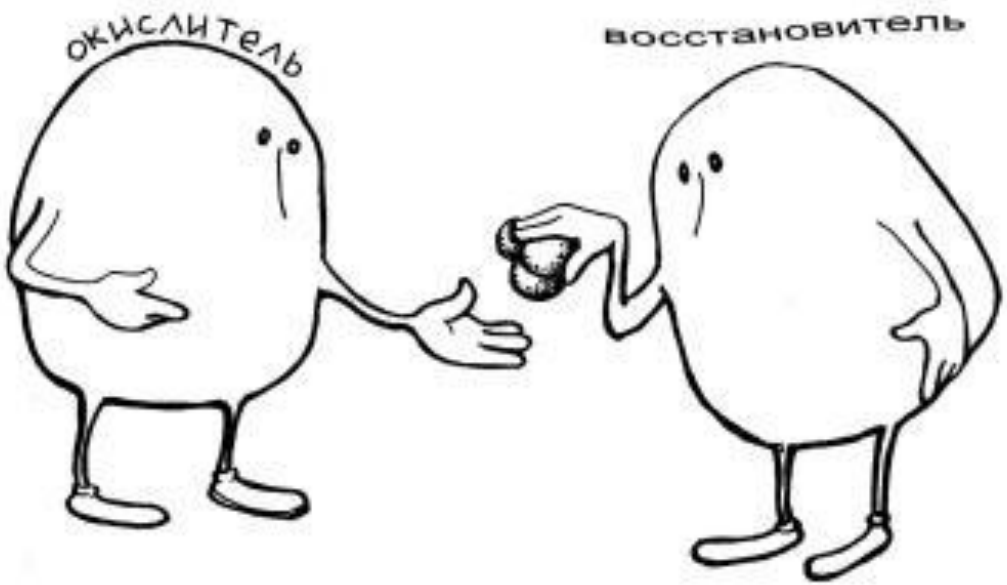
1. Сумма СО всех атомов в молекуле равна нулю, в ионе – заряду иона.
2. СО простых веществ равна нулю.
3. СО щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) в соединениях равна + 1.
4. СО водорода в соединениях равна +1, за исключением гидридов: $Ca^{2+}H_2^{-1}$
5. СО кислорода в соединениях равна -2, за исключением перекисей: H_2O_2

Степени окисления

Степень окисления	Пример	Направление процессов	
+8	$\overset{+8}{Os}F_8$	Окисление Увеличение степени окисления ↑	Восстановление Уменьшение степени окисления ↓
+7	$H\overset{+7}{Cl}O_4$		
+6	$H_2\overset{+6}{S}O_4$,		
+5	$Na\overset{+5}{Cl}O_3$, $\overset{+5}{N_2}O_5$		
+4	$K_2\overset{+4}{S}O_3$, $\overset{+4}{C}O_2$		
+3	$Na\overset{+3}{N}O_2$		
+2	$\overset{+2}{C}O$, $\overset{+2}{Cu}S$		
+1	$\overset{-1}{H}I$		
0	$\overset{0}{N_2}$		
-1	$\overset{-1}{H}I$		
-2	$K_2\overset{-2}{S}$		
-3	$\overset{-3}{N}H_3$		
-4	$\overset{-4}{C}H_4$, $\overset{-4}{Si}H_4$		

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

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

В ионной форме: $SO_3^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+} + H_2O$

Восстановление: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ $(Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+})$

Окисление: $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ $(S^{4+} \rightarrow S^{6+})$

Классификация ОВР

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

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + 2HCl$$

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

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

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

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

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

$$Na_2SO_3 + 2Na_2S + 6\ HCl = 3S + 6NaCl + 3H_2O$$

- **Реакции смешанного типа**

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

Факторы, влияющие на протекание ОВР:

- Природа вещества
- Среда
- Редокс-потенциал
- Партнер

pH среды или водородный показатель

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

$pH = -lg[H^+]$ $pOH = -lg[OH^-]$ pOH - гидроксильный показатель

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

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

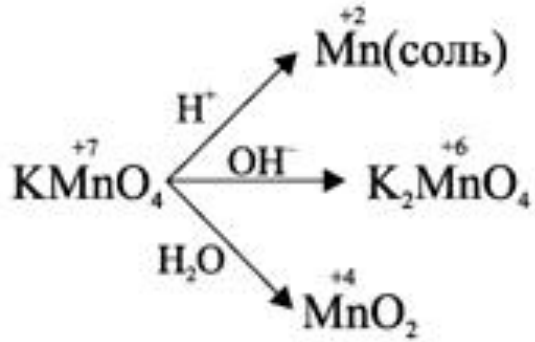
$$pH = pOH = -lg10^{-7} = 7$$

В нейтральных водных растворах pH равен 7 - нейтральная среда.

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

Влияние среды на протекание ОВР

Продукты восстановления $KMnO_4$



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

Общий вид полуреакции: $Ox + ne \rightarrow Red, \quad E^o$ (В)

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

Количественная характеристика –
стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 (В)

Чем больше E^0 , тем сильнее Ox как окислитель и слабее Red как восстановитель

$$\begin{array}{r|l} 1 & 2H^+_{(р\text{-}р)} + 2e \rightarrow H_2, \quad E^\circ = 0.000\ \text{В}, \quad H^+ - \text{окислитель} \\ -1 & Zn^{2+}_{(р\text{-}р)} + 2e \rightarrow Zn, \quad E^\circ = -0.763\ \text{В}, \quad Zn - \text{восстановитель} \end{array}$$

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2, \quad E^\circ = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = +0.763\ \text{В}$$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (E^0)

определяется как электродный потенциал относительно стандартного водородного потенциала

По определению: $E\ (H^+ / H2\ ) = 0.000$ В

Пример:

$E\ (Zn^{2+} / Zn) = –0.760$ В

$E\ (Cu^{2+} / Cu) = +0.337$ В

Сила окислителя

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

Сила восстановителя

Уравнение Нернста

ЭДС= nFE,

где n – количество электронов, F – число Фарадея

F = 96485 Кл/моль

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

Для реакции $Ox + ne \rightarrow Red$

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

Следствие:

потенциал полуреакции зависит от pH среды

ОВР – уравнивание химических реакций или что – то еще?

$$10\ [Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6] + 1176\ KMnO_4 + 2798\ HNO_3 =$$
$$35\ K_2Cr_2O_7 + 420\ CO_2 + 1106\ KNO_3 + 1176\ Mn(NO_3)_2 + 1879\ H_2O$$

-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 pH среды).
2. Уравнять полуреакции, добиваясь -материального баланса (можно использовать молекулы воды, в кислой среде – протоны, в щелочной – гидроксид- анионы, в расплавах – O2-, 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

$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$

Полуреакции с учетом материального и электронного баланса

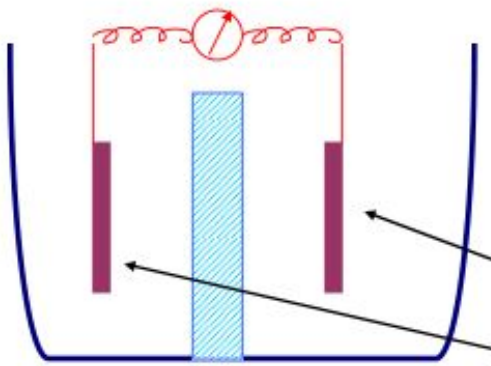
Составление уравнения реакции в ионной форме:

2×	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
5×	$SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$
$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$	

Составление уравнения реакции в молекулярной форме:

$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

Значение ОВР для человека Химический источник тока

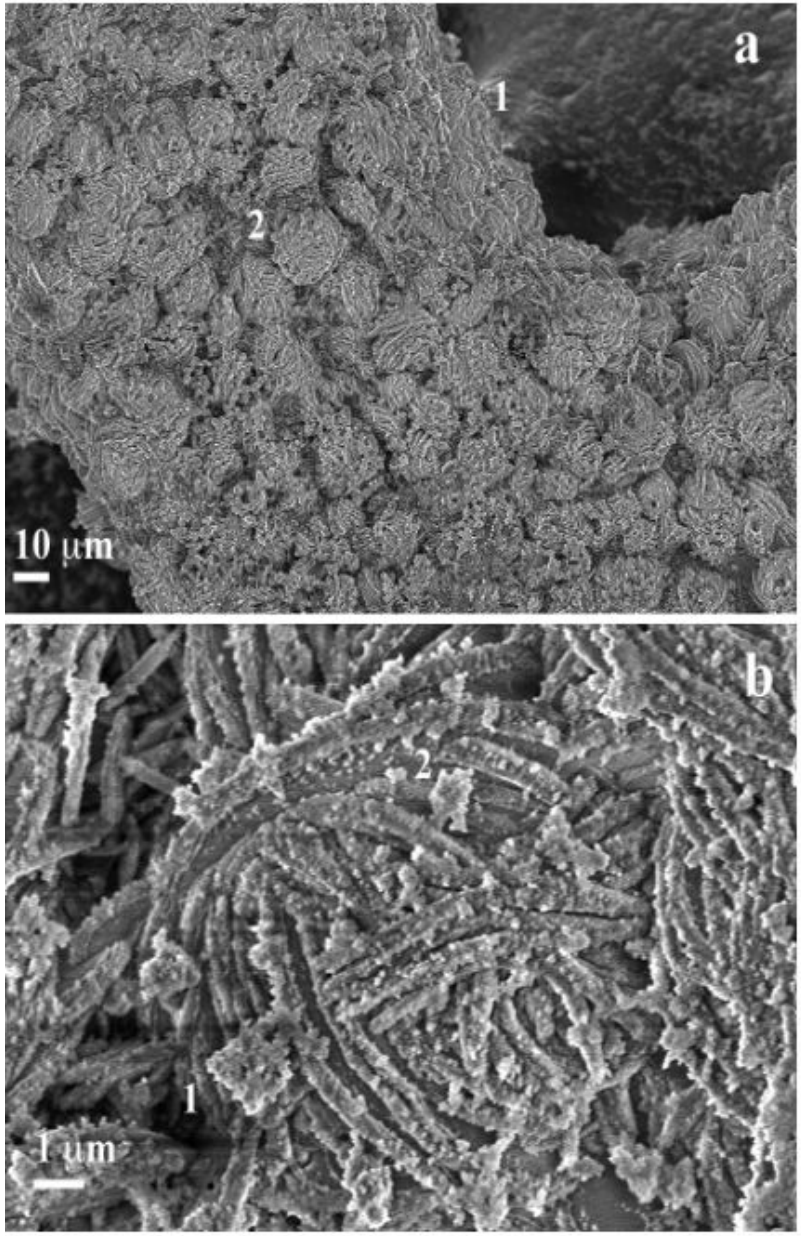


$$Cu^{2+}_{р\text{-}р} + Zn_{тв} = Cu_{тв} + Zn^{2+}_{р\text{-}р}$$

$$Cu_{р\text{-}р}{}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{тв}$$

$$Zn_{тв} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

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



Горение на воздухе

$4Li + O_2 = 2\ Li_2O$

Литий – воздушный аккумулятор:

$Li + O_2 = \{LiO_2\}$

$2\ LiO_2 = Li_2O_2 + O_2$

Литий – воздушный аккумулятор:

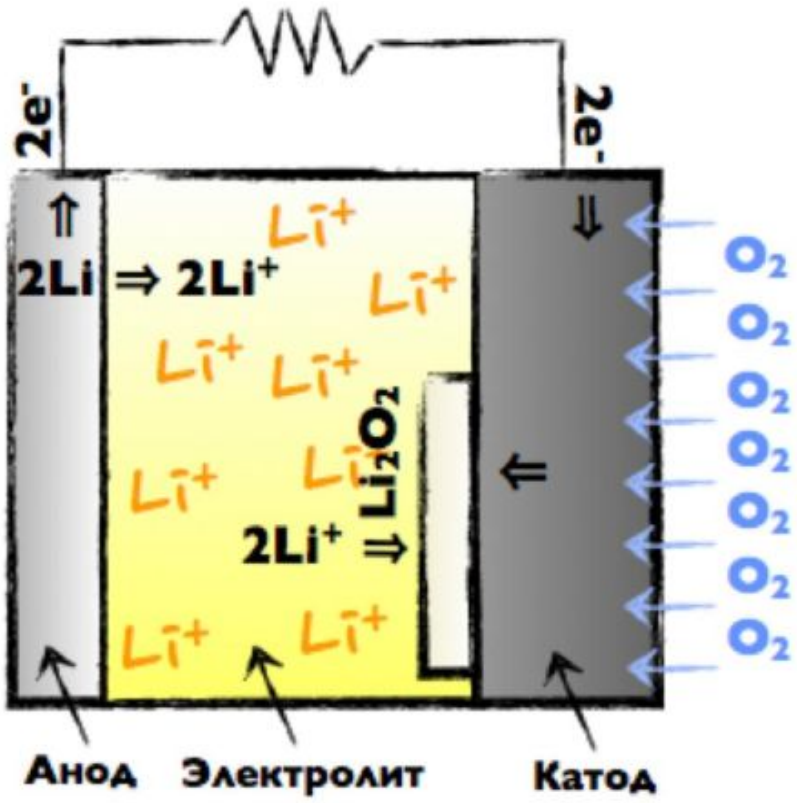
Отрицательный электрод:

$Li + e- \rightarrow Li+$

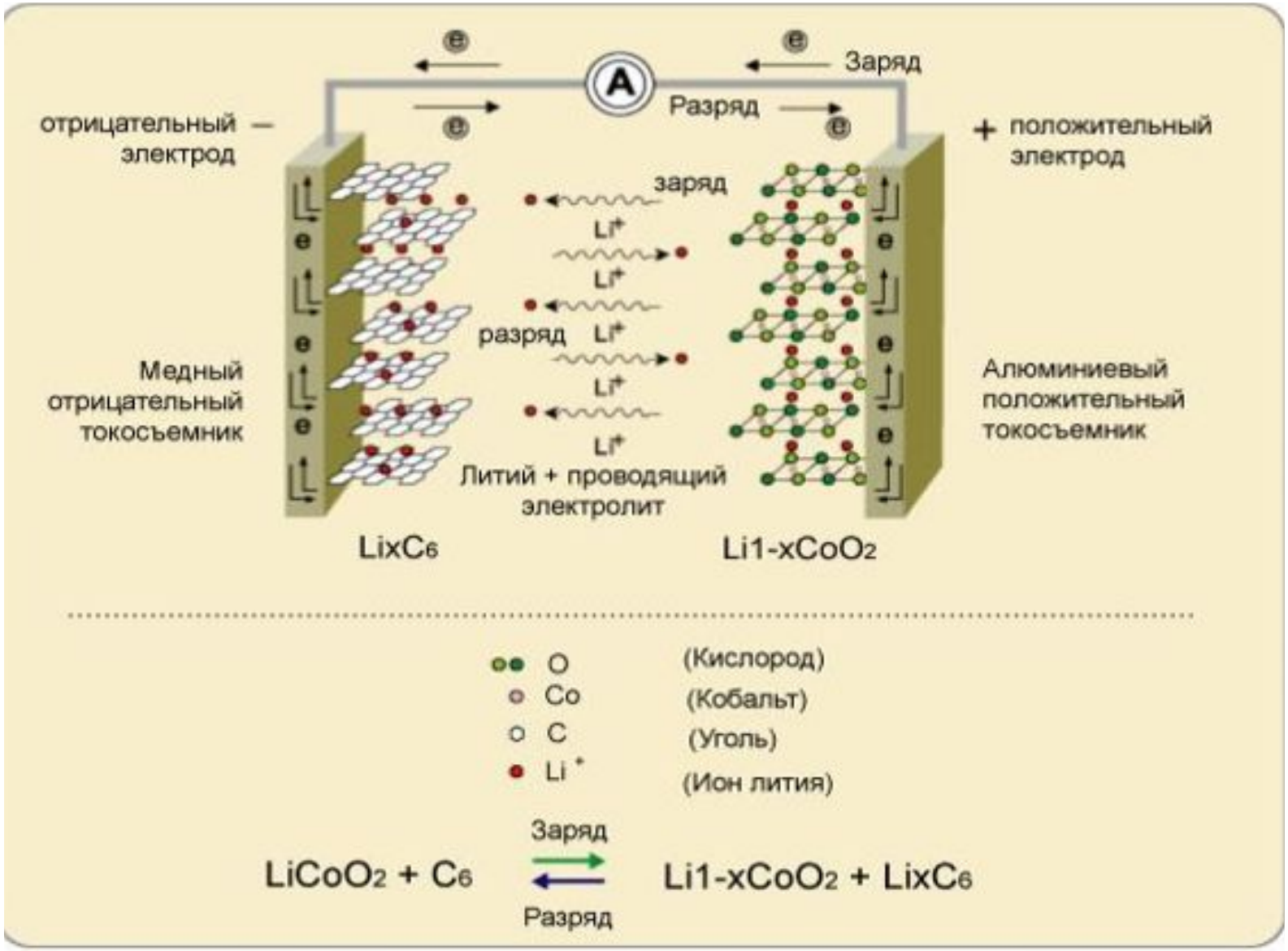
Положительный электрод:

$O_2 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2O_2$
(2.96 В)

$O_2 + 4e^- + 4Li+ \rightarrow 2Li_2O$
(2.91 В)



Принцип работы Li-ion аккумулятора



Химические процессы Li-ion аккумуляторов

При заряде Li-ion аккумулятора происходят реакции:

на положительных пластинах:

$$LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe$$

на отрицательных пластинах:

$$C + xLi^+ + xe- \rightarrow CLi_x$$

• 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 (нуль-валентный) 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

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

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (кислая)

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (нейтральная, щелочная)

	E^o, В
$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2.37
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.44
$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn$	-0.14
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23

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