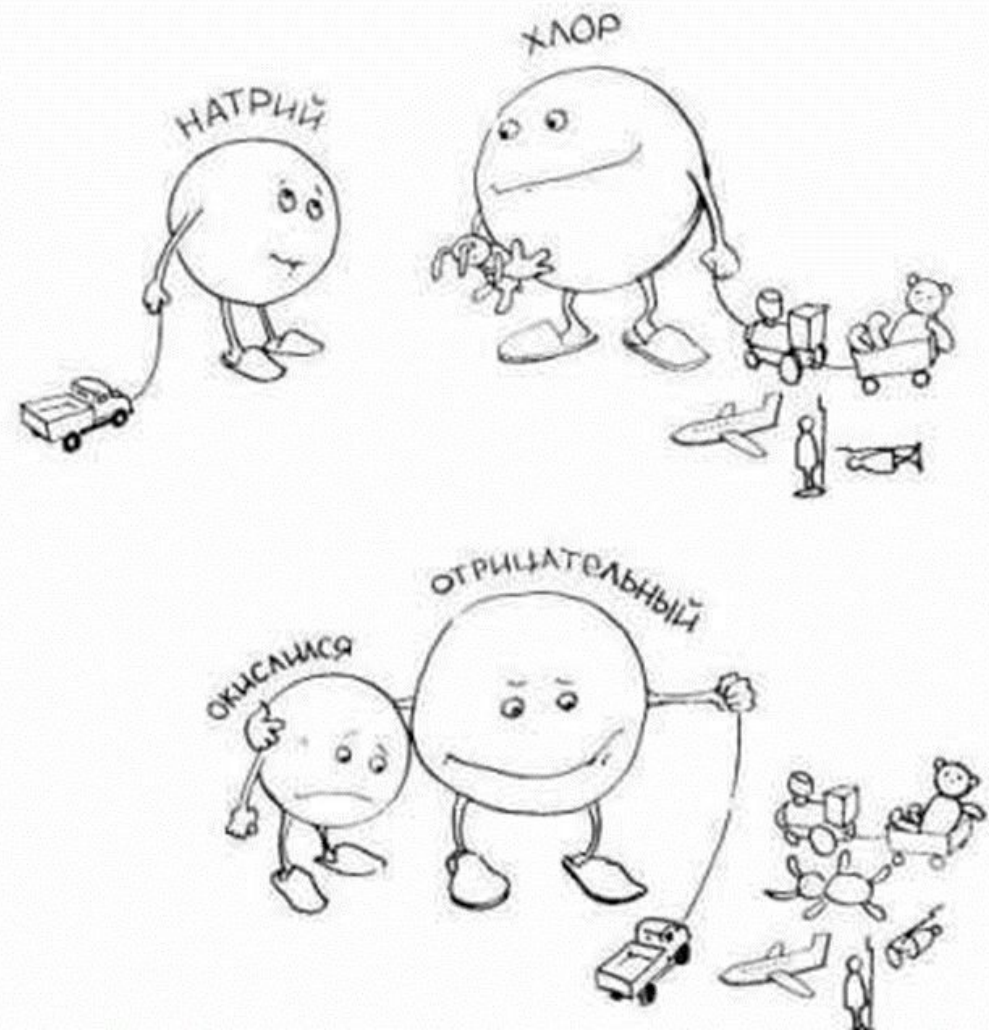


1.3. Строение вещества. ОВР

1.3.2. Окислительно-восстановительные реакции.



Требования к знаниям и умениям

- **знать правила определения степеней окисления в различных соединениях**
- **знать понятия ОВР, окислитель и окисление, восстановитель и восстановление, правила расстановки коэффициентов в ОВР методом электронного баланса**
- **уметь определять степень окисления в соединениях, составлять формулы веществ с определенной степенью окисления и называть их**
- **уметь определить является ли реакция ОВР, определять какой из элементов является окислителем, а какой восстановителем, когда и за счет чего протекает окислительный или восстановительный процесс, сколько электронов теряет или приобретает элемент при изменении степени окисления элемента, расставлять коэффициенты в ОВР методом электронного баланса**

Одной из важнейших характеристик химического элемента, входящего в состав вещества является его степень окисления.

- Степень окисления - это условный заряд, который мог бы появиться на атоме, если бы все электроны образующие его химические связи сместились к более электроотрицательному атому.
- Степень окисления элементов в простом веществе равна нулю. Примеры: Na^0 , H_2^0 , P_4^0 . Все элементы могут иметь такую степень окисления.
- Сумма степеней окисления всех атомов в сложном веществе равна нулю, а в ионе – заряду иона. Есть элементы, которые могут иметь только одну с.о. (кроме 0) и ее легко можно определить по положению элемента в ПС, а есть элементы с переменной степенью окисления и ее надо уметь определять по формуле вещества.

Рассмотрим применение этого правила на простых примерах.

- Пример 1. Необходимо найти степени окисления элементов в аммиаке (NH_3).
- Пример 2. Укажите степени окисления всех атомов в молекуле H_2SO_4 .
- Пример 3. Рассчитайте степени окисления всех элементов в молекуле $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
- Пример 4. Определите степени окисления всех элементов в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Пример 1. Необходимо найти степени окисления элементов в аммиаке (NH_3).

Решение. 1) Обозначим известную с. о. водорода, она равна +1.

2) Неизвестную степень окисления азота обозначаем «х».

3) Составляем простейшее уравнение: $x + 3 \cdot (+1) = 0$.

Решение очевидно: $x = -3$. Ответ: $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$.

Пример 2. Укажите степени окисления всех атомов в молекуле H_2SO_4 .

Решение. 1) Степени окисления водорода и кислорода уже известны: $\text{H}(+1)$ и $\text{O}(-2)$.

2) Неизвестную с.о. серы обозначаем – х.

3) Составляем уравнение для определения степени окисления серы: $2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$.

Решая данное уравнение, находим: $x = +6$. Ответ: $\text{H}^{+1}_2\text{S}^{+6}\text{O}^{-2}_4$.

Пример 3. Рассчитайте степени окисления всех элементов в молекуле $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Решение. Алгоритм остается неизменным.

В состав "молекулы" нитрата алюминия входит один атом $\text{Al}(+3)$, 9 атомов кислорода (-2) и 3 атома азота, степень окисления которого нам и предстоит вычислить. Соответствующее уравнение: $1 \cdot (+3) + 3x + 9 \cdot (-2) = 0$. Ответ: $\text{Al}^{+3}(\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3)_3$.

Пример 4. Определите степени окисления всех элементов в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Решение. Степени окисления водорода и кислорода известны, серы и азота - нет. Решить уравнение с двумя неизвестными мы не можем. Будем рассматривать сульфат аммония не как единую "молекулу", а как объединение двух ионов: NH_4^+ и SO_4^{2-} . Заряды ионов нам известны, в каждом из них содержится лишь один атом с неизвестной степенью окисления. Получаются уравнения: $x+4 = 1$ и $x + 4 \cdot (-2) = -2$. Находим с.о. азота и серы. Ответ: $(\text{N}^{-3}\text{H}_4^{+1})_2\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$.

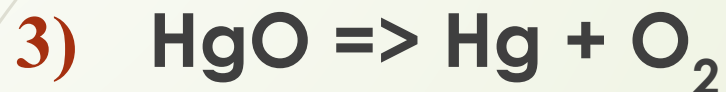
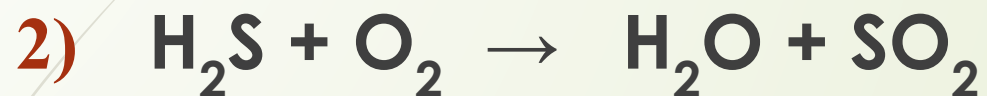
Рассчитайте степени окисления всех элементов :



Проверьте себя. Где вы сделали ошибку? Почему?

- $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2^{-2}$
- $\text{Na}^+{}_2\text{S}^{+4}\text{O}^{-2}_3$
- Zn^0
- $\text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3$
- O^0_3
- $\text{Cr}^{+2}_3\text{N}^{-3}_2$
- $\text{Co}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}^{-2}_4$
- $(\text{N}^{-3}\text{H}^+_4)_3\text{P}^{+5}\text{O}^{-2}_4$

□ Определите, какие из реакций относятся к ОВР?



Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ (ОВР).

Проверьте себя

- 1) $\text{Fe}^{+3}(\text{O}^{-2}\text{H}^{+})_3 + \text{H}^{+}\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{+3}\text{Cl}^{-}_3 + \text{H}^{+}_2\text{O}^{-2}$
- 2) $\text{H}^{+}_2\text{S}^{-2} + \text{O}^0_2 \rightarrow \text{H}^{+}_2\text{O}^{-2} + \text{S}^{+4}\text{O}^{-2}_2$
- 3) $\text{Hg}^{+2}\text{O}^{-2} \Rightarrow \text{Hg}^0 + \text{O}^0_2$

Окисление — это процесс, в котором элемент теряет свои электроны.

Элемент, который теряет электроны и повышает степень окисления, называется восстановитель.

- Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд:



- Если отрицательно заряженный ион (заряд -1), например Cl^- , отдает один электрон, то он становится нейтральным атомом:



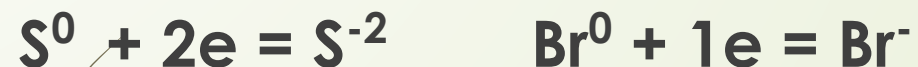
- Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:



Восстановление — это процесс, в котором элемент присоединяет электроны.

Элемент, который присоединяет электроны и понижает степень окисления, называется окислителем.

- Если атом присоединяет электроны, то появляется отрицательная степень окисления:



- Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается:



- или положительный ион может превратиться в нейтральный атом:



По изменению степени окисления определите сколько электронов атом принял или потерял. Обозначьте: где происходит процесс окисления, а где – восстановления? какой из элементов будет окислителем, а какой – восстановителем?



Рассмотрите схему и сделайте вывод:

Как зависят окислительные и восстановительные свойства от степени окисления элементов?



- Сера (-2) теряет электроны, т.е. проявляет восстановительные свойства, она не может принять электроны и быть окислителем: $S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6}$
- Сера (+6) принимает электроны, т.е. проявляет окислительные свойства, она не может отдать электроны и быть восстановителем: $S^{-2} \leftarrow S^0 \leftarrow S^{+4} \leftarrow S^{+6}$
- В других степенях окисления сера может быть и окислителем, и восстановителем, в зависимости от того, с кем и при каких условиях она взаимодействует.

Вывод:

Окислительные и восстановительные свойства элементов и их соединений зависят и от свойств элемента и от степени окисления в которой находится элемент:

min с.о. – элемент не может принять электроны и быть окислителем, только восстановительные свойства

max с.о. - элемент не может отдать электроны и быть восстановителем, только окислительные свойства

промежуточные с.о. – элемент может быть и окислителем, и восстановителем

Определите какие ОВ свойства будут характерны для элементов:

Mg^0 Cu^{+2} Al^{+3} Cl^0 Sb^{+5} N^{-3} N^{+2}



Алгоритм расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР методом электронного баланса.

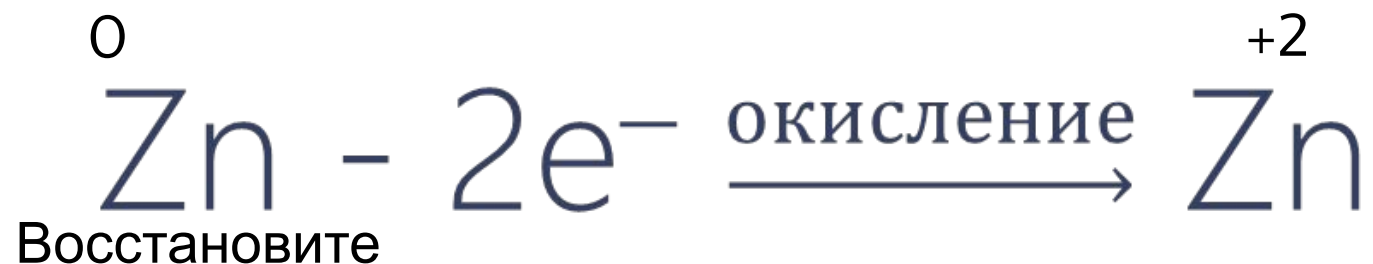
- 1) Запишите схему реакции (формулы исходных веществ и продуктов реакции).
- 2) Определите и сравните степени окисления элементов до и после реакции.
- 3) Выбрать (подчеркнуть) элементы, степени, окисления которых изменяются.
- 4) Выписать эти элементы (простые вещества выписываются с индексами).
- 5) Определить сколько отдал или принял элемент электронов (помнить, что электроны заряжены отрицательно). Количество электронов с участием простых веществ умножается на индекс, а перед ионом выставляется коэффициент, равный индексу.
- 6) Определите окислитель и восстановитель (окислитель всегда принимает электроны – степень окисления понижается, восстановитель их отдает – степень окисления повышается).
- 7) Выписать то количество электронов, которое определили. Найти для этих чисел наименьшее кратное.

Алгоритм расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР методом электронного баланса.

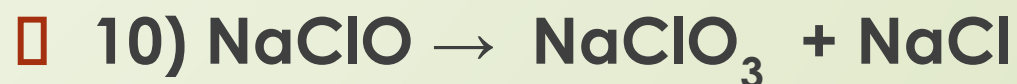
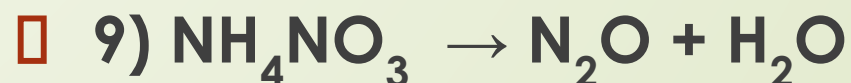
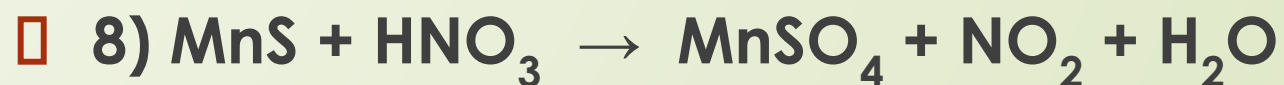
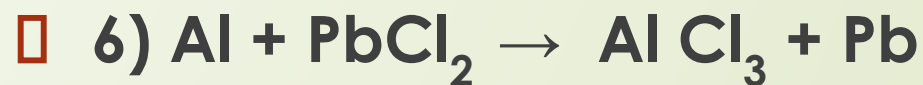
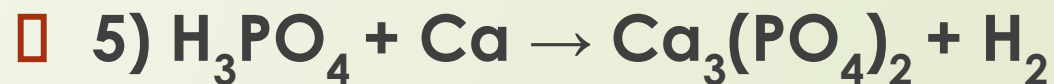
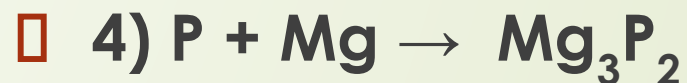
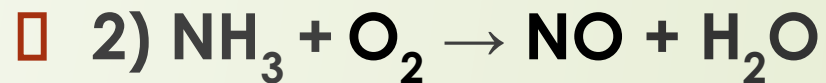
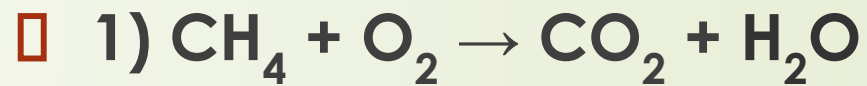
(продолжение)

- 8) Определить коэффициенты (разделив поочередно наименьшее кратное на количество электронов).
- 9) Определить процесс окисления и восстановления (окислитель в процессе реакции восстанавливается, восстановитель окисляется).
- 10) Расставьте коэффициенты перед формулами восстановителя и окислителя методом электронного баланса. Полученные коэффициенты поставьте в правой части уравнения (после стрелки) перед теми элементами, напротив которых они стоят в окислительно-восстановительном балансе. Если атомы одного и того же элемента разных реагентов в результате их окисления и восстановления получают одинаковую степень окисления, дополнительные множители проставляют вначале в левую часть уравнения (в последнем уравнении для кислорода).
- 11) Уравнять правую и левую части уравнения (проверить по кислороду, количество атомов кислорода справа и слева должно быть одинаковым).
- 12) Устно проверьте правильность составленного уравнения.

Электронный баланс в ОВР

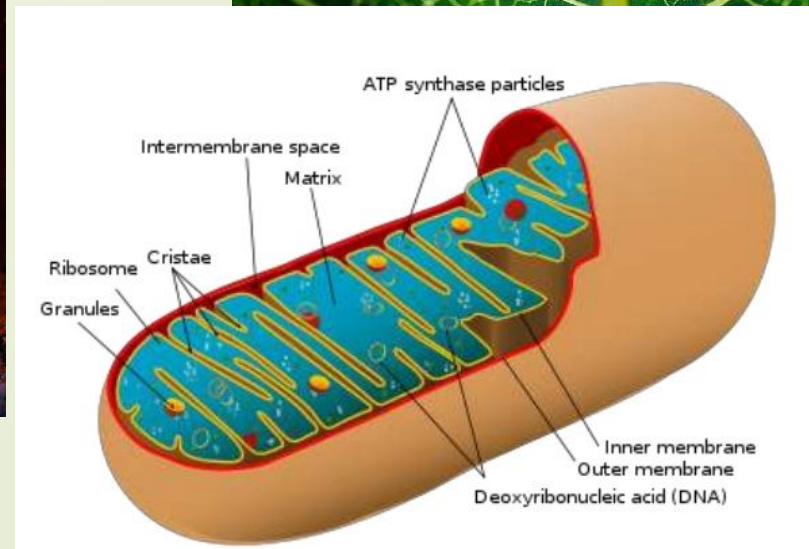
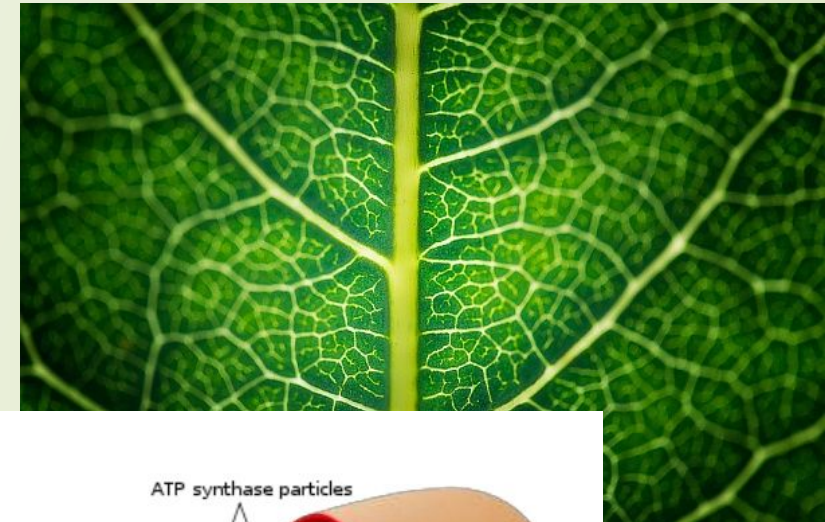


Пользуясь алгоритмом, определите степени окисления элементов; укажите окислитель и восстановитель; расставьте коэффициенты в ОВР методом электронного баланса.



Окислительно-восстановительные процессы сопровождают круговороты веществ в природе. С ними связаны процессы брожения, и гниения, горение топлива, процессы фотосинтеза и дыхания, протекающие в живых организмах.

Значение ОРВ



- Получение оксидов и других соединений в неорганическом и органическом синтезе;
- Получение металлов из их природных соединений;
- Получение многих продуктов питания (кисломолочные продукты, квашение овощей);
- Переработка отходов различных производств.

Применение ОВР



- Обычно в ОВР передача электронов восстановителями окислителям происходит при непосредственном контакте частиц, и энергия химической реакции выделяется в виде тепла.
- Энергия любой ОВР может быть превращена в электрическую энергию. Это реализовано в гальванических элементах (батарейках), где электрическая энергия получается из химической энергии ОВР.



Количественно охарактеризовать окислительно-восстановительные процессы позволяют электродные потенциалы.



Если металлическую пластину (электрод) опустить в водный раствор, то на границе металл-раствор будут происходить химические процессы.

В результате этого ОВ процесса между раствором и металлом, на электроде появляется электрический заряд. А на границе металл – раствор – двойной электрический слой.

Возникающая на границе металл-раствор электролита разность потенциалов, называется электродным потенциалом. Его значение и знак (+ или -) определяются природой раствора и находящегося в нем металла.

Электрохимический ряд напряжений металлов

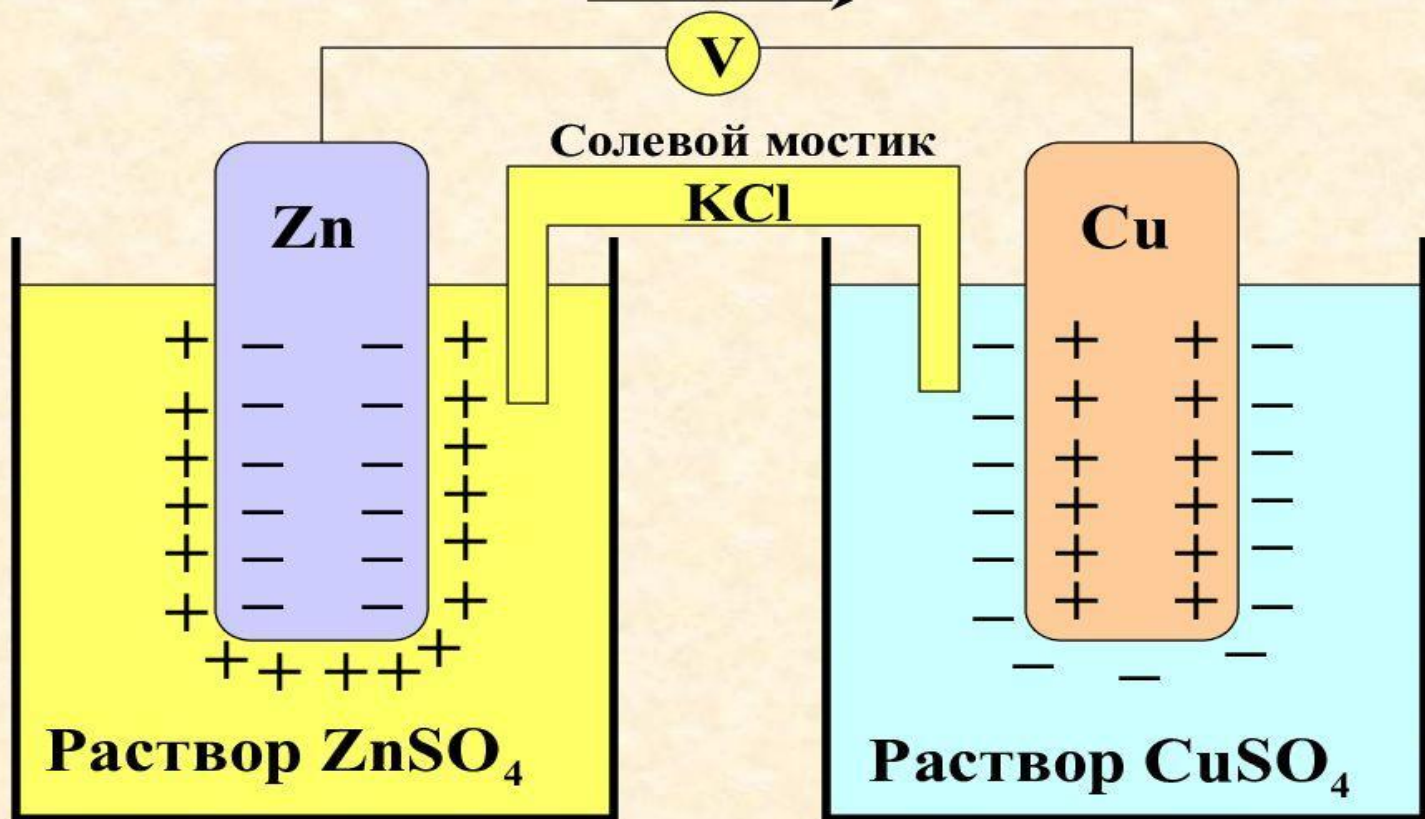
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Li | Cs | K | Ba | Ca | Na | Mg | Al | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Ag | Hg | Pt | Au |
| -3.04 | -3.01 | -2.92 | -2.90 | -2.87 | -2.71 | -2.36 | -1.66 | -0.76 | -0.44 | -0.28 | -0.25 | -0.14 | -0.13 | 0 | +0.34 | +0.80 | +0.85 | -1.28 | -1.50 |
| Li ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | 2H ⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ⁺ | Pt ²⁺ | Au ³⁺ |

- Электродные потенциалы металлов были измерены при определенных (стандартных) условиях относительно нормального водородного электрода (его потенциал принят равным нулю).
- Если расположить металлы в порядке возрастания их электродных потенциалов мы получим ряд активности металлов, которым научились пользоваться еще в школе.

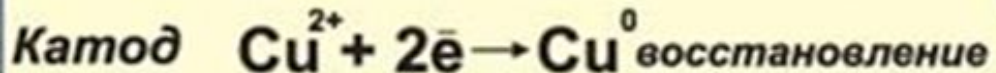
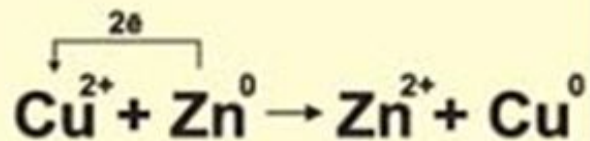
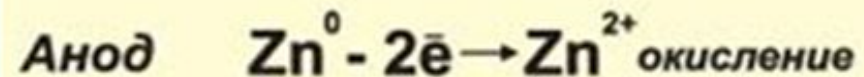
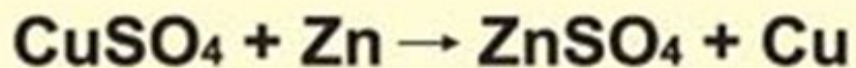
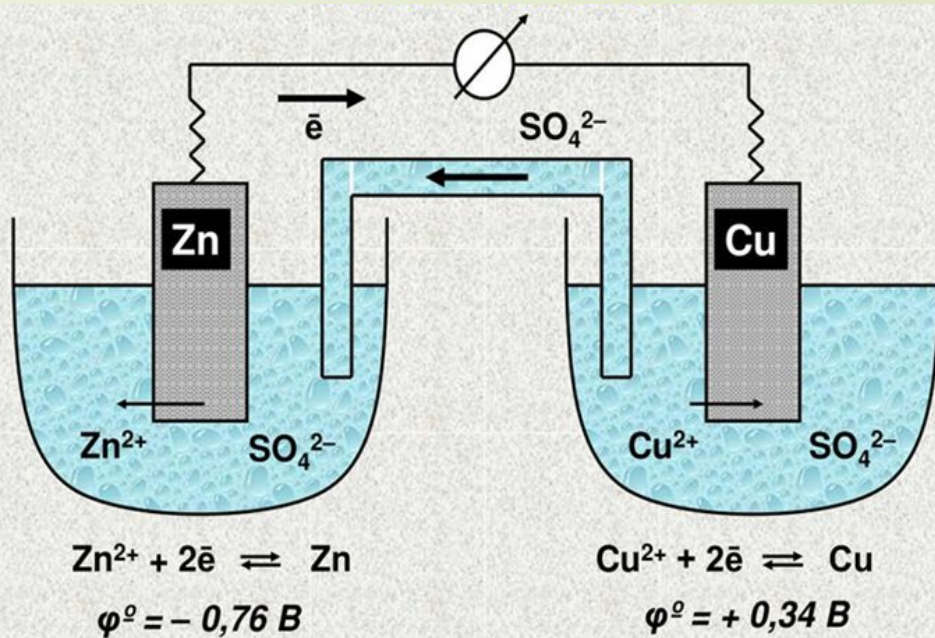


Схема гальванического элемента



$$2e^-$$


Гальванический элемент Даниеля-Якоби.



Электродные потенциалы металлов

Стандартные потенциалы металлов

| Реакция | Потенциал, В | Реакция | Потенциал, В |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| $K^+ + e \rightleftharpoons K$ | -2,925 | $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | -0,126 |
| $Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$ | -2,900 | $Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$ | -0,037 |
| $Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$ | -2,370 | $H^+ + e \rightleftharpoons 1/2H_2$ | 0,000 |
| $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | -1,660 | $Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn$ | +0,007 |
| $Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$ | -1,630 | $Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$ | +0,215 |
| $Ti^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ti$ | -1,210 | $Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb$ | +0,240 |
| $Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$ | -1,180 | $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ | +0,337 |
| $Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$ | -0,913 | $Co^{3+} + 3e \rightleftharpoons Co$ | +0,418 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | -0,762 | $Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$ | +0,521 |
| $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$ | -0,740 | $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ | +0,799 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ | -0,440 | $Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$ | +0,854 |
| $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ | -0,402 | $Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$ | +0,987 |
| $Mn^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mn$ | -0,283 | $Ir^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ir$ | +1,150 |
| $Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$ | -0,277 | $Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$ | +1,190 |
| $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$ | -0,250 | $Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$ | +1,500 |
| $Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$ | -0,200 | $Au^+ + e \rightleftharpoons Au$ | +1,690 |
| $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ | -0,136 | | |

Определить
 электродные
 потенциалы можно для
 любого ОВ процесса.
 Стандартные
 окислительно-
 восстановительные
 потенциалы
 представлены в
 таблицах специальных
 справочников.

| Окисленная форма акцептор электронов | $+ n e^-$ | \rightleftharpoons | Восстановленная форма донор электронов | $\varphi^0, В$ |
|---|-------------------------------|----------------------|---|----------------|
| Очень слабый окислитель | $Li^+ + e^-$ | \rightleftharpoons | Li | -3,05 |
| | $Ca^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Ca | -2,87 |
| | $Na^+ + e^-$ | \rightleftharpoons | Na | -2,71 |
| | $Al^{3+} + 3e^-$ | \rightleftharpoons | Al | -1,66 |
| | $Zn^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Zn | -0,76 |
| | $Cr^{3+} + 3e^-$ | \rightleftharpoons | Cr | -0,74 |
| | $S + 2e^-$ | \rightleftharpoons | S^{2-} | -0,51 |
| | $Fe^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Fe | -0,44 |
| | $Cr^{3+} + e^-$ | \rightleftharpoons | Cr^{2+} | -0,41 |
| | $Cd^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Cd | -0,40 |
| | $Ni^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Ni | -0,25 |
| | $Sn^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Sn | -0,14 |
| | $Pb^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Pb | -0,13 |
| | $2H^+ + 2e^-$ | \rightleftharpoons | H_2 | 0,00 |
| | $NO_3^- + H_2O + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $NO_2^- + 2OH^-$ | +0,01 |
| | $Sn^{4+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Sn^{2+} | +0,15 |
| | $SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $SO_3^{2-} + H_2O$ | +0,20 |
| | $Cu^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Cu | +0,34 |
| | $I_2 + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $2I^-$ | +0,54 |
| | $MnO_4^- + e^-$ | \rightleftharpoons | MnO_4^{2-} | +0,56 |
| | $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$ | \rightleftharpoons | $MnO_2 + 2H_2O$ | +0,60 |
| | $Fe^{3+} + e^-$ | \rightleftharpoons | Fe^{2+} | +0,77 |
| | $Ag^+ + e^-$ | \rightleftharpoons | Ag | +0,80 |
| | $Hg^{2+} + 2e^-$ | \rightleftharpoons | Hg | +0,85 |
| | $NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$ | \rightleftharpoons | $NO + 2H_2O$ | +0,96 |
| | $NO_3^- + 2H^+ + e^-$ | \rightleftharpoons | $NO + H_2O$ | +1,00 |
| | $Br_2 + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $2Br^-$ | +1,07 |
| | $O_2 + 4H^+ + 4e^-$ | \rightleftharpoons | $2H_2O$ | +1,23 |
| | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$ | \rightleftharpoons | $2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1,33 |
| | $Cl_2 + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $2Cl^-$ | +1,36 |
| | $ClO^- + 2H^+ + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $Cl^- + H_2O$ | +1,49 |
| | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ | \rightleftharpoons | $Mn^{2+} + 4H_2O$ | +1,52 |
| | $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $2H_2O$ | +1,78 |
| | $O_3 + 2H^+ + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $O_2 + H_2O$ | +2,07 |
| Сильный окислитель | $F_2 + 2e^-$ | \rightleftharpoons | $2F^-$ | +2,84 |

Усиление электроакцепторной способности окисленной формы (показано стрелкой вниз)
 Усиление электродонорной способности восстановленной формы (показано стрелкой вверх)

Окислительно-восстановительный потенциал

- характеристика любой ОВ системы в водном растворе:



- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,51 \text{ В}$
- $\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^- \quad E^0 = 1,36 \text{ В}$
- $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \quad E^0 = -0,75 \text{ В}$

Чем выше E^0 , тем сильнее окислитель и слабее восстановитель.

По окислительно-восстановительному потенциалу можно определить уровень энергии молекулы и вероятность реакции

| Red-Оx-пара | E_0', v |
|--|-----------|
| Пируват/ацетат | - 0,70 |
| α -кетоглутарат/сукцинат + CO_2 | - 0,67 |
| $H^+ / 1/2H_2$ | - 0,42 |
| НФДФ ⁺ / НАДФН + H^+ | - 0,32 |
| НФД ⁺ / НАДН + H^+ | - 0,32 |
| Пируват/ лактат | - 0,19 |
| Оксалоацетат/ малат | - 0,17 |
| Фумарат/ сукцинат | + 0,03 |
| Дегидроаскорбат/ аскорбат | + 0,08 |

Величина и знак стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, позволяют

- 1) предсказать какие ОВ свойства будут проявлять атомы, ионы или молекулы в химических реакциях.

Например

$E^\circ(\text{F}_2/2\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$ – сильнейший окислитель

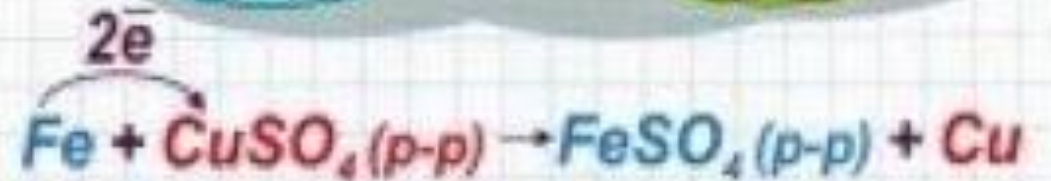
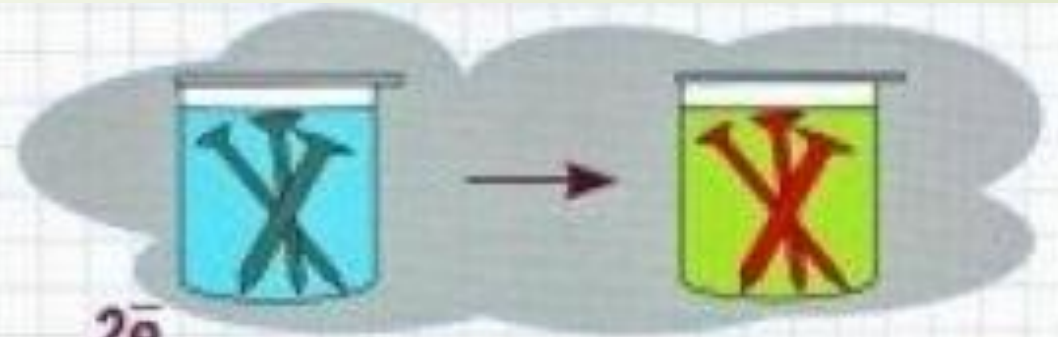
$E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,924 \text{ В}$ – сильнейший восстановитель

- 2) предсказать возможность самопроизвольного протекания ОВР

Алгоритм определения возможности протекания ОВР

- По таблице потенциалов определить потенциал окислителя и восстановителя. Во всех справочниках потенциалы указаны для окислителей, поэтому для восстановителя величину потенциала берут с противоположным знаком.
- Найти алгебраическую сумму потенциалов окислителя и восстановителя.
- Если $\sum > 0$, то реакция возможна.
- Если $\sum < 0$, то реакция невозможна.
- Если $\sum = 0$, то в системе равновесие, значит возможность прямой или обратной реакции зависит от условий (концентрации о-в, кислотности среды, температуры).

Реакция между железом и сульфатом меди.



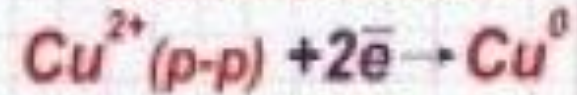
Окисление:



восстановитель
(Red)



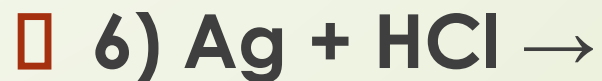
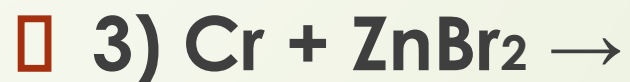
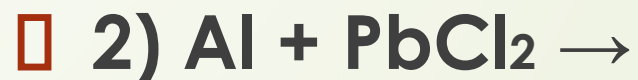
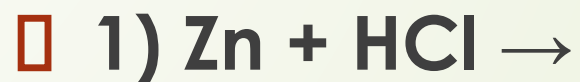
Восстановление:

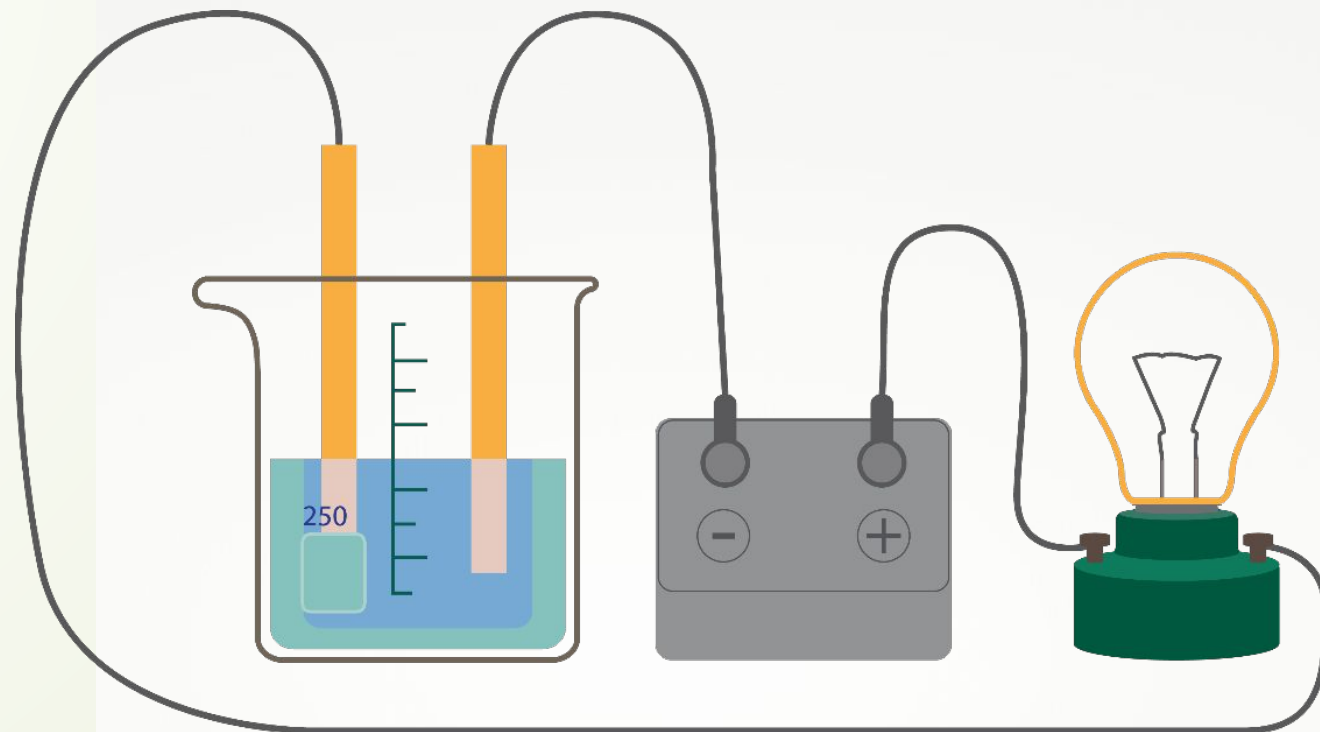


окислитель
(Ox)



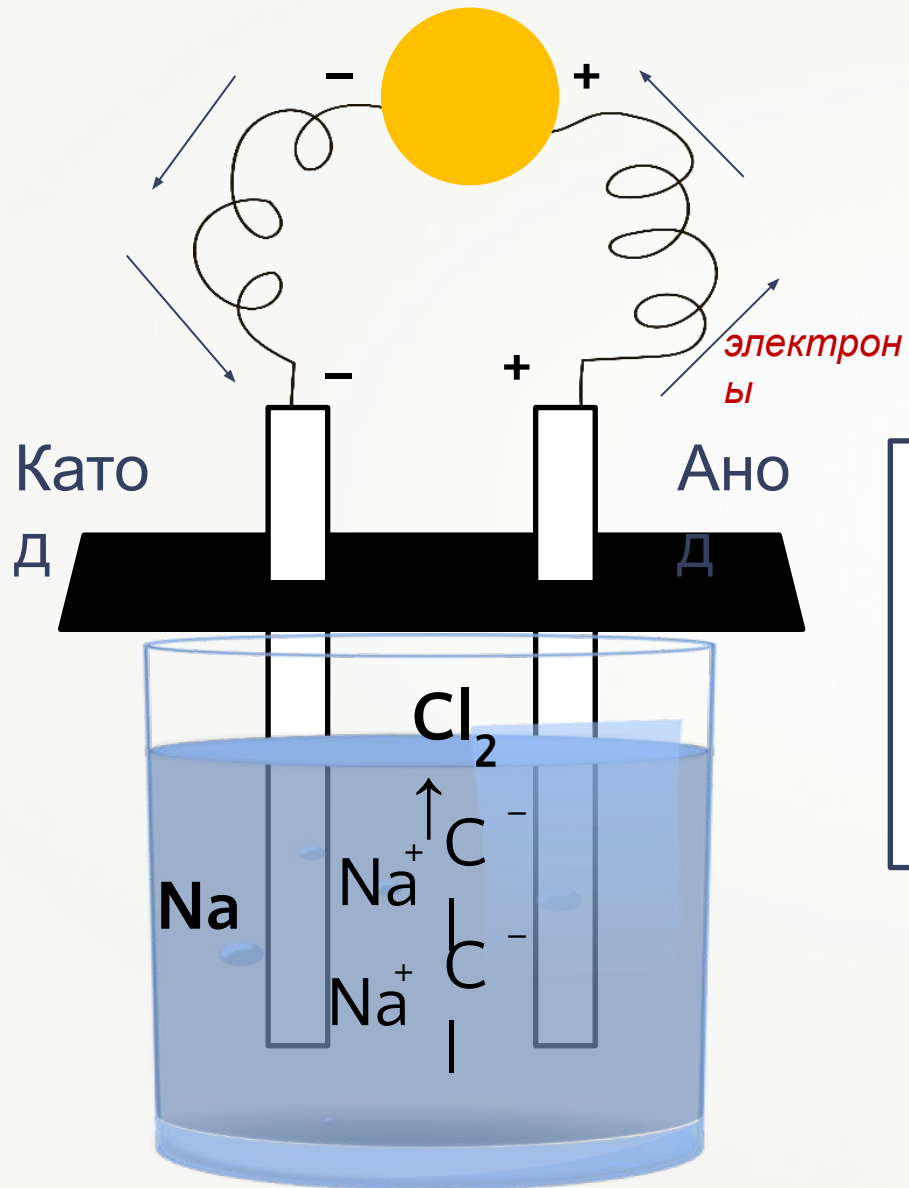
Возможна ли ОВР между веществами (при с.у)
Допишите уравнения возможных реакций.



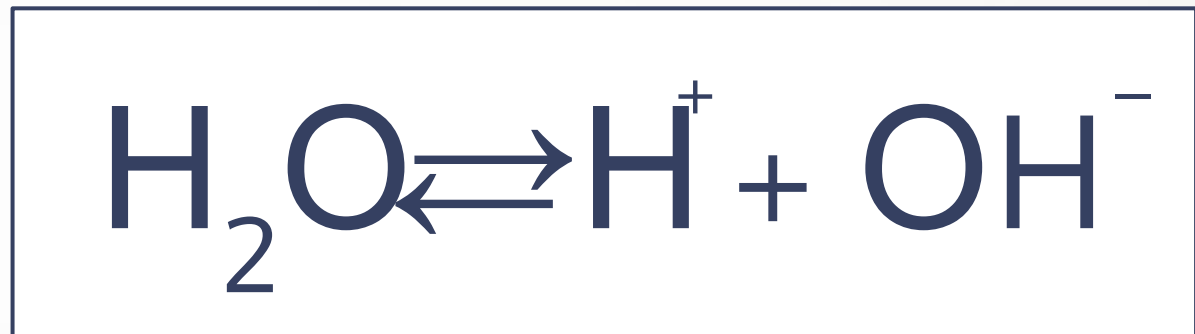
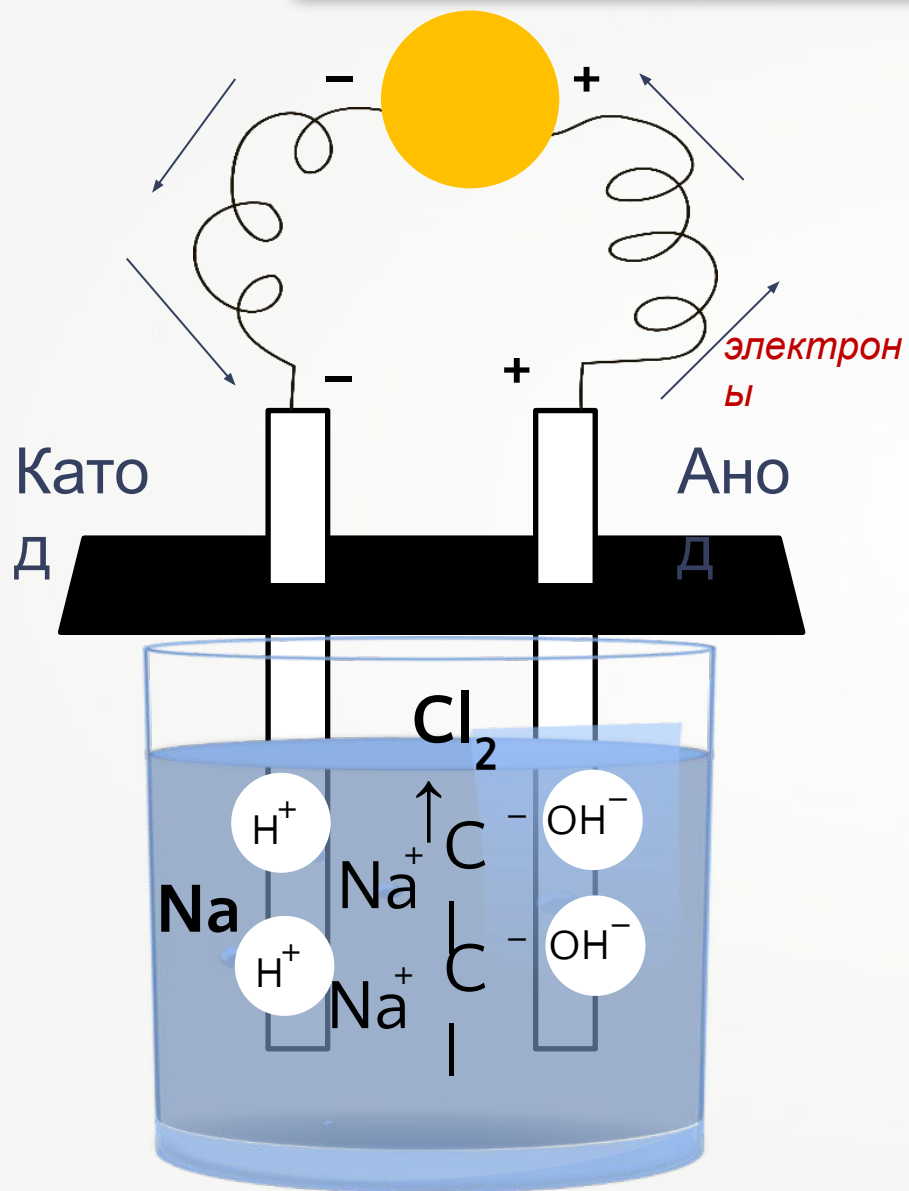


Электролиз — окислительно-восстановительные реакции, которые осуществляются на электродах при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита.

Электролиз расплава хлорида натрия

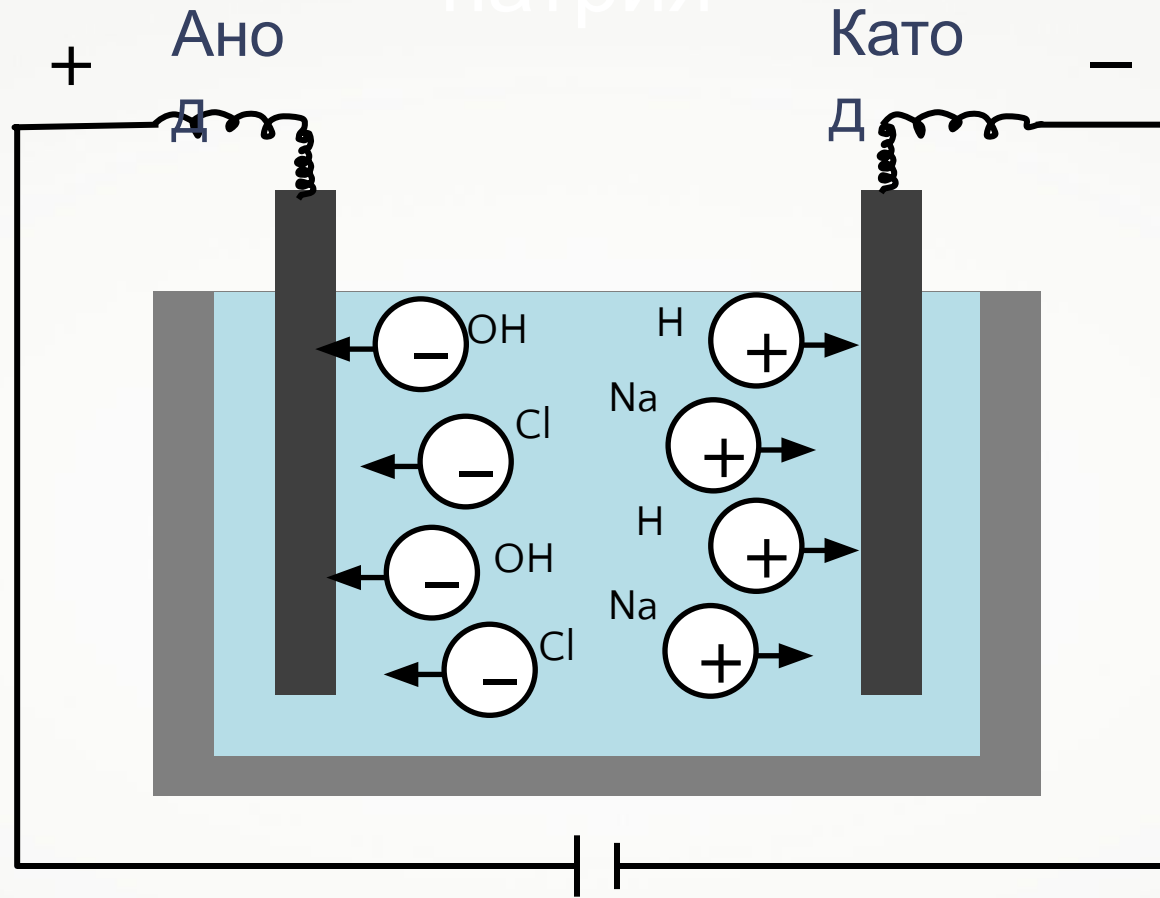


Диссоциация молекул воды при электролизе растворов



Электролиз раствора хлорида

натрия



Применение электролиза

