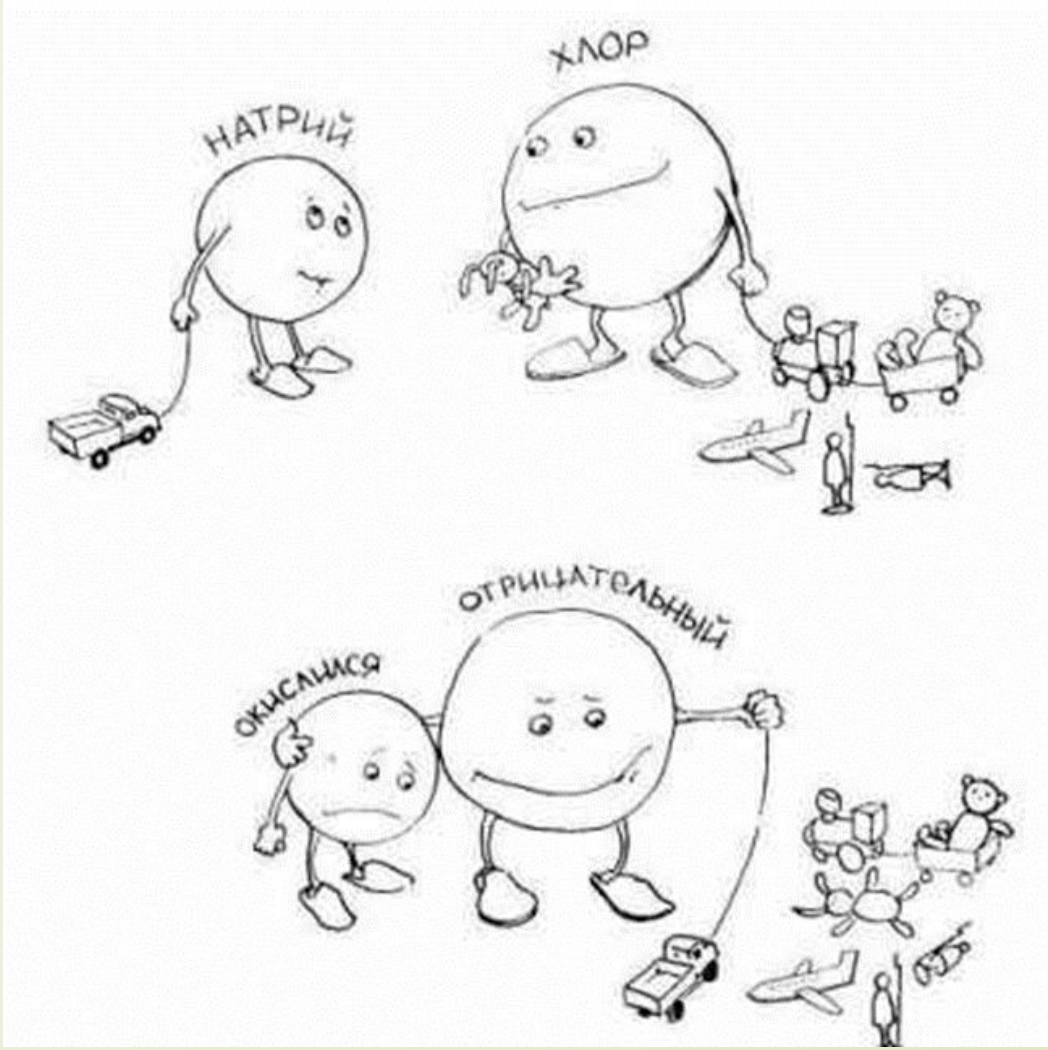
1.3. Строение вещества. ОВР

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 при 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^0_2, P^0_4. 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 $Al(NO_3)_3$.
- Пример 4. Определите степени окисления всех элементов в $(NH_4)_2SO_4$.

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: $N^{-3}H_3^{+1}$.

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

Решение. 1) Степени окисления водорода и кислорода уже известны: H(+1) и 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: $H^{+1}_2S^{+6}O^{-2}_4$.

Пример 3. Рассчитайте степени окисления всех элементов в молекуле $Al(NO_3)_3$.

Решение. Алгоритм остается неизменным.

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

Пример 4. Определите степени окисления всех элементов в $(NH_4)_2SO_4$.

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·(-2) = -2 Находим с.о. азота и серы. Ответ: $(N^{-3}H_4^{+1})_2S^{+6}O_4^{-2}$.

Рассчитайте степени окисления всех элементов :

MnO_2 , Na_2SO_3, Zn, $FeCl_3$, Cr_3N_2 , O_3 , $CoSO_4$,$(NH_4)_3PO_4$

Проверьте себя. Где вы сделали ошибку? Почему?

- $Mn^{+4}O_2^{-2}$
- $Na^{+}_2S^{+4}O^{-2}_3$
- Zn^0
- $Fe^{+3}Cl_3$
- O^0_3
- $Cr^{+2}_3N^{-3}_2$
- $Co^{+2}S^{+6}O^{-2}_4$
- $(N^{-3}H^{+}_4)_3P^{+5}O^{-2}_4$

- Определите, какие из реакций относятся к ОВР?

1) $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$
2) $H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$
3) $HgO \Rightarrow Hg + O_2$

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

Проверьте себя

1) $Fe^{+3}(O^{-2}H^{+})_3 + H^{+}Cl^{-} \rightarrow Fe^{+3}Cl^{-}_3 + H^{+}_2O^{-2}$
2) $H^{+}_2S^{-2} + O^{0}_2 \rightarrow H^{+}_2O^{-2} + S^{+4}O^{-2}_2$
3) $Hg^{+2}O^{-2} \Rightarrow Hg^{0} + O^{0}_2$

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:

$$Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$$

- Если отрицательно заряженный ион (заряд -1), например Cl^- , отдает один электрон, то он становится нейтральным атомом:
$Cl^- - 1e = Cl^0$
- Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:

$Fe^{+2} - 1e = Fe^{+3}$ $S^{+4} - 2e = S^{+6}$ $Mn^{+2} - 4e = Mn^{+6}$

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:

$S^0 + 2e = S^{-2}$ $Br^0 + 1e = Br^-$

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

$S^{+6} + 2e = S^{+4}$ $Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$

- или положительный ион может превратится в нейтральный атом:

$H^+ + 1e = H^0$ $Al^{+3} + 3e = Al^0$.

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?

- а) Ca^{0}.....=> Ca^{+2};
- б) Al^{+3} .....=> Al^{0}
- в) S^{-2}.....=> S^{0};
- г) Sb^{+5}.....=> Sb^{+2}
- д) N^{+5}.....=> N^{-3}

Рассмотрите схему и сделайте вывод:

Как зависят окислительные и восстановительные свойства от степени окисления элементов?

$S^{-2} \rightarrow S^{0} \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6}$

$S^{-2} \leftarrow S^{0} \leftarrow S^{+4} \leftarrow S^{+6}$

- 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).

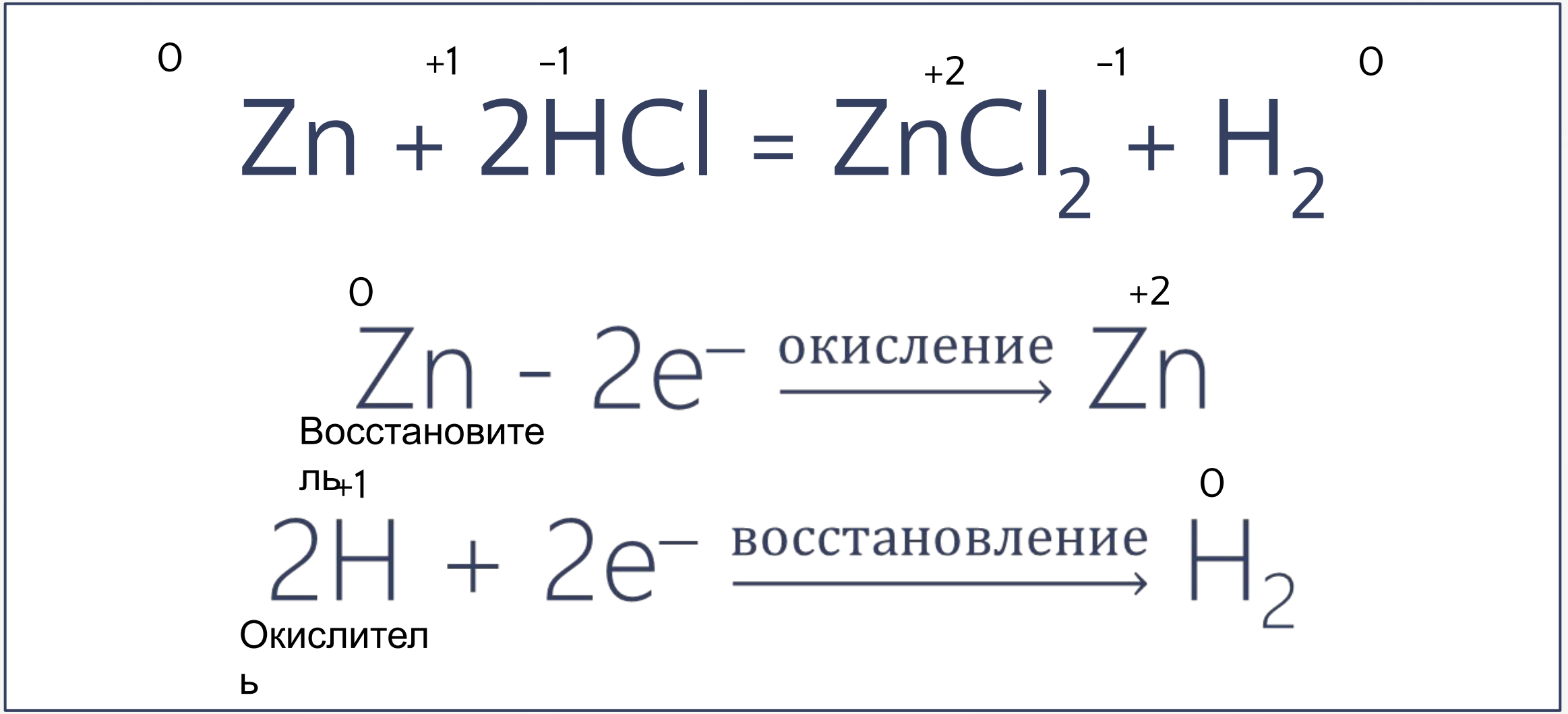
9) Определить процесс окисления и восстановления (окислитель в процессе реакции восстанавливается, восстановитель окисляется).

10) Расставьте коэффициенты перед формулами восстановителя и окислителя методом электронного баланса. Полученные коэффициенты поставить 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

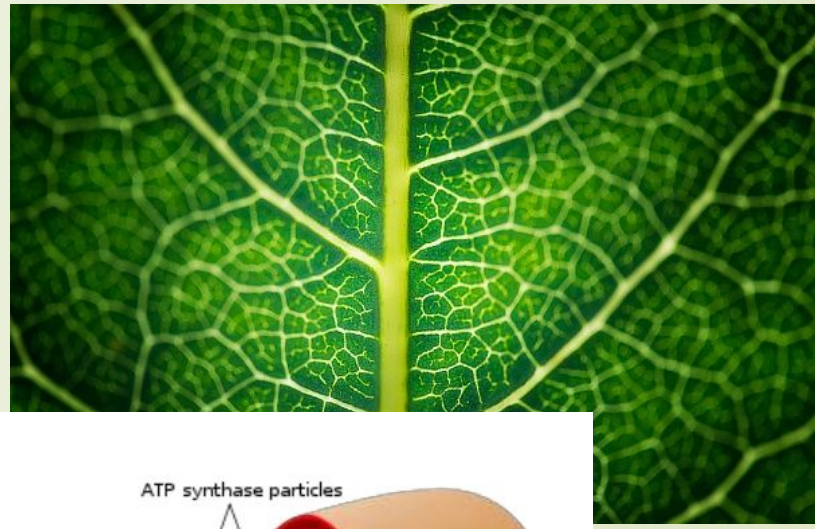


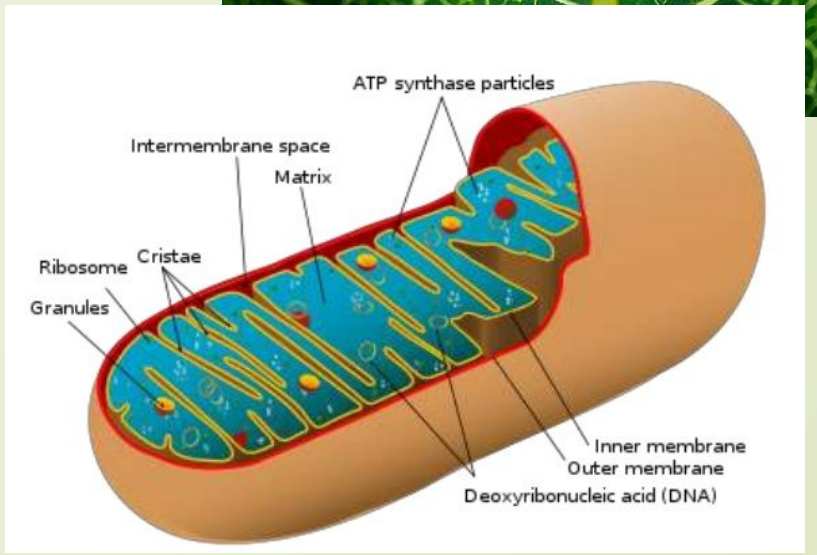
Пользуясь алгоритмом, определите степени окисления элементов; укажите окислитель и восстановитель; расставьте коэффициенты в ОВР методом электронного баланса.

- 1) $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
- 2) $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$
- 3) $N_2 + Na \rightarrow Na_3N$
- 4) $P + Mg \rightarrow Mg_3P_2$
- 5) $H_3PO_4 + Ca \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2$
- 6) $Al + PbCl_2 \rightarrow AlCl_3 + Pb$
- 7) $KI + Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuI + I_2 + KNO_3$
- 8) $MnS + HNO_3 \rightarrow MnSO_4 + NO_2 + H_2O$
- 9) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$
- 10) $NaClO \rightarrow NaClO_3 + NaCl$

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

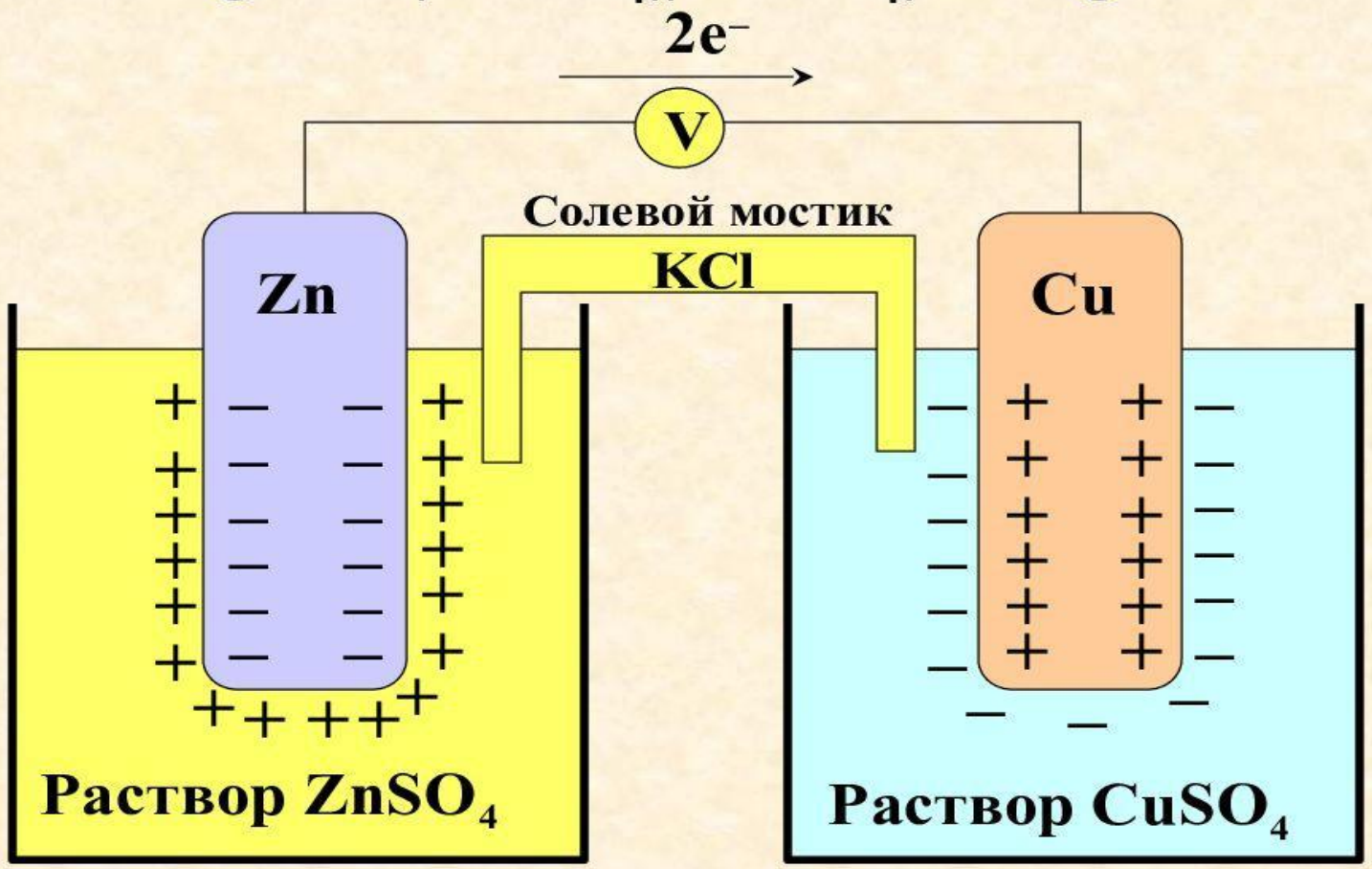
Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3.04	-3.01	-2.92	-2.90	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-0.76	-0.44	-0.28	-0.25	-0.14	-0.13	0	+0.34	+0.80	+0.85	-1.28	-1.50
Li^+	Cs^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^+	Pt^{2+}	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.

Гальванический элемент Даниеля-Якоби.

Схема гальванического элемента

$\ominus$ $Zn^0|ZnSO_4||CuSO_4|Cu^0$ $\oplus$

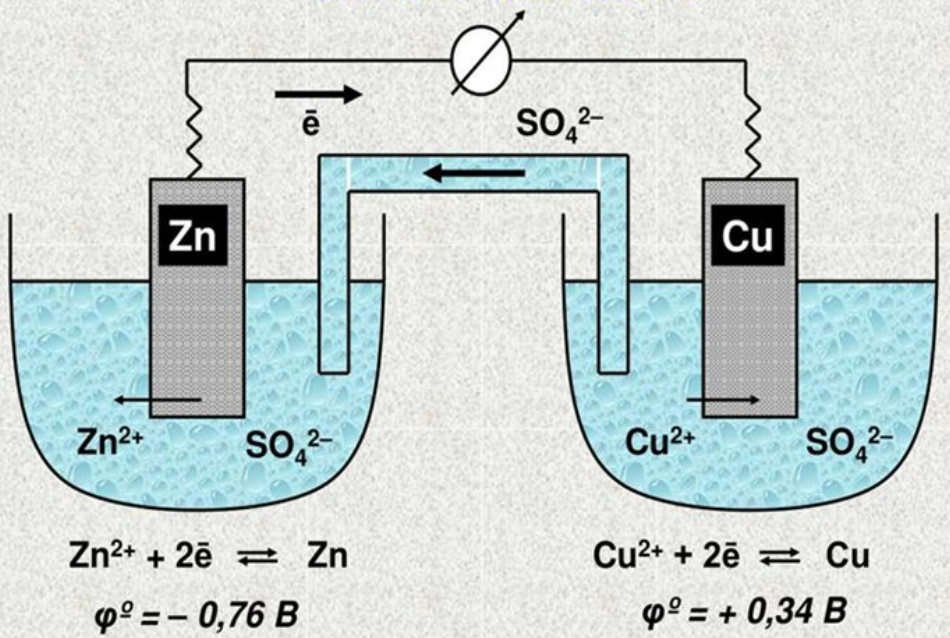


$$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Анод $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ *окисление*

Катод $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ *восстановление*

$$Cu^{2+} + Zn^0 \xrightarrow{2\bar{e}} Zn^{2+} + Cu^0$$

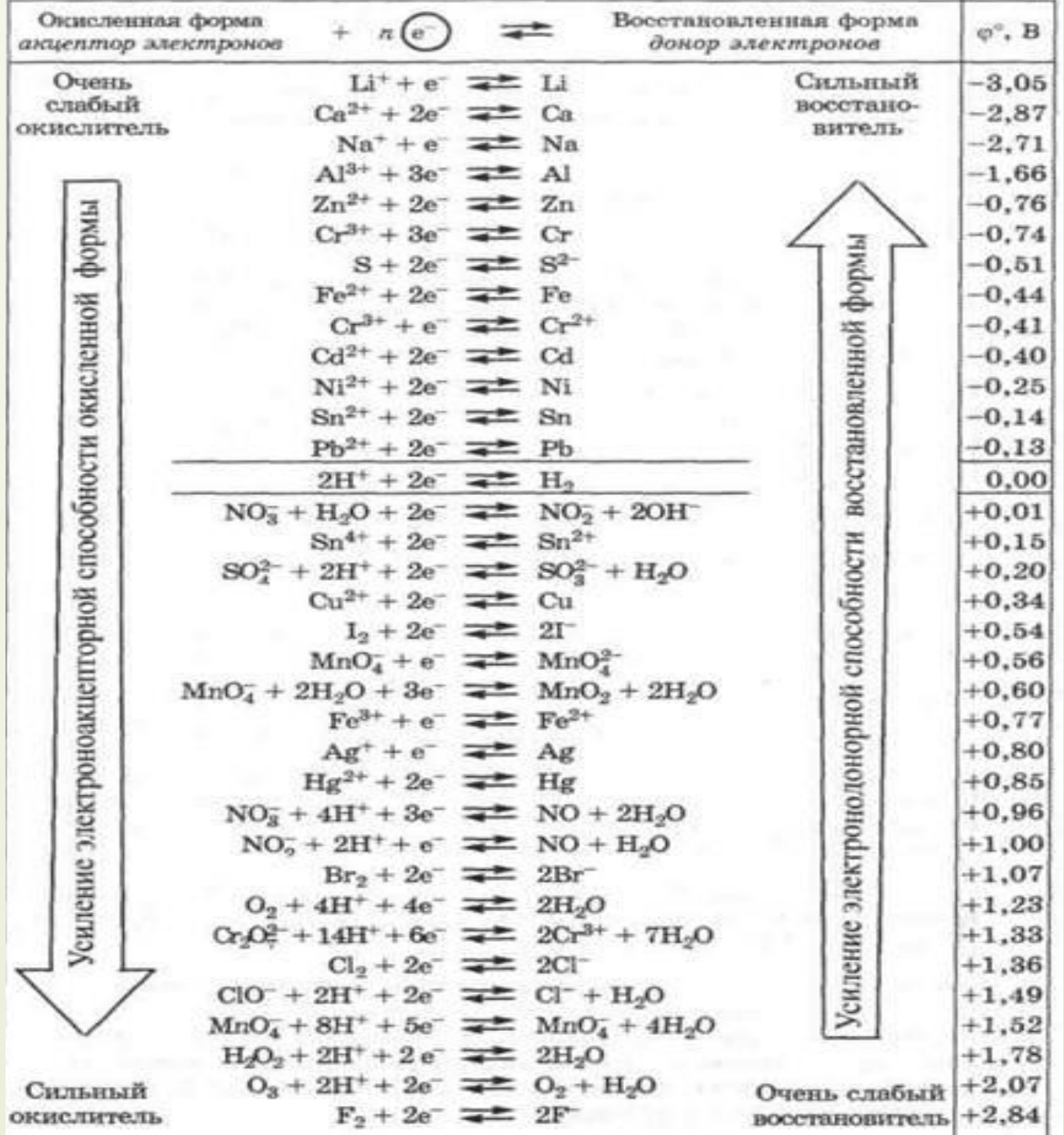


Электродные потенциалы металлов

Стандартные потенциалы металлов

Реакция	Потенциал, В	Реакция	Потенциал, В
$K^+ + e \rightleftarrows K$	−2,925	$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	−0,126
$Ba^{2+} + 2e \rightleftarrows Ba$	−2,900	$Fe^{3+} + 3e \rightleftarrows Fe$	−0,037
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2,370	$H^+ + e \rightleftarrows 1/2H_2$	0.000
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1,660	$Sn^{4+} + 4e \rightleftarrows Sn$	+0,007
$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti$	−1,630	$Bi^{3+} + 3e \rightleftarrows Bi$	+0,215
$Ti^{3+} + 3e \rightleftarrows Ti$	−1,210	$Sb^{3+} + 3e \rightleftarrows Sb$	+0,240
$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1,180	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	+0,337
$Cr^{2+} + 2e \rightleftarrows Cr$	−0,913	$Co^{3+} + 3e \rightleftarrows Co$	+0,418
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0,762	$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu$	+0,521
$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0,740	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	+0,799
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0,440	$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg$	+0,854
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	−0,402	$Pd^{2+} + 2e \rightleftarrows Pd$	+0,987
$Mn^{3+} + 3e \rightleftarrows Mn$	−0,283	$Ir^{3+} + 3e \rightleftarrows Ir$	+1,150
$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co$	−0,277	$Pt^{2+} + 2e \rightleftarrows Pt$	+1,190
$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	−0,250	$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au$	+1,500
$Mo^{3+} + 3e \rightleftarrows Mo$	−0,200	$Au^+ + e \rightleftarrows Au$	+1,690
$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	−0,136		

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



Окисленная форма *акцептор электронов* + $n e^-$ ⇌ Восстановленная форма *донор электронов*	φ°, В
Очень слабый окислитель	Сильный восстановитель
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−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
$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	+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
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons MnO_4^- + 4H_2O$	+1,52
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,84
Сильный окислитель	Очень слабый восстановитель

Усиление электроноакцепторной способности окисленной формы

Усиление электронодонорной способности восстановленной формы

Окислительно-восстановительный потенциал

- характеристика любой ОВ системы в водном растворе:

$$Ox + ne \leftrightarrow Red$$

- $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $E^0 = 1{,}51$ В
- $Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$ $E^0 = 1{,}36$ В
- $SO_4^{2-} + 4H_2O + 2e \leftrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$ $E^0 = -0{,}75$ В

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

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

Red-Ox-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

$E°(F_2/2F^-) = +2{,}87$ В – сильнейший окислитель

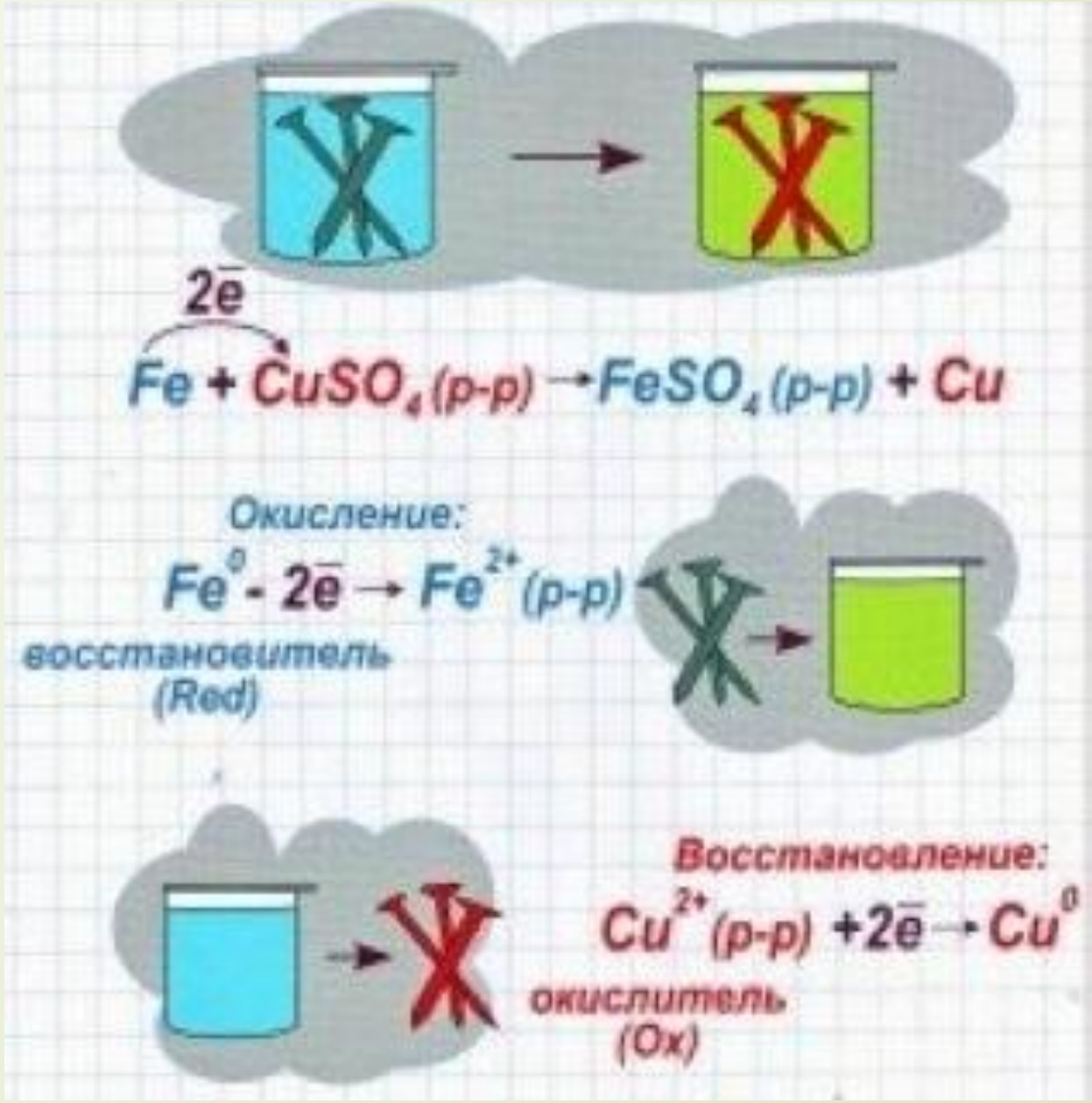
$E°(K^+/K) = -2{,}924$ В – сильнейший восстановитель

- 2) предсказать возможность самопроизвольного протекания ОВР

Алгоритм определения возможности протекания ОВР

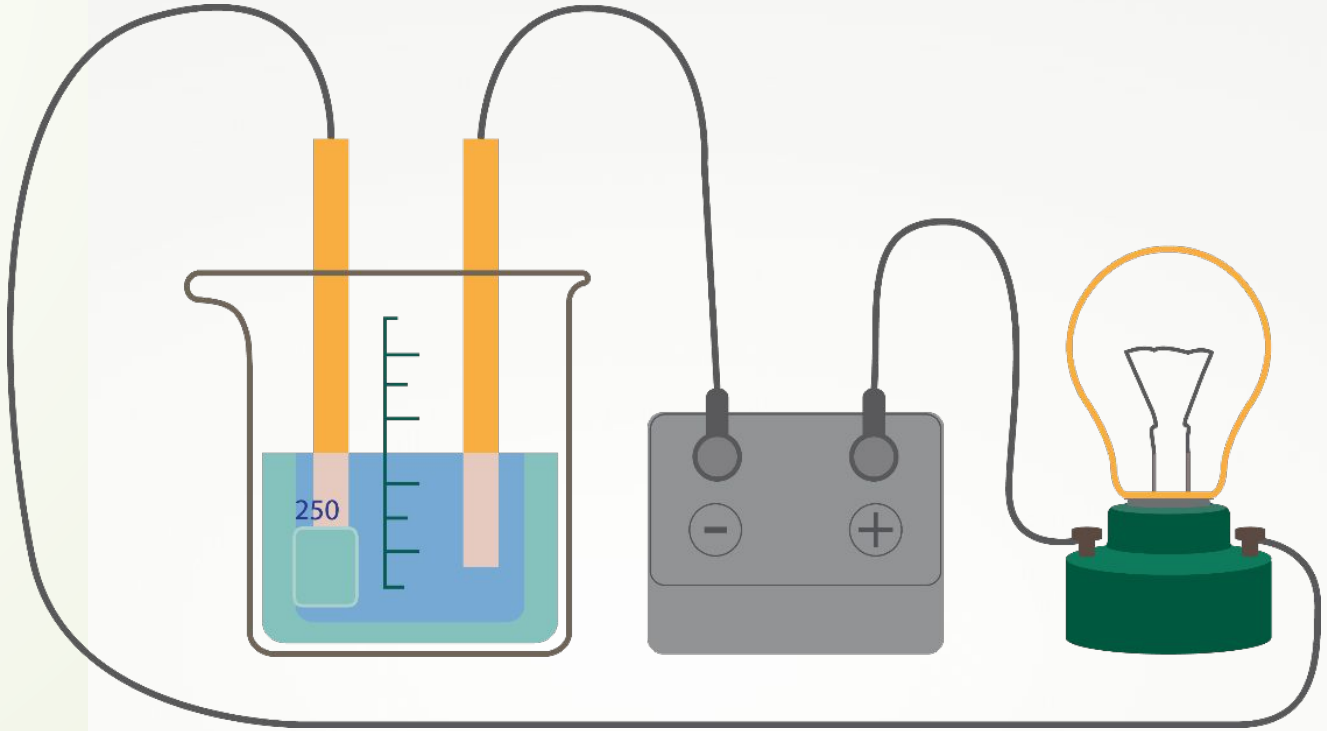
- По таблице потенциалов определить потенциал окислителя и восстановителя. Во всех справочниках потенциалы указаны для окислителей, поэтому для восстановителя величину потенциала берут с противоположным знаком.
- Найти алгебраическую сумму потенциалов окислителя и восстановителя.
- Если $\sum > 0$, то 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.



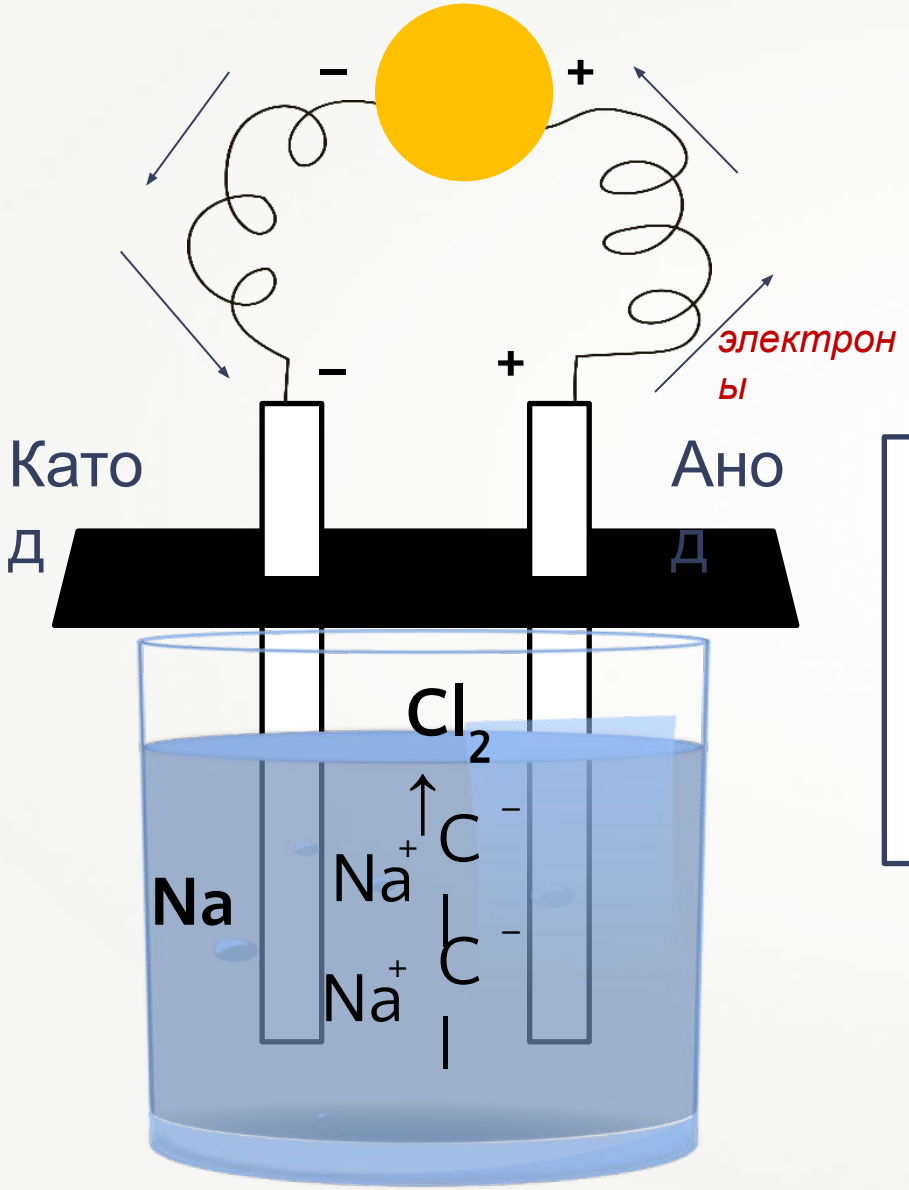
Возможна ли ОВР между веществами (при с.у) Допишите уравнения возможных реакций.

- 1) $Zn + HCl \rightarrow$
- 2) $Al + PbCl_2 \rightarrow$
- 3) $Cr + ZnBr_2 \rightarrow$
- 4) $Sn + Pb(NO_3)_2 \rightarrow$
- 5) $Hg + CuSO_4 \rightarrow$
- 6) $Ag + HCl \rightarrow$



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

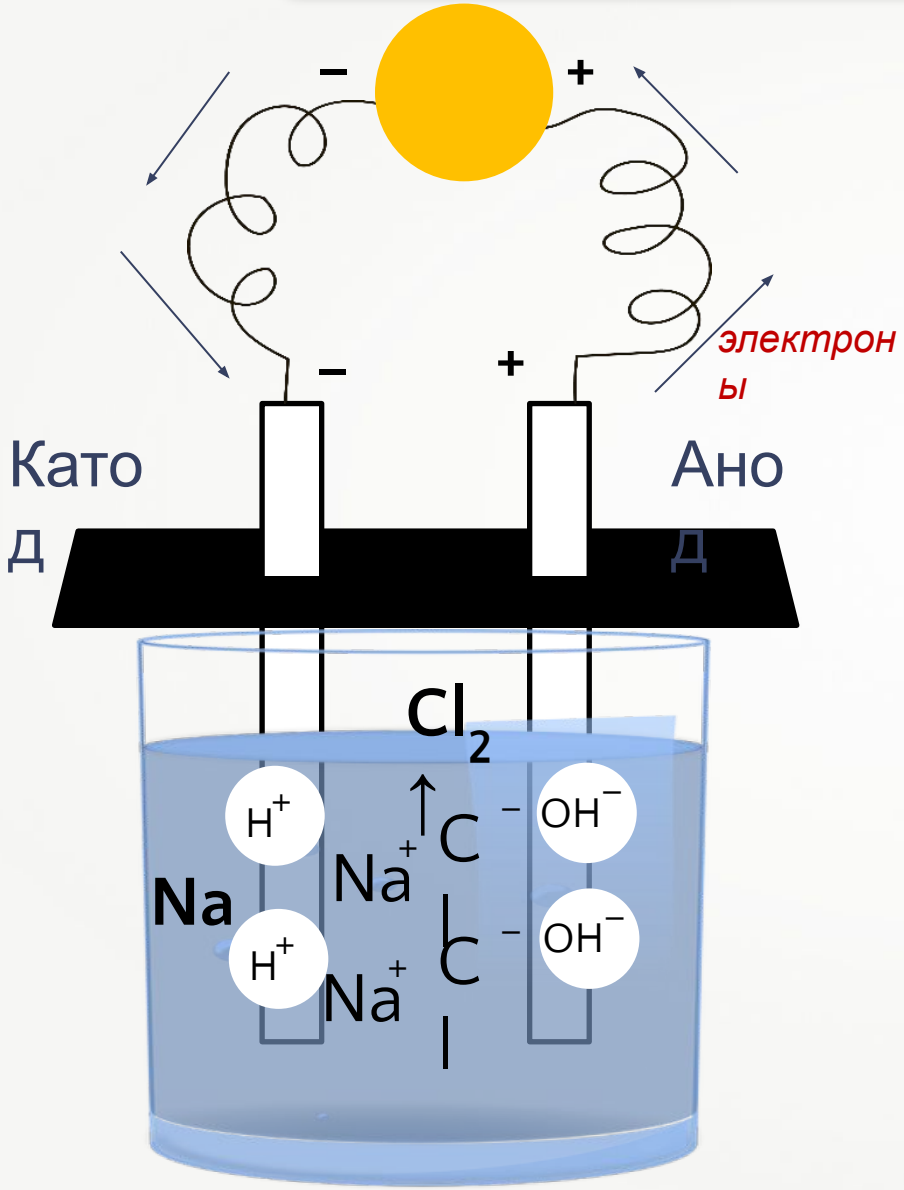
Электролиз расплава хлорида натрия



$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

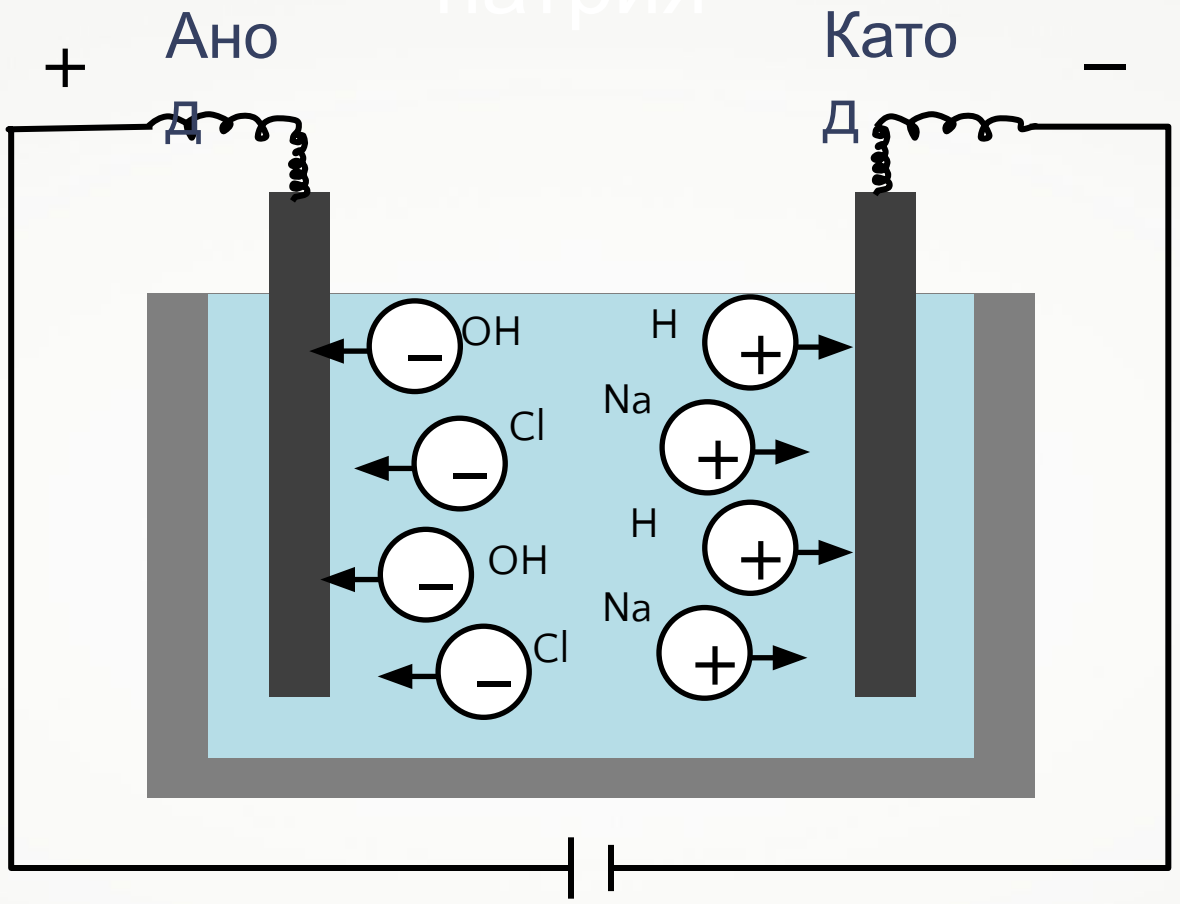
$$2NaCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na + Cl_2$$

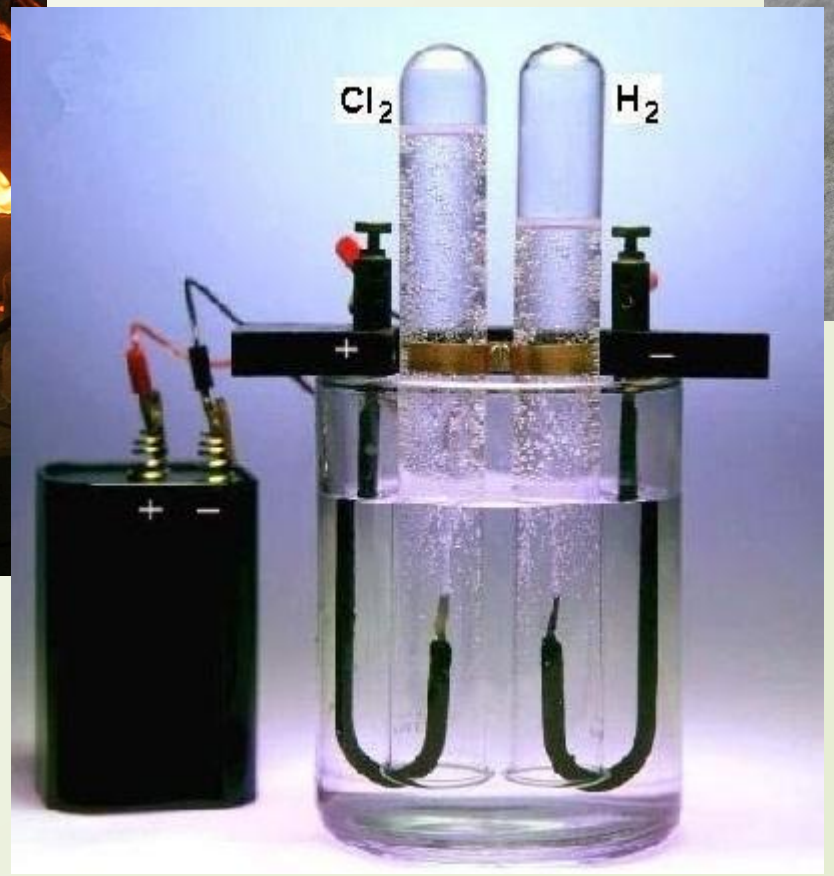
Диссоциация молекул воды при электролизе растворов



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Электролиз раствора хлорида натрия



$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

Применение электролиза