

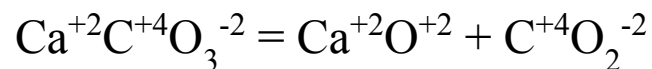
## Лекция №1 Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

**Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР)** называют реакции, протекающие **с изменением степеней окисления** участвующих в них элементов.

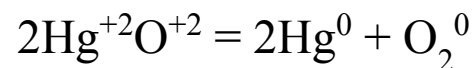
**Степень окисления (окислительное число, состояние окисления)** – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный согласно предположению, что молекула состоит только из ионов.

### Классификация реакций по изменению степени окисления элементов

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.



2. Реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ.

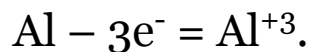


Для определения степени окисления атомов в химических соединениях руководствуются следующими правилами:

1. Кислороду в химических соединениях всегда приписывают степень окисления **-2** (исключение составляют *фторид кислорода*  $OF_2$ , где степень окисления кислорода **+2** и *пероксиды типа*  $H_2O_2$ , где кислород имеет степень окисления соответственно **+1** и **-1**).
2. Степень окисления водорода в соединениях считают равной **+1** (исключение: в гидридах, например, в  $Ca^{+2}H_2^{-1}$ ).
3. Металлы во всех соединениях имеют положительные значения степени окисления.
4. Степень окисления нейтральных молекул и атомов (например,  $H_2$ , C и др.) равна **нулю**, так же как и металлов в свободном состоянии.
5. Для элементов, входящих в состав сложных веществ, степень окисления находят алгебраическим путём. Молекула нейтральна, следовательно, сумма всех зарядов равна нулю. Например, в случае  $H^{+1}SO^{-2}$  составляем уравнение с одним неизвестным для определения степени окисления серы:  $2(+1) + x + 4(-2) = 0$ ,  $x - 6 = 0$ ,  $x = 6$ .

## Сущность окисления–восстановления

1) **Окислением** называют процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом повышается.



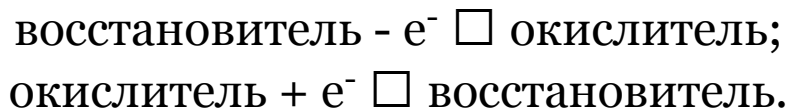
2) **Восстановлением** называют процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом понижается.



3) Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются **окислителями**.

4) Каждый из реагентов со своим продуктом образует **сопряженную окислительно-восстановительную пару**. **Окисление** всегда сопровождается **восстановлением** и, наоборот, **восстановление** всегда связано с **окислением**, что можно выразить уравнениями:



## Важнейшие восстановители и окислители

### Восстановители

Металлы, водород, уголь;  
 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и её соли;  
 $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ;  
 $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  
 $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NO}$ ;  
 $\text{H}_3\text{PO}_3$ ;  
 альдегиды, спирты, муравьиная  
 и щавелевая кислоты, глюкоза;  
 катод при электролизе.

### Окислители

Галогены;  
 $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ;  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;  
 $\text{HNO}_3$ ;  
 $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.),  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ;  
 $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ ;  
 ионы благородных металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  
 $\text{Pd}^{2+}$ ,  
 $\text{Au}^{3+}$  и др.);  
 $\text{FeCl}_3$ ;  
 гипохлориты, хлораты и перхлораты;  
 царская водка, смесь конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ ;  
 анод при электролизе.

# Методы составления уравнений ОВР

Применяют два метода составления уравнений ОВР:

а) *метод электронного баланса;*

б) *ионно-электронный метод (метод полуреакций).*

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций должен быть отражен «электронный» и «материальный» баланс.

**Электронный баланс:** число электронов, «отданных» восстановителем, должно быть равно числу электронов, «принятых» окислителем.

**Материальный баланс:** число атомов одного элемента в левой и правой части уравнения должно быть одинаковым.

Подбор коэффициентов ОВР **методом электронного баланса** проводится в несколько этапов:

1) записать схему реакции в молекулярной форме, например:



2) определить, атомы каких элементов изменяют степени окисления:

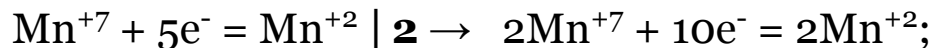
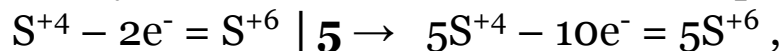


3) составить электронные уравнения процессов окисления и

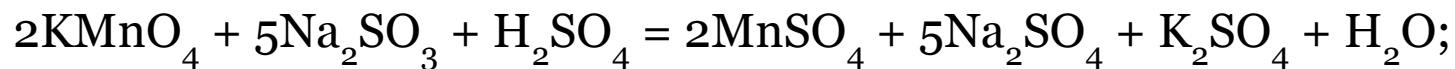
восстановления:  $\text{S}^{+4} - 2\text{e}^- = \text{S}^{+6}$  - окисление (восстановитель),

$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{+2}$  - восстановление (окислитель);

4) подобрать множители для окислителя и восстановителя согласно правилу; для этого определяется наименьшее общее кратное чисел 2 и 5, оно равно 10, поэтому множителями будут числа для восстановителя 5, для окислителя 2; затем умножить полученные электронные уравнения на наименьшие множители для установления баланса по электронам:



5) перенести из электронных уравнений в молекулярное уравнение реакции коэффициенты перед соответствующими элементами в уравнении реакции:



6) проверить выполнение закона сохранения массы веществ (число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым) и, если требуется, вводят новые или изменяют полученные коэффициенты:



## Ионно-электронный метод (метод полуреакций)

Метод применяют только при составлении уравнений ОВР, протекающих в *растворе*. При этом учитывают, что в водной среде в реакции могут участвовать ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Если реакция среды **кислая**.

Правило. На каждый недостающий атом кислорода добавляется одна молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$ , а в другую часть – два иона водорода  $2\text{H}^+$ .

Если реакция среды **щелочная**.

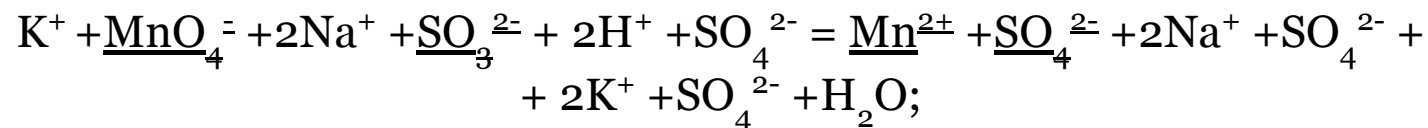
Правило. На каждый недостающий атом кислорода добавляются две гидроксильные группы  $2\text{OH}^-$ , а в другую часть одна молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$ .



1) Записать схему реакции (реакция среды кислая) в молекулярной форме:

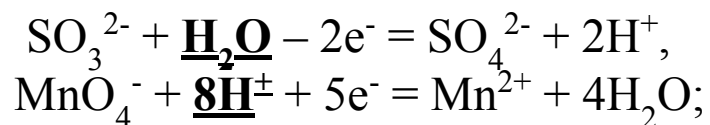


2) записать схему реакции в ионной форме и определить ионы и молекулы, которые изменяют степень окисления:

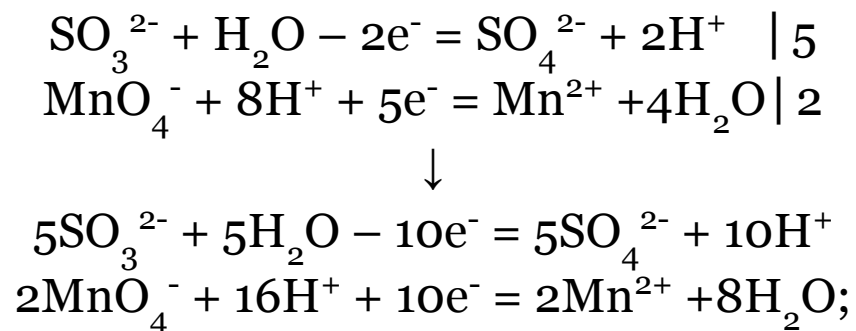


3) составить ионно-электронные уравнения с участием выделенных ионов и молекул, учитывая, что *количество атомов кислорода уравнивают, используя молекулы воды или ионы водорода.*

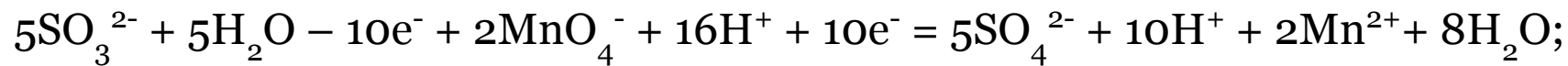
Для данной реакции:



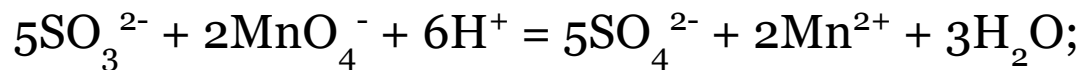
4) умножить полученные уравнения на наименьшие множители для баланса по электронам:



5) суммировать полученные электронно-ионные уравнения:



6) сократить подобные члены и получить ионно-молекулярное уравнение ОВР:



7) по полученному ионно-молекулярному уравнению составить молекулярное уравнение реакции:

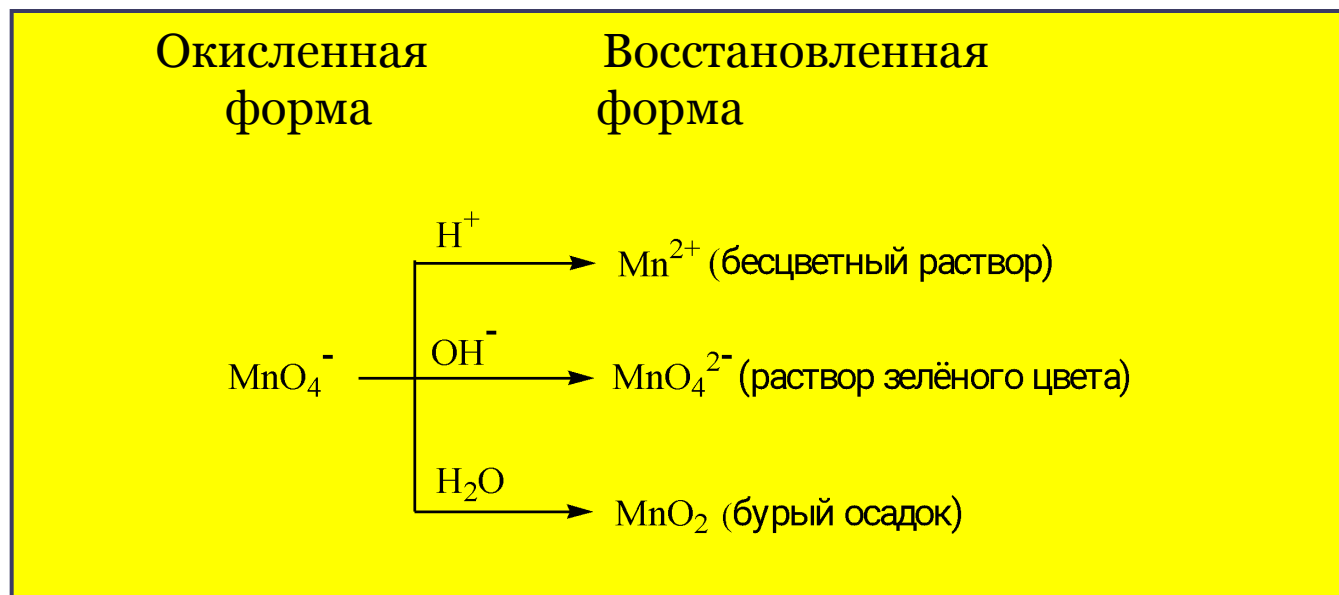


## Влияние среды на характер реакций

Реакции окисления – восстановления могут протекать в различных средах. В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами.

Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Например, ион  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ .

Схематически эти изменения можно представить так:

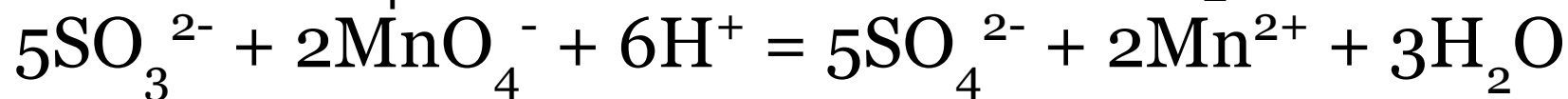
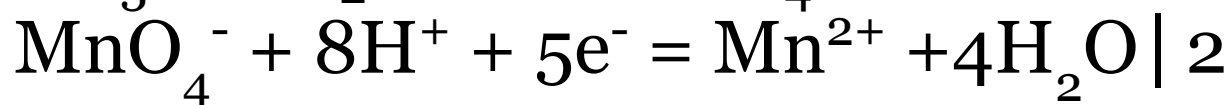
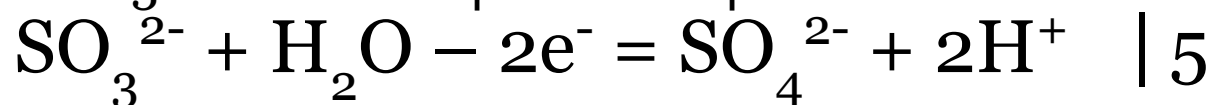
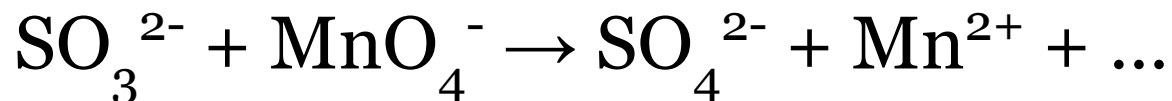


Обычно для создания в растворе кислой среды используют *серную кислоту*. Азотную и соляную кислоту применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы *гидроксидов калия или натрия*.

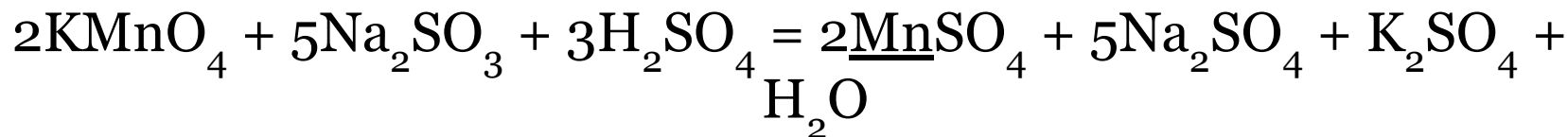
Опыты по влиянию среды легко провести, взяв в качестве восстановителя раствор сульфита натрия, а окислителя раствор перманганата калия.

Составим соответствующие уравнения методом полуреакций.

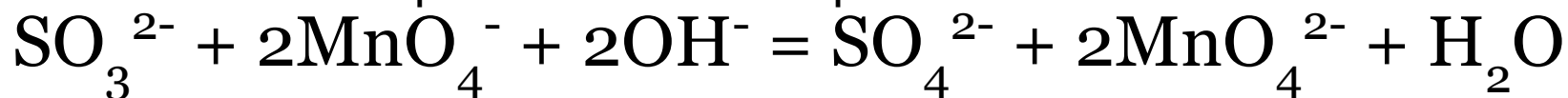
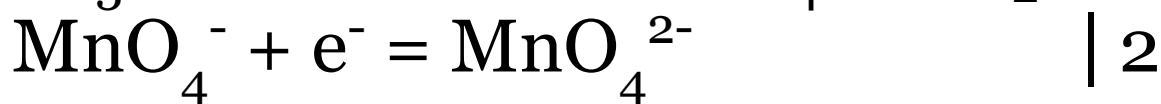
## В кислой среде:



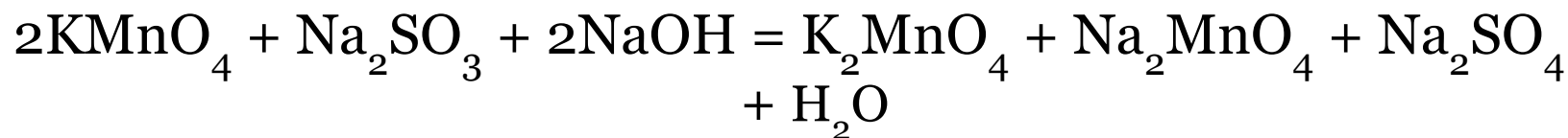
ИЛИ



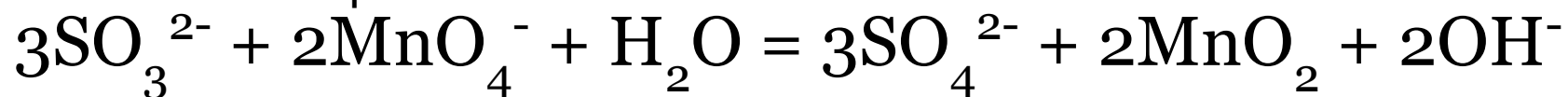
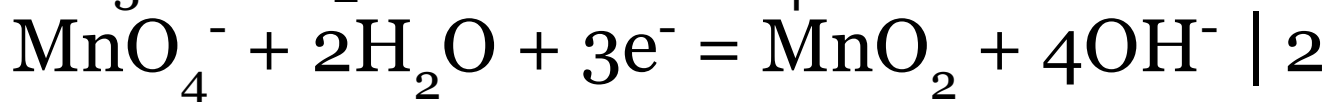
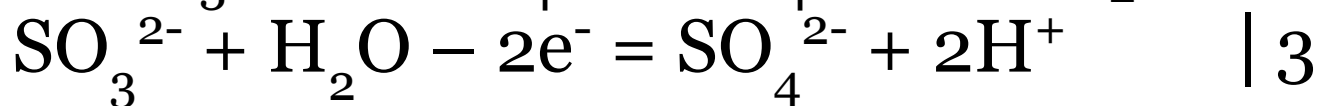
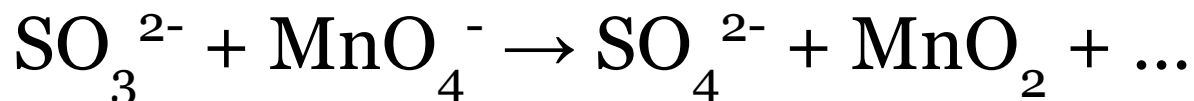
## В сильнощелочной среде:



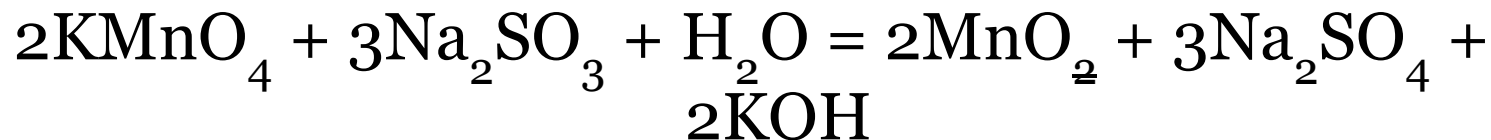
ИЛИ



## В нейтральной или слабощелочной среде:



или



Итак, в зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами.

Часто на протекание реакций оказывает влияние концентрация вещества и температура. Так, реакция взаимодействия хлора с водой на холоде и с разбавленным раствором щелочи протекает с образованием гипохлоритов и хлоридов:

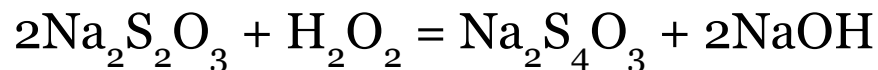




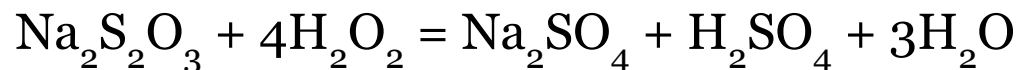
При нагревании до 100°C и с концентрированным раствором щелочи реакция протекает с образованием хлоратов и хлоридов:



Катализаторы также существенно влияют на характер протекания реакций. Реакция между тиосульфатом натрия и пероксидом водорода в присутствии катализатора ионов  $\Gamma^-$  протекает следующим образом:



В присутствии катализатора молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  та же реакция протекает иначе:



Таким образом, на направление и скорость окислительно-восстановительных реакций влияют *природа реагирующих веществ, характер среды, температура, концентрация, катализаторы* и некоторые другие факторы, нами не рассмотренные.

# Эквивалент окислителя и восстановителя

Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в отношениях их окислительно-восстановительных эквивалентов или кратных им величин.

**Эквивалентом окислителя** называется такое количество окислителя, которое отвечает одному присоединённому электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

**Эквивалентом восстановителя** называется такое количество восстановителя, которое отвечает одному отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

В соответствии с этим эквивалентная масса окислителя (восстановителя)  $m_{\text{э}}$  равна его мольной массе  $M$ , делённой на число электронов  $n$ , которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции:

$$M_{\text{э}} = M / n,$$

[г/моль].

Так,  $\text{KMnO}_4$  ( $M = 158$  г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному.

**В кислой среде** восстановление протекает по уравнению



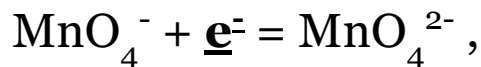
где  $n = 5$ , эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен  $1/5$  моль, а его эквивалентная масса  $M_{\text{э}} = 158/5 = 31,6$  г/моль.

**В нейтральной и слабощелочной средах** уравнение полуреакции восстановления имеет вид



где  $n = 3$ , эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен  $1/3$  моль, а эквивалентная масса  $M_{\text{э}} = 158/3 = 52,7$  г/моль.

При восстановлении  $\text{KMnO}_4$  в **сильнощелочной среде**

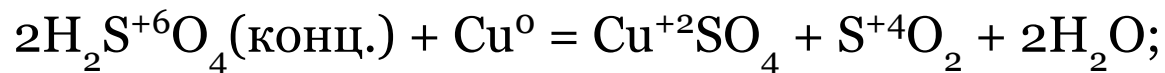


где  $n=1$ , эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен 1 моль, а эквивалентная масса  $M_{\text{э}} = 158/1 = 158$  г/моль.

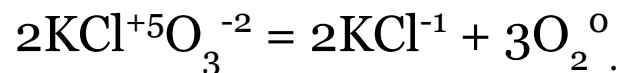
# Классификация окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции разделяют на три типа:

- 1) **межмолекулярные** – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:



- 2) **внутримолекулярные** – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле (атомы разных элементов):



- 3) **диспропорционирование (реакции самоокисления-самовосстановления, дисмутации)** – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента:



Свойства сопряженной окислительно-восстановительной пары характеризует **окислительно-восстановительный потенциал ( $\varphi_{\text{ок./вос.}}$ , В).**

**Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно**, если изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) отрицательно:  $\Delta G < 0$ . Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водной среде, изменение свободной энергии Гиббса связано со значениями окислительно-восстановительных потенциалов соотношением

$$\Delta G = -nF (\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}) < 0,$$

где  $n$  - число электронов,  $F$  - постоянная Фарадея [Кл/моль],  $\varphi_{\text{ок}}$  и  $\varphi_{\text{вос}}$  – окислительно-восстановительные потенциалы (В) системы окислителя и восстановителя соответственно.

Разность окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя называют **электродвижущей силой реакции (ЭДС)** и измеряют в вольтах (В). Таким образом, ОВР между данным окислителем и данным восстановителем протекает самопроизвольно в прямом направлении, если ЭДС положительна:

$$\text{ЭДС} = [\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}] > 0 \text{ или } \varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}.$$

## Вопросы по лекции

**В день лекции до 20:00 свои листочки с решениями загрузить в личный кабинет. Листы подписать (Фамилия И.О., группа).**

*Задание № 1.* Дайте определения: ОВР, окислитель, восстановление.

*Задание № 2.* Перечислите типы окислительно-восстановительных реакций.

*Задание № 3.* Уравняйте реакцию



методом полуреакций.