Лекция №1Окислительно-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 <u>без изменения степени окисления атомов</u>, входящих в состав реагирующих веществ.

$$Ca^{+2}C^{+4}O_3^{-2} = Ca^{+2}O^{+2} + C^{+4}O_2^{-2}$$

2. Реакции, идущие <u>с изменением степени окисления атомов</u> реагирующих веществ.

$$2Hg^{+2}O^{+2} = 2Hg^{0} + O_2^{0}$$

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 степеньоксисления 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 $H_2^{+1}SO_4^{-2}$ 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.

$$Al - 3e^- = Al^{+3}.$$

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

$$S + 2e^- = S^{-2}.$$

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:

восстановитель - e^- ☐ окислитель;

окислитель + e^- ☐ восстановитель.

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители

Металлы, водород, уголь;

H_2S, SO_2, H_2SO_3 и её соли;

HI, HBr, HCl;

$SnCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$;

HNO_2, NH_3, N_2H_4, NO;

H_3PO_3;

альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза;

катод при электролизе.

Окислители

Галогены;

$KMnO_4$, K_2MnO_4, MnO_2;

$K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4;

HNO_3;

O_2, O_3, H_2O_2;

H_2SO_4 (конц.), H_2SeO_4;

CuO, Ag_2O, PbO_2;

ионы благородных металлов (Ag^+, Pd^{2+}, Au^{3+} и др.);

$FeCl_3$;

гипохлориты, хлораты и перхлораты;

царская водка, смесь конц. HNO_3 и 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:

$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

2) определить, атомы каких элементов изменяют степени окисления:

$KMn^{+7}O_4 + Na_2S^{+4}O_3 + H_2SO_4 = Mn^{+2}SO_4 + Na_2S^{+6}O_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

3) составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления: $S^{+4} - 2e^- = S^{+6}$ - окисление (восстановитель),

$Mn^{+7} + 5e^- = Mn^{+2}$ – 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:

$S^{+4} - 2e^- = S^{+6} \mid \mathbf{5} \rightarrow 5S^{+4} - 10e^- = 5S^{+6}$,

$Mn^{+7} + 5e^- = Mn^{+2} \mid \mathbf{2} \rightarrow 2Mn^{+7} + 10e^- = 2Mn^{+2}$;

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

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

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:

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

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 H^+, OH^- и молекулы H_2O.

Если реакция среды **кислая**.

<u>Правило.</u> На каждый недостающий атом кислорода добавляется одна молекула воды H_2O, а в другую часть – два иона водорода $2H^+$.

Если реакция среды **щелочная**.

<u>Правило.</u> На каждый недостающий атом кислорода добавляются две гидроксильные группы $2OH^-$, а в другую часть одна молекула воды H_2O.

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

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + \underline{H_2SO_4} = MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O;$$

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

$$K^+ + \underline{MnO_4^-} + 2Na^+ + \underline{SO_3^{2-}} + 2H^+ + SO_4^{2-} = \underline{Mn^{2+}} + \underline{SO_4^{2-}} + 2Na^+ + SO_4^{2-} + \\ + 2K^+ + SO_4^{2-} + H_2O;$$

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:

$$SO_3^{2-} + \underline{\mathbf{H_2O}} - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+,$$
$$MnO_4^- + \underline{\mathbf{8H^+}} + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O;$$

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

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad | 5$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O | 2$$
$$\downarrow$$
$$5SO_3^{2-} + 5H_2O - 10e^- = 5SO_4^{2-} + 10H^+$$
$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- = 2Mn^{2+} + 8H_2O;$$

5) суммировать полученные электронно-ионные уравнения:

$$5SO_3^{2-} + 5H_2O - 10e^- + 2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- = 5SO_4^{2-} + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O;$$

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

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O;$$

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

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

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 MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+}, в щелочной – до MnO_4^{2-}, а в нейтральной – до 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:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+} + \ldots$$

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad | 5$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O | 2$$

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

или

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2\underline{Mn}SO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

В сильнощелочной среде:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + MnO_4^{2-} + \ldots$$

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O \mid 1$$

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-} \mid 2$$

$$SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2OH^- = SO_4^{2-} + 2MnO_4^{2-} + H_2O$$

или

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2NaOH = K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

В нейтральной или слабощелочной среде:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + MnO_2 + \ldots$$

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad | 3$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^- \quad | 2$$

$$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + H_2O = 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + 2OH^-$$

или

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

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:

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

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

$$3Cl_2 + 6NaOH = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

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

$$2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_3 + 2NaOH$$

В присутствии катализатора молибденовой кислоты H_2MoO_4 та же реакция протекает иначе:

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

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 <u>эквивалентная масса окислителя (восстановителя)</u> $m_э$ равна его мольной массе M, делённой на число электронов n, которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции:

$$\boxed{M_э = M / n,} \qquad [г/моль].$$

Так, $KMnO_4$ (M = 158 г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному.

В **кислой среде** восстановление протекает по уравнению

$$MnO_4^- + 8H^+ + \underline{5e^-} = Mn^{2+} + 4H_2O,$$

где n = **5**, эквивалент $KMnO_4$ равен 1/5 моль, а его эквивалентная масса $M_Э$ = 158/5 = 31,6 г/моль.

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

$$MnO_4^- + 2H_2O + \underline{3e^-} = MnO_2 + 4OH^-,$$

где n = **3**, эквивалент $KMnO_4$ равен 1/3 моль, а эквивалентная масса $M_Э$ = 158/3 = 52,7 г/моль.

При восстановлении $KMnO_4$ в **сильнощелочной среде**

$$MnO_4^- + \underline{e^-} = MnO_4^{2-},$$

где n=**1**, эквивалент $KMnO_4$ равен 1 моль, а эквивалентная масса $M_Э$ = 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:

$$2H_2S^{+6}O_4(\text{конц.}) + Cu^0 = Cu^{+2}SO_4 + S^{+4}O_2 + 2H_2O;$$

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

$$2KCl^{+5}O_3^{-2} = 2KCl^{-1} + 3O_2^0.$$

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

$$Cl_2^0 + H_2O = HCl^{+1}O + HCl^{-1}.$$

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

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

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

где **n** - число электронов, **F** - постоянная Фарадея [Кл/моль], $\varphi_{ок}$ и $\varphi_{вос}$ – 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:

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

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

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

методом полуреакций.