

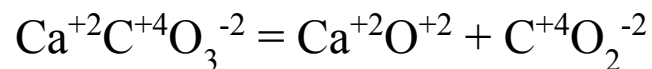
Лекция №1 Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

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

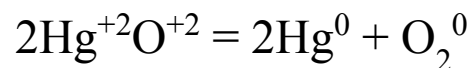
Степень окисления (окислительное число, состояние окисления) – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный согласно предположению, что молекула состоит только из ионов.

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:

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 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
 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 ;
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 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:



2) определить, атомы каких элементов изменяют степени окисления:

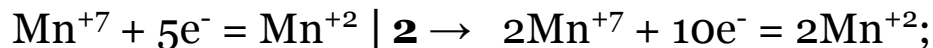
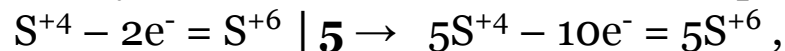


3) составить электронные уравнения процессов окисления и

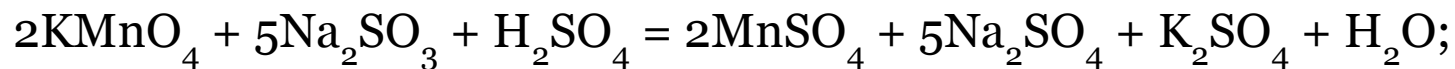
восстановления: $\text{S}^{+4} - 2\text{e}^- = \text{S}^{+6}$ - окисление (восстановитель),

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

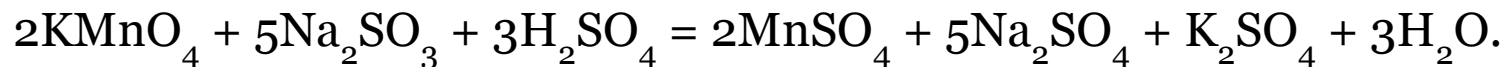
4) подобрать множители для окислителя и восстановителя согласно правилу; для этого определяется наименьшее общее кратное чисел 2 и 5, оно равно 10, поэтому множителями будут числа для восстановителя 5, для окислителя 2; затем умножить полученные электронные уравнения на наименьшие множители для установления 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 H^+ , OH^- и молекулы H_2O .

Если реакция среды **кислая**.

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

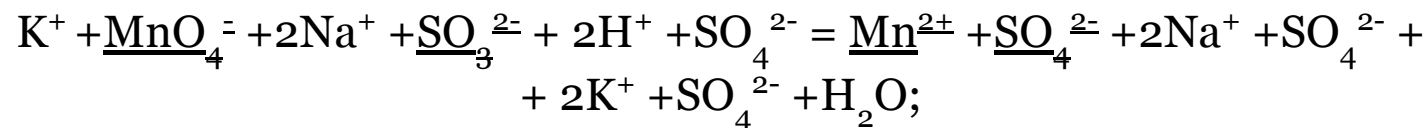
Если реакция среды **щелочная**.

Правило. 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:

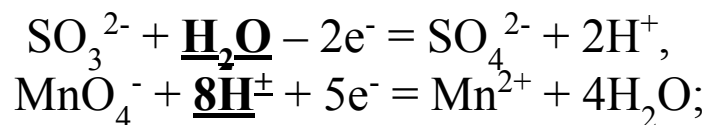


2) записать схему реакции в ионной форме и определить ионы и молекулы, которые изменяют степень окисления:

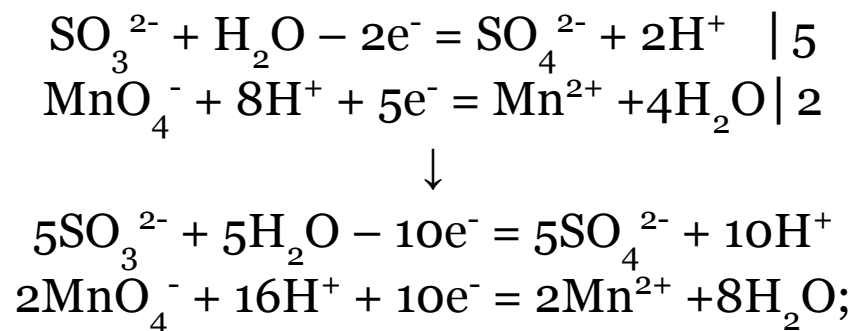


3) составить ионно-электронные уравнения с участием выделенных ионов и молекул, учитывая, что *количество атомов кислорода уравнивают, используя молекулы воды или ионы водорода.*

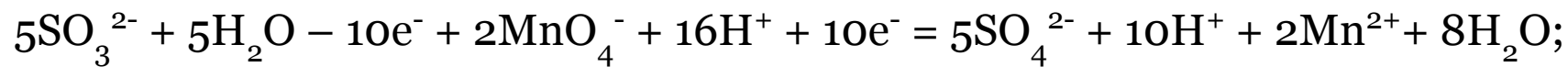
Для данной реакции:



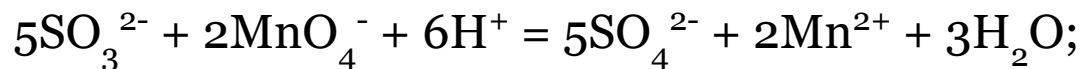
4) умножить полученные уравнения на наименьшие множители для баланса по электронам:



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 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:

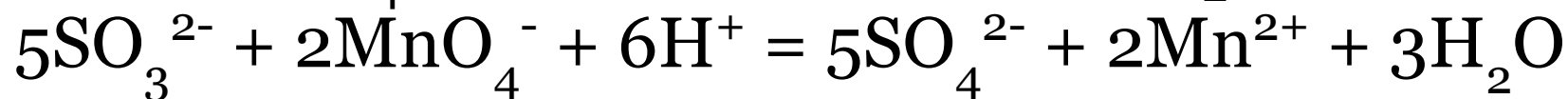
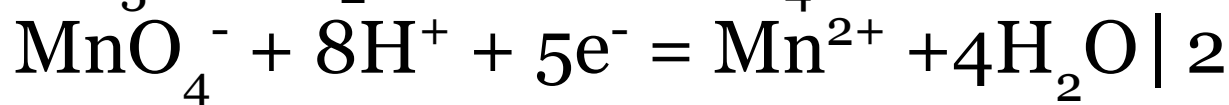
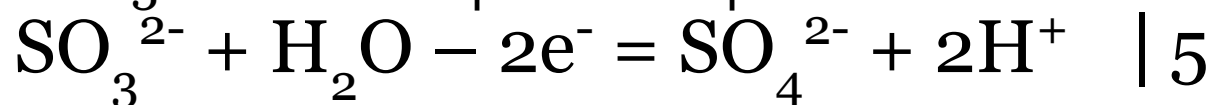
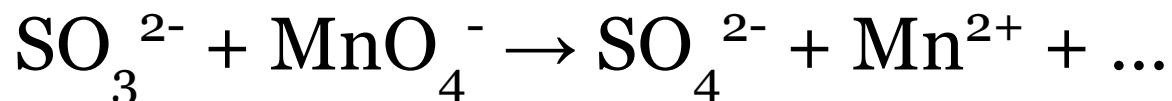


Обычно для создания в растворе кислой среды используют *серную кислоту*. Азотную и соляную кислоту применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы *гидроксидов калия или натрия*.

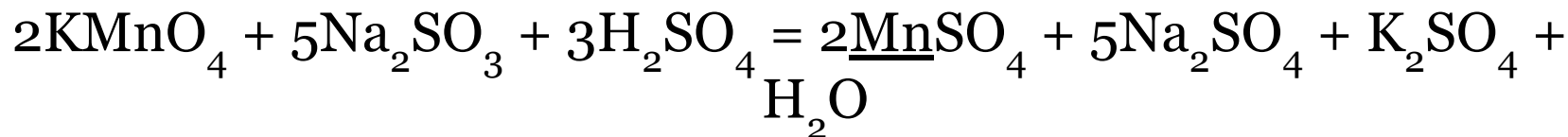
Опыты по влиянию среды легко провести, взяв в качестве восстановителя раствор сульфита натрия, а окислителя раствор перманганата калия.

Составим соответствующие уравнения методом полуреакций.

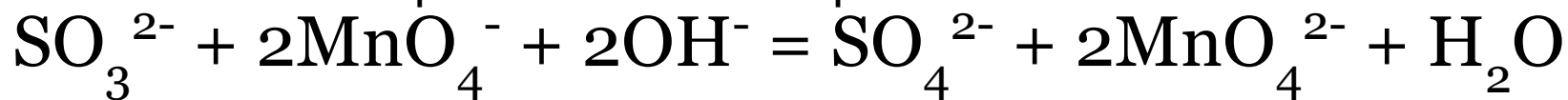
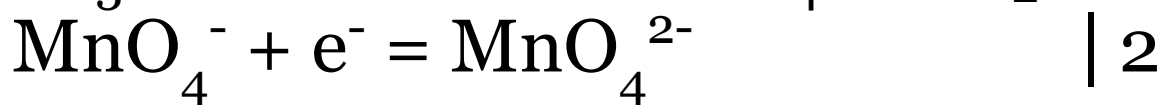
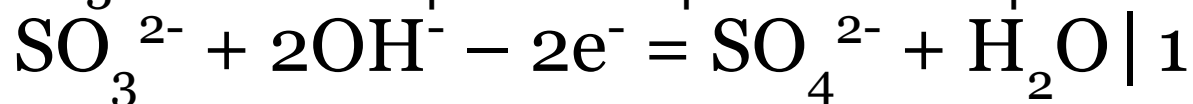
В кислой среде:



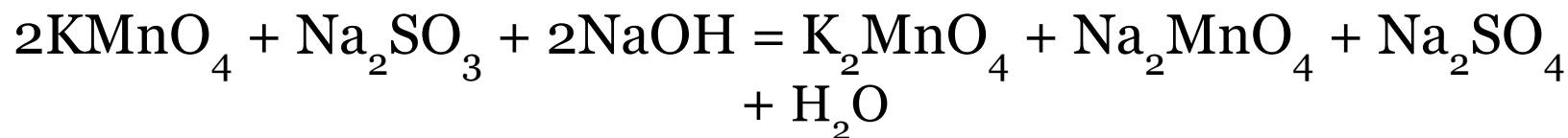
ИЛИ



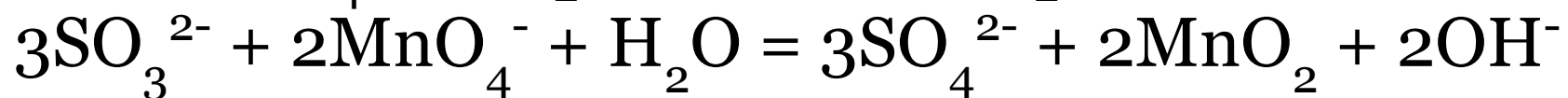
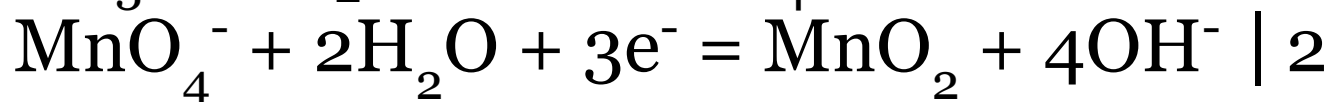
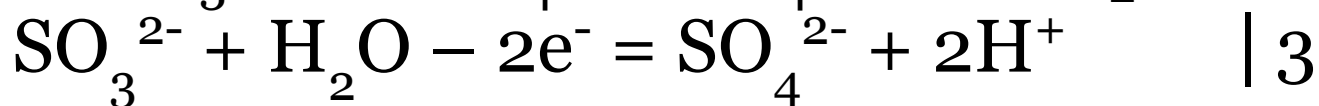
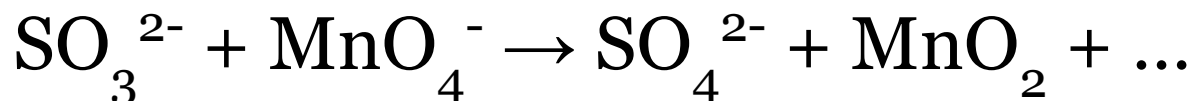
В сильнощелочной среде:



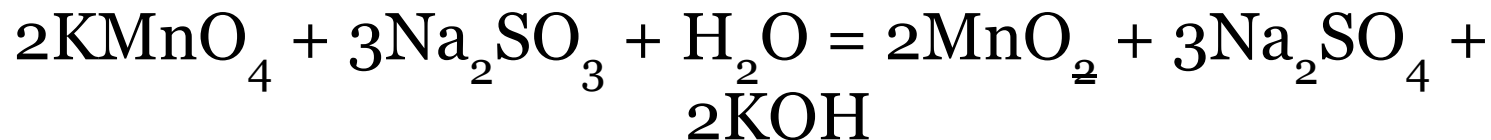
ИЛИ



В нейтральной или слабощелочной среде:



или



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

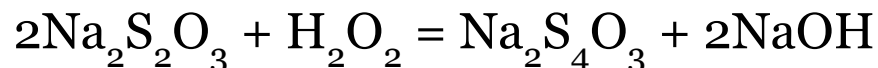
Часто на протекание реакций оказывает влияние концентрация вещества и температура. Так, реакция взаимодействия хлора с водой на холоде и с разбавленным раствором щелочи протекает с образованием гипохлоритов и хлоридов:



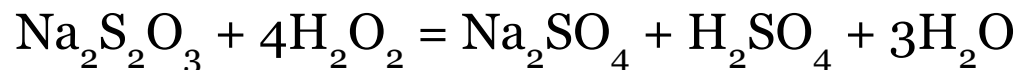
При нагревании до 100°C и с концентрированным раствором щелочи реакция протекает с образованием хлоратов и хлоридов:



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



В присутствии катализатора молибденовой кислоты H_2MoO_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:

$$M_{\text{э}} = M / n, \quad [\text{г/моль}].$$

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

В кислой среде восстановление протекает по уравнению



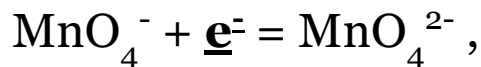
где $n = 5$, эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ моль, а его эквивалентная масса $M_{\text{э}} = 158/5 = 31,6$ г/моль.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид



где $n = 3$, эквивалент KMnO_4 равен $1/3$ моль, а эквивалентная масса $M_{\text{э}} = 158/3 = 52,7$ г/моль.

При восстановлении KMnO_4 в **сильнощелочной среде**

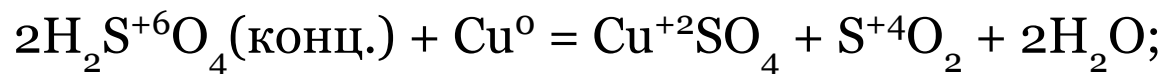


где $n=1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 моль, а эквивалентная масса $M_{\text{э}} = 158/1 = 158$ г/моль.

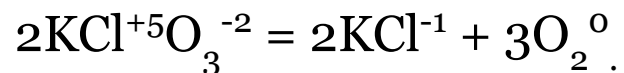
Классификация окислительно-восстановительных реакций

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 (ΔG) 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.