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

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

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

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

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

- 1. <u>Кислороду</u> в химических соединениях всегда приписывают степень окисления $-\mathbf{2}$ (исключение составляют *фторид кислорода OF*₂, где степеньоксисления кислорода $+\mathbf{2}$ и пероксиды типа H_2O_2 , где кислород имеет степень окисления соответственно $+\mathbf{1}$ и $-\mathbf{1}$.
- 2. Степень окисления <u>водорода</u> 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, $\rm H_2$, 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 $H_2^{+1}SO_2^{-2}$ 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 <u>отдачи</u> электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом повышается.

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

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

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

3) Атомы, молекулы или ионы, <u>отдающие электроны,</u> называются **восстановителями**.

Атомы, молекулы или ионы, <u>присоединяющие электроны</u>, 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 - $e^- \square$ окислитель; окислитель + $e^- \square$ восстановитель.

Важнейшие восстановители и окислители

Галогены;

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.

<u>Окислители</u>

KMnO₄, K₂MnO₄, MnO₂; K₂Cr₂O₇, K₂CrO₄; HNO₃; $O_{2}, O_{3}, H_{2}O_{2};$ H_2SO_4 (конц.), H_2SeO_4 ; CuO, Ag₂O, PbO₂; ионы благородных металлов (Ад+, Pd^{2+} , Au³⁺ и др.); FeCl₂; 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: $\mathrm{KMn^{+7}O_4^{}} + \mathrm{Na_2S^{+4}O_3^{}} + \mathrm{H_2SO_4^{}} = \mathrm{Mn^{+2}SO_4^{}} + \mathrm{Na_2S^{+6}O_4^{}} + \mathrm{K_2SO_4^{}} + \mathrm{H_2O};$
- 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 ε растворе. При этом учитывают, что в водной среде в реакции могут участвовать ионы H^+ , OH^- и молекулы $H_{\circ}O$.

Если реакция среды кислая.

<u>Правило.</u> На каждый недостающий атом кислорода добавляется одна молекула воды H₂O, 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:

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

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

$$K^{+} + \underline{MnO_{4}}^{-} + 2Na^{+} + \underline{SO_{3}}^{2-} + 2H^{+} + SO_{4}^{2-} = \underline{Mn^{2+}} + \underline{SO_{4}}^{2-} + 2Na^{+} + SO_{4}^{2-} + 2K^{+} + SO_{4}^{2-} + H_{2}O;$$

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:

$$SO_3^{2-} + \underline{\mathbf{H_2O}} - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+,$$

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

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

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ | 5$$
 $MnO_4^{-} + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O | 2$

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

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 OBP:

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

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

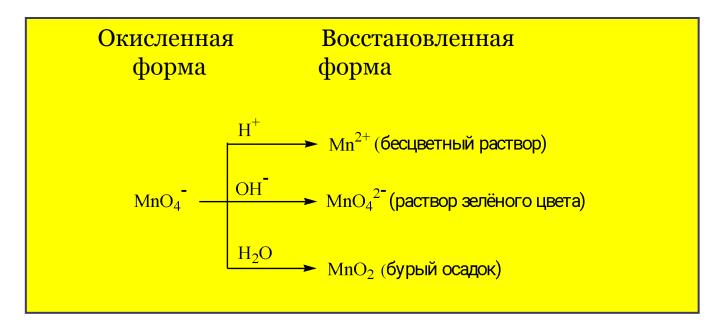
$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O_4$$

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 ${\rm MnO_4}^{\ \ }$ в кислой среде восстанавливается до ${\rm MnO_4}^{\ \ 2^-}$, а в нейтральной – до ${\rm MnO_2}^{\ \ 2^-}$,

Схематически эти изменения можно представить так:



Обычно для создания в растворе <u>кислой среды</u> используют *серную кислоту*. Азотную и соляную кислоту применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания <u>щелочной среды</u> 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:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+} + ...$$
 $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ \mid 5$
 $MnO_4^{-} + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \mid 2$
 $5SO_3^{2-} + 2MnO_4^{-} + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$
или
 $2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

В сильнощелочной среде:

$$SO_{3}^{2-} + MnO_{4}^{-} \rightarrow SO_{4}^{2-} + MnO_{4}^{2-} + ...$$
 $SO_{3}^{2-} + 2OH^{-} - 2e^{-} = SO_{4}^{2-} + H_{2}O \mid 1$
 $MnO_{4}^{-} + e^{-} = MnO_{4}^{-2-} \mid 2$
 $SO_{3}^{2-} + 2MnO_{4}^{-} + 2OH^{-} = SO_{4}^{-2-} + 2MnO_{4}^{-2-} + H_{2}O$
или
 $2KMnO_{4} + Na_{2}SO_{3} + 2NaOH = K_{2}MnO_{4} + Na_{2}MnO_{4} + Na_{2}SO_{4} + H_{2}O$

В нейтральной или слабощелочной среде:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + MnO_2^{-} + ...$$
 $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{-2-} + 2H^+$ | 3
 $MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e^- = MnO_2^{-} + 4OH^-$ | 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 <u>среды</u> 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°C 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 Г протекает следующим образом:

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

В присутствии катализатора молибденовой кислоты ${\rm H_2MoO_4}$ 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 окислительновосстановительной реакции.

Эквивалентом восстановителя называется такое количество восстановителя, которое отвечает одному отданному электрону в данной окислительновосстановительной реакции.

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

$$M_{\mathfrak{Z}} = M/n,$$
 [г/моль].

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

В кислой среде восстановление протекает по уравнению

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

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

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

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^2 = MnO_2 + 4OH^-$$
,

где n=3, эквивалент КМпО $_4$ равен 1/3 моль, а эквивалентная масса $M_3=158/3=52$,7 г/моль.

При восстановлении KMnO₄ в **сильнощелочной среде**

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

где n=1, эквивалент КМпО $_4$ равен 1 моль, а эквивалентная масса $M_{_{\mathfrak{I}}}=158/1=158$ г/моль.

Классификация окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции разделяют на тритипа:

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

$$2H_2S^{+6}O_4$$
(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 самоокислениясамовосстановления, 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 (фокувос, В).

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

$$\Delta G = -nF (\phi_{oK} - \phi_{Boc}) < o,$$

где ${\bf n}$ - число электронов, ${\bf F}$ - постоянная Фарадея [Кл/моль], ${\bf \phi}_{\bf o \kappa}$ и ${\bf \phi}_{\bf b o c}$ - 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 =
$$[\phi_{ok} - \phi_{boc}] > o$$
 или $\phi_{ok} > \phi_{boc}$.

Вопросы по лекции

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

3a∂ание № 1. Дайте определения: OBP, окислитель, восстановление.

3a∂ание № 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.