

**ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И.Носова»**

**Окислительно-восстановительные
реакции**

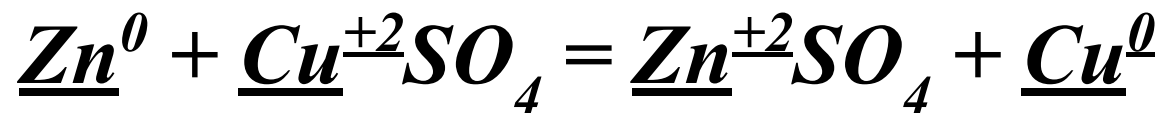
Магнитогорск, 2020

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов реагирующих веществ в результате перехода электронов от одних атомов к другим.

Любая окислительно-восстановительная реакция включает в себя процессы окисления и восстановления.

1. Основные понятия ОВР

Рассмотрим на примере следующей реакции:



Окисление – это процесс отдачи электронов веществом (повышение с.о. элемента).

Вещество, отдающее свои электроны в процессе реакции, называется **восстановителем**.

1. Основные понятия ОВР



Восстановление – это процесс присоединения электронов веществом (понижение с.о. элемента).

Вещество, принимающее электроны в процессе реакции, называется *окислителем*.

Два вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в разных с.о., составляют *окислительно-восстановительную пару (ОВ - пару)*.

1. Основные понятия ОВР

Вещество, содержащее атомы элементов в более низкой с.о., называется *восстановленной формой (ВФ)*, а в более высокой с.о. – *окисленной формой (ОФ)*.

Рассмотрим первую *ОВ-пару* ($\underline{\text{Zn}}^0$ и $\underline{\text{Zn}}^{+2}\text{SO}_4$). В более низкой с.о. находится Zn^0 , следовательно, это *ВФ*, а в более высокой с.о. Zn^{+2} , следовательно, это *ОФ*.

Рассмотрим вторую *ОВ – пару* ($\underline{\text{Cu}}^{+2}\text{SO}_4$ и $\underline{\text{Cu}}^0$): *ОФ* - Cu^{+2} и *ВФ* – Cu^0 .

1. Основные понятия ОВР

В ОВР участвуют две ОВ - пары: ВФ одной пары отдает электроны и переходит в ОФ, а ОФ второй пары принимает электроны и переходит в ВФ.

$$\begin{array}{r} \text{ВФ}_1 - n e = \text{ОФ}_1 \\ + \text{ОФ}_2 + n e = \text{ВФ}_2 \\ \hline \text{ВФ}_1 + \text{ОФ}_2 = \text{ОФ}_1 + \text{ВФ}_2 \end{array}$$

В любой ОВР соблюдается *условие электронного баланса*:

число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Окислители и восстановители

Важнейшими окислителями являются:

- неметаллы – O_2 , O_3 , Cl_2 , Br_2 , S .
- соединения, содержащие атомы элементов в высшей с.о. – $K\overline{Mn}^{+7}O_4$, $K_2\overline{Cr}_2^{+6}O_7$, $Na\overline{Bi}^{+5}O_3$, $\overline{Pb}^{+4}O_2$, $H\overline{N}^{+5}O_3$, $H\overline{Cl}^{+7}O_4$, $H_2\overline{S}^{+6}O_4$.
- положительно заряженные ионы металлов (высшая с. о.) – Sn^{+4} , Fe^{+3} , Au^{+3} , Cu^{+2} и другие.
- соединения, содержащие атомы элементов в промежуточной с.о. – $K\overline{Cl}^{+5}O_3$, $H_2\overline{O}_2^{-1}$ (могут быть и восстановителями).

Важнейшими восстановителями являются:

- нейтральные атомы металлов – К, Са, Ва, Zn, Fe, Mg, Al.
- неметаллы – H₂, С (уголь).
- соединения, содержащие атомы элементов в низшей с.о. – H₂S⁻², HCl⁻¹, HBr⁻¹, HI⁻¹, NaBr⁻¹, KI⁻¹, N⁺³H₃.
- положительно заряженные ионы металлов (низшая с.о.) – Sn⁺², Fe⁺², Cu⁺¹, Cr⁺³.
- соединения, содержащие атомы элементов в промежуточной с.о. – C⁺²O, KN⁺³O₂, Na₂S⁺⁴O₃ (могут быть и окислителями).

2. Окислители и восстановители

Таким образом, элемент в высшей с.о. проявляет только окислительные свойства, элемент в низшей с.о. - только восстановительные свойства, а в промежуточной с.о. элемент проявляет **окислительно-восстановительную двойственность**, т.е. может быть окислителем и восстановителем.



Составление уравнений ОВР

1. Определить элементы, которые способны изменять свою с.о. Написать с.о. над элементами.

2. Среди исходных веществ определить среду: для создания кислой среды применяют H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ; для щелочной среды - NaOH , KOH ; для нейтральной среды - H_2O .

3. Определить новые с.о. атомов, пользуясь таблицами характерных с.о.

3. Составление уравнений ОВР

11

Характерные степени окисления атомов элементов
главных подгрупп

Степень окисления	Номер группы						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Положи- тельная	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
				+2	+3	+4	+5
							+3
							+1
Отрица- тельная				-4	-3	-2	-1

3. Составление уравнений ОВР

Характерные степени окисления атомов элементов побочных подгрупп

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cu	Zn } Cd } +2	Sc } Y } +3 La }	Ti	V	Cr	Mn	Fe
<u>+2</u>			<u>+4</u>	<u>+5</u>	+6	+7	+6
+1	Hg		+3	+4	<u>+3</u>	+6	<u>+3</u>
Ag	+2		+2	+3	+2	<u>+4</u>	<u>+2</u>
+1	+1		Zr } Hf } +4	+2		+2	Co } Ni } +3
Au				Nb } Ta } +5			<u>2</u>
<u>+3</u>				+3			
+1							

Примечание: подчеркнуты наиболее устойчивые степени окисления.

3. Составление уравнений ОВР

13

а) с.о. водорода в соединениях обычно равна +1 ($H_2^{+1}O^{-2}$), кроме соединений с металлами – гидридов ($Na^{+1}H^{-1}$).

С.о. кислорода во всех соединениях равна –2 ($Al_2^{+3}O_3^{-2}$), кроме пероксидов ($H_2^{+1}O_2^{-1}$).

б) увеличение или уменьшение с.о. происходит до наиболее устойчивой.

в) атомы, находящиеся в отрицательной с.о. повышают ее до нулевой ($S^{-2} - 2e = S^0$, $2 Cl^{-1} - 2e = Cl_2^0$). Исключение: атомы галогенов в щелочной среде, они повышают свою с.о. до положительной +1, +3, +5 ($I^{-1} - 6e = I^{+5}$).

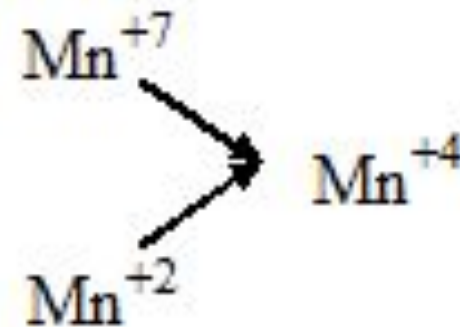
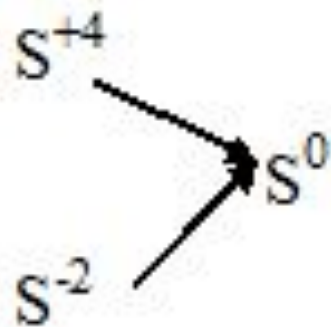
3. Составление уравнений ОВР

г) атомы Mn, находящиеся в максимальной с.о. +7, изменяют ее по разному в зависимости от среды



3. Составление уравнений ОВР

д) если в реакции изменяют с.о. атомы одного и того же элемента, находящегося в разных с.о., то в ходе реакции они перейдут в одинаковую (промежуточную) с.о.



3. Составление уравнений ОВР

16

е) при выводе продуктов соединений хрома следует помнить, что в щелочной среде устойчивы хроматы, а в кислой – дихроматы.

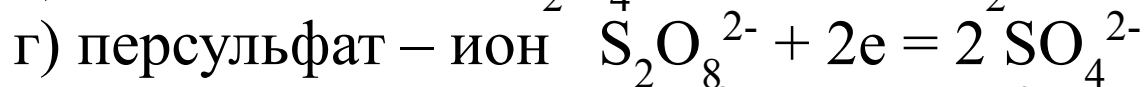
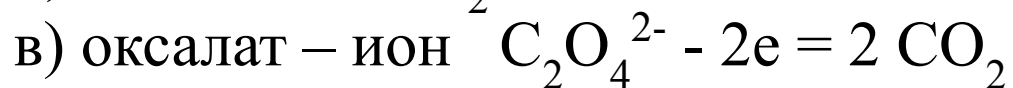
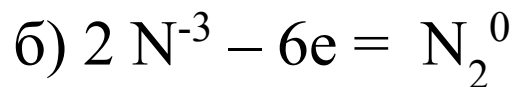


ж) если в реакции металлы находятся в промежуточных с.о., то более активный металл (смотрим по ряду напряжений) будет восстановителем, а менее активный металл – окислителем.

3. Составление уравнений ОВР

4. Составить электронные уравнения с учетом внутримолекулярных индексов

а) атомы хрома из $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ изменяют с.о. с +3 до +6 и электронное уравнение надо писать для двух атомов хрома



(с сильным окислителем).

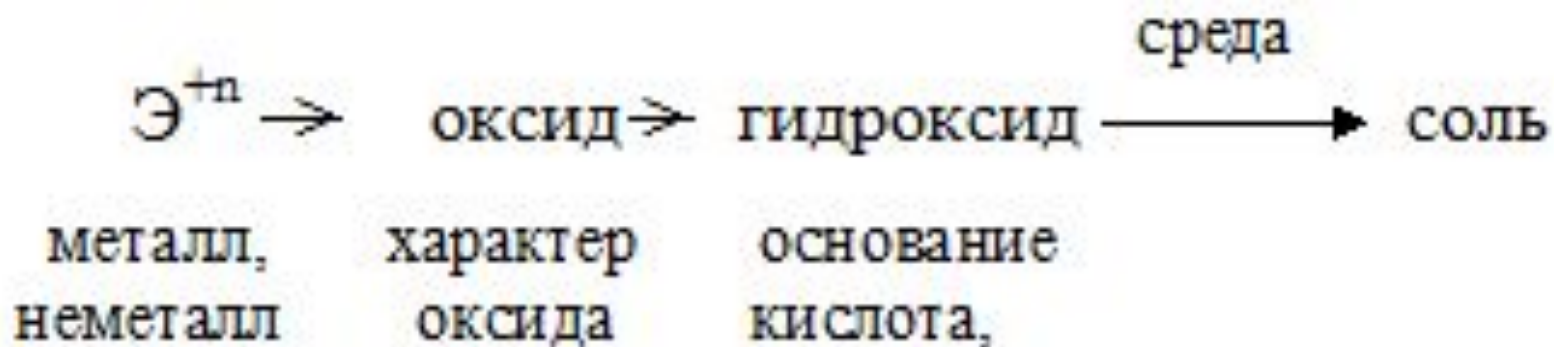
3. Составление уравнений ОВР

18

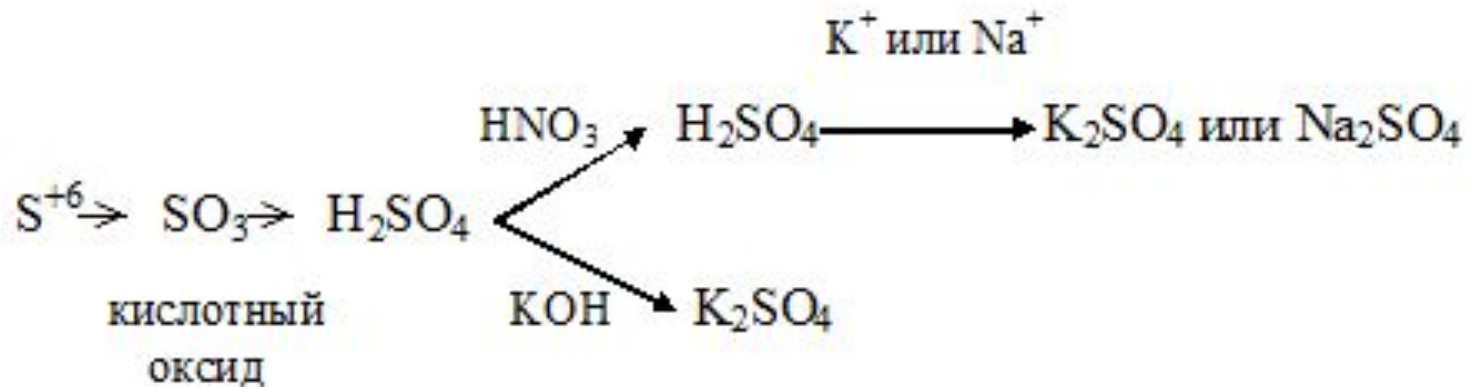
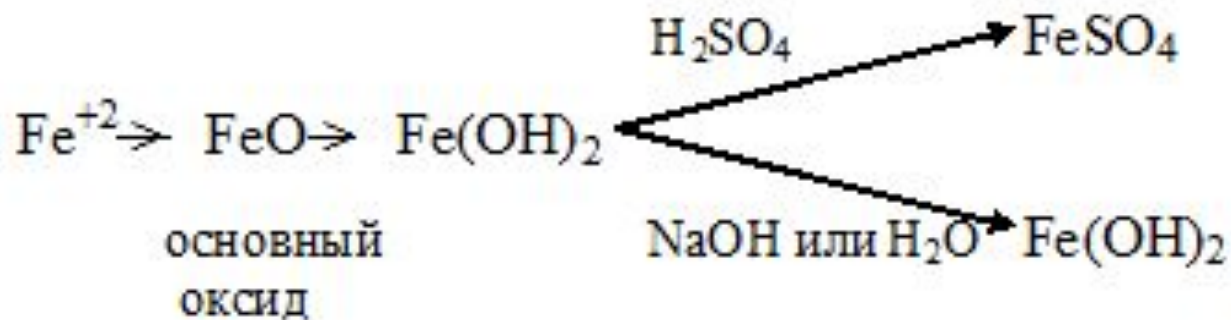
5. Справа от электронных уравнений проводим вертикальную черту и цифры, стоящие перед электронами, переносим крест накрест, сокращая их если возможно.

6. Вывести формулы главных продуктов реакции.

Если новая с.о. атома положительная, то для вывода формулы продукта составляется следующая цепочка превращений:



3. Составление уравнений ОВР



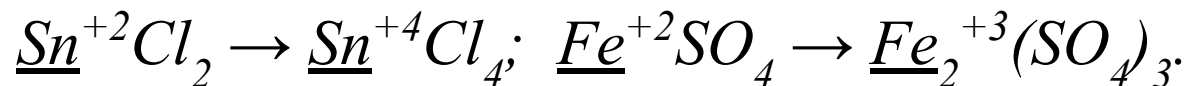
3. Составление уравнений ОВР

Если выведенная формула продукта совпадает со средой, то при наличии в растворе катионов K^+ или Na^+ продуктом будет соль.

Если атом элемента, входящий в состав кислотного остатка изменил с.о. и оказался в составе нового кислотного остатка, он берет свой родной катион:



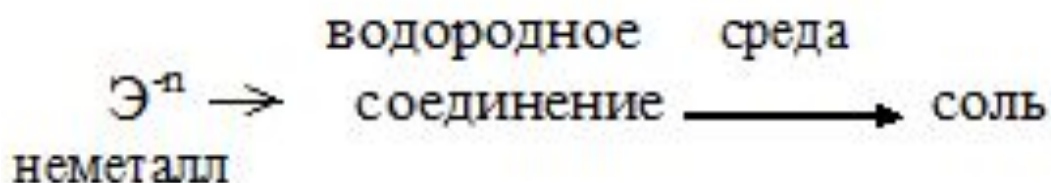
Если катион меняет с.о., то берет свой родной кислотный остаток:



3. Составление уравнений ОВР

21

Если новая с.о. элемента отрицательная, то для вывода формулы продукта реакции составляется следующая цепочка превращений:



Для вывода формул остальных продуктов реакции следует объединить оставшиеся ионы исходных веществ со средой или друг с другом.

7. Поставить основные коэффициенты в уравнении перед окислителем и восстановителем и их продуктами.

8. Расставить коэффициенты перед формулами остальных участников реакции так, чтобы соблюдалось условие баланса.

Предпоследним ставят коэффициент перед средой, а последним перед водой. Иногда при уравнивании возникает необходимость поменять местами воду и среду или вообще исключить их из уравнения.

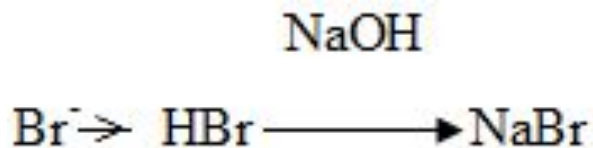
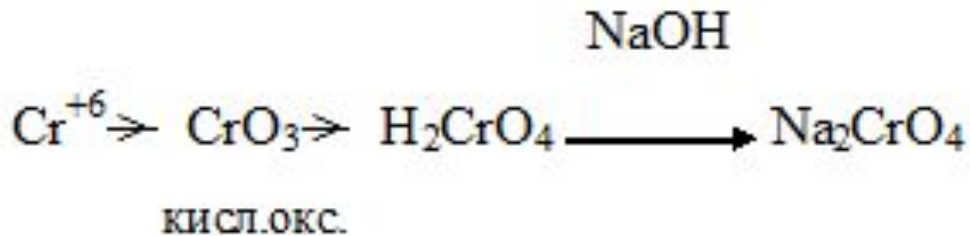
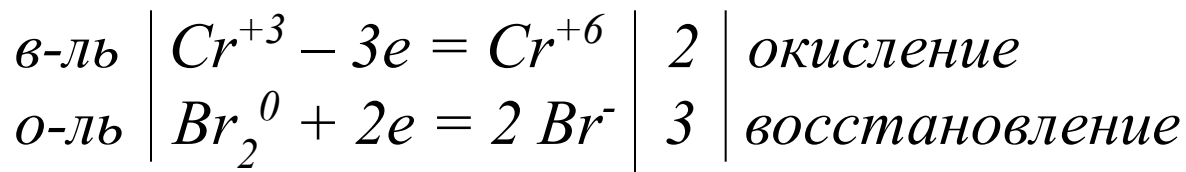
9. Правильность составления уравнения проверяется кислородным балансом: число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения должно быть одинаковым.

3. Составление уравнений ОВР

23

Пример.

Составьте уравнение ОВР.



3. Составление уравнений ОВР

Кислотного остатка Cl^- нет в правой части уравнения, поэтому объединяем его со средой $\text{NaOH} - \text{NaCl}$.

Т.к. в правой части уравнения отсутствуют атомы водорода, то одним из продуктов реакции будет вода.

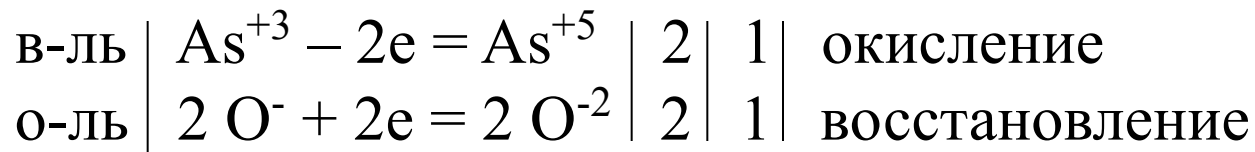
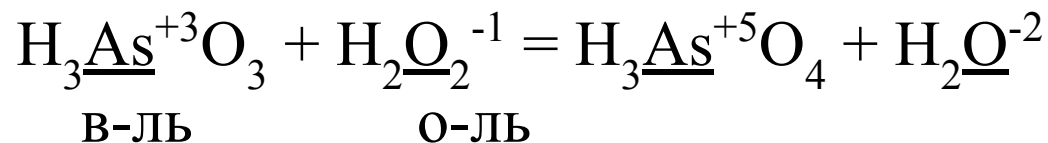
Проверка кислородного баланса:

$$16 \text{ «O»} = 16 \text{ «O»}.$$

Типы ОВР

1) Межмолекулярные реакции

К ним относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в молекулах разных соединений.

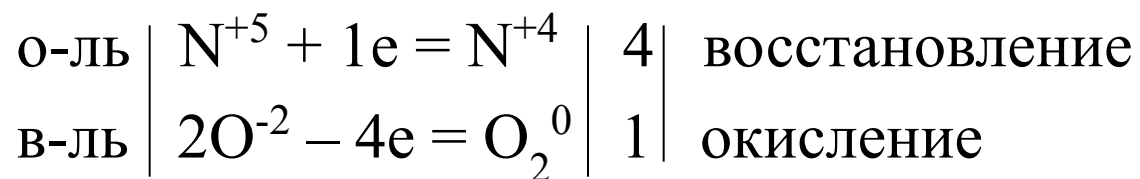


2. Внутримолекулярные реакции

К ним относятся реакции, когда окислитель и восстановитель находятся в одном и том же соединении.

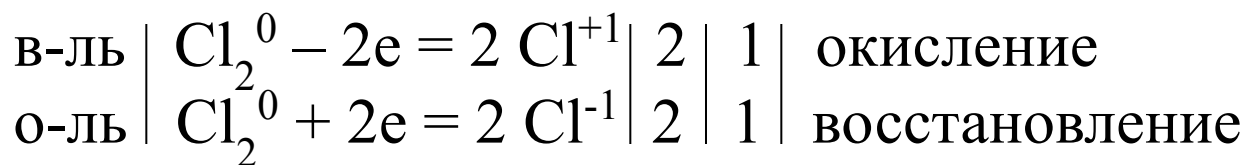
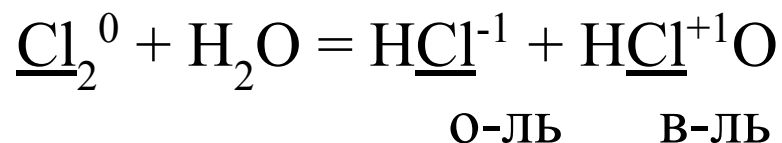


О-ль В-ль



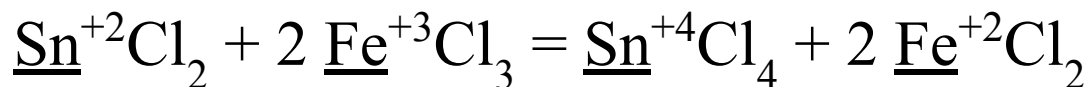
3. Реакции диспропорционирования

В этих реакциях вещество, содержащее элемент в промежуточной с.о., образует соединения с более высокой и более низкой с.о. этого элемента.



Окислительно-восстановительный потенциал (ОВ-потенциал)

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ, т.е. способности отдавать и принимать электроны, является *ОВ-потенциал* – $\varphi_{\text{ОФ/ВФ}}$, В.



I ОВ – пара:

$\text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2$ – ВФ

$\text{Sn}^{+4}\text{Cl}_4$ – ОФ

II ОВ – пара:

$\text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3$ – ОФ

$\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2$ – ВФ

Каждая ОВ – пара имеет свое значение ОВ – потенциала:

$$\varphi_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}} = 0.15 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0.77 \text{ В}$$

Значение ОВ – потенциала зависит от природы окислителя и восстановителя, их концентрации и температуры. Эта зависимость выражается *уравнением Нернста*:

$$\varphi_{\text{ОФ/ВФ}} = \varphi^0_{\text{ОФ/ВФ}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ОФ}]^a}{[\text{ВФ}]^b}$$

где $\varphi^0_{\text{ОФ/ВФ}}$ – стандартный ОВ – потенциал ($T = 298 \text{ K}$, $[\text{ОФ}] = [\text{ВФ}] = 1 \text{ моль/л}$);

n – число электронов в электронном уравнении;

$[\text{ОФ}]$ и $[\text{ВФ}]$ – молярная концентрация ОФ и ВФ, моль/л;

a и b – коэффициенты уравнения реакции.

Из двух ОВ – пар более сильными окислительными свойствами обладает окислитель пары с более высоким ОВ – потенциалом, а более сильными восстановительными свойствами, восстановитель пары с более низким ОВ – потенциалом.

ОВР протекает самопроизвольно между сильным окислителем и и сильным восстановителем и приводит к образованию сопряженных форм (более слабого окислителя и более слабого восстановителя), т.е. о-ль пары с большим φ реагирует с восстановителем пары с меньшим φ .

Для самопроизвольно протекающей ОВР *электродвижущая сила (E)*, равная разности потенциалов о-ля и в-ля, должна быть больше нуля.

$$E = \varphi_{\text{о-ля}} - \varphi_{\text{в-ля}} > 0.$$

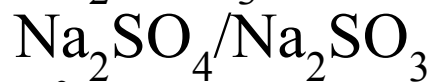
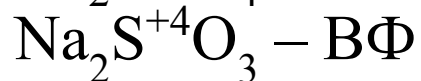
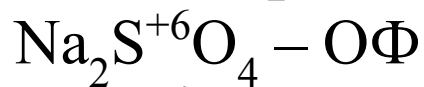
Значения стандартных ОВ – потенциалов находятся в справочниках, причем окисленные и восстановленные формы часто представлены в виде ионов ($\varphi_{\text{NO}_3/\text{NO}_2}$).

Пример. Даны вещества: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 . Составить уравнение возможной ОВР рассчитать ЭДС реакции.

Решение:

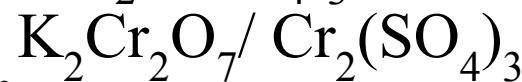
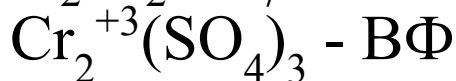
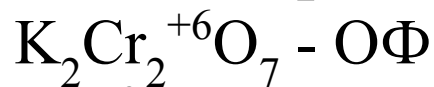
Выберем из данных веществ две ОВ – пары, определим в каждой из этих пар ОФ и ВФ и найдем значение φ .

I ОВ – пара:



$$\varphi^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = 0.17 \text{ В}$$

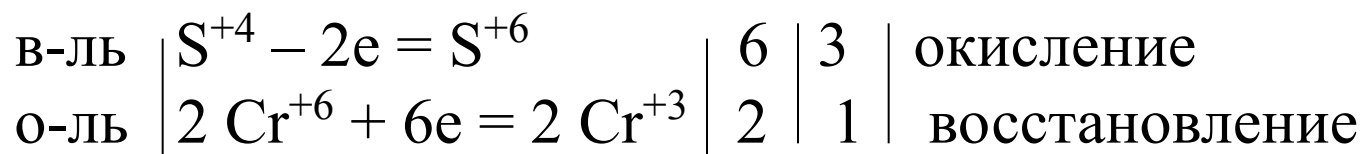
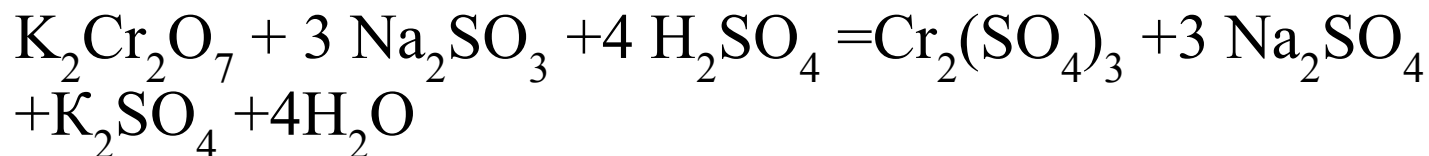
II ОВ – пара:



$$\varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ В}$$

$\varphi_{II}^0 > \varphi_I^0$, следовательно, более сильным окислителем является $K_2Cr_2O_7$, а более сильным восстановителем Na_2SO_3 .

$$E^0 = \varphi_{\text{о-ля}} - \varphi_{\text{в-ля}} = 1,33 - 0,17 = 1,16 \text{ В} > 0$$



$$32 \text{ «O»} = 32 \text{ «O»}$$

Значение ОВР

Самые распространенные химические окислительно-восстановительные реакции лежат в основе следующих процессов – сжигание топлива, процессы, протекающие в аккумуляторах и гальванических элементах, получение металлов Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Al и неметаллов S, I, Cl.

Производство стройматериалов, удобрений, медикаментов также основано на ОВР. Процессы дыхания, обмен веществ являются примером ОВР.