



Окислительно- восстановительные реакции

Лекция для студентов МТФ, РЭФ

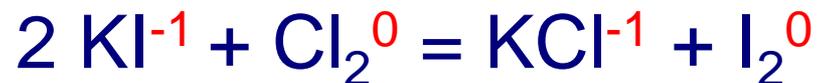
Афони́на Любо́вь Игоре́вна,
канд. хим. наук, доцент кафедры химии, НГТУ

План

1. Основные понятия и определения
2. Правила определения степени окисления
3. Основные положения теории ОВР
4. Важнейшие окислители и восстановители
5. ОВ двойственность
6. Классификация ОВР
7. Правила составления ОВР (метод электронного баланса)
8. Влияние среды на протекание ОВР
9. Некоторые примеры составления ОВР

Основные понятия

- Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, при которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов исходных веществ при превращении их в продукты реакции.



- Степень окисления (СО) – это условный заряд атомов в химическом соединении, который определяется исходя из предположения, что атомы в соединении связаны ионной связью.
- Численно СО может иметь положительное, отрицательное, нулевое, а также целое или дробное значения.

Правила определения степени окисления

1. **СО** элемента в простом веществе равна нулю.
2. Алгебраическая **сумма** всех **СО** атомов в молекуле равна нулю.
3. Алгебраическая **сумма** всех **СО** атомов в сложном **ионе**, а также **СО** элемента в простом одноатомном ионе равна **заряду данного иона**.
4. **Отрицательную СО** проявляют в соединении атомы элемента, имеющего **наибольшую электроотрицательность**.

Правила определения степени окисления

5. Максимально возможная (положительная) CO элемента соответствует номеру группы, в которой расположен элемент в Периодической системе (исключение – фтор и кислород).

6. У атомов металлов в соединениях всегда ! положительная CO .

CO атомов элементов в соединении записывают над символом данного элемента, указывая вначале знак CO , а затем ее численное значение, например $\text{K}^{+1}\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2}$.

Постоянные степени окисления в соединениях проявляют:

- + 1 щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), почти всегда серебро Ag;
- + 2 все элементы II группы, кроме ртути Hg;
- + 3 алюминий Al всегда;
- 1 фтор F всегда, галогены (Cl, Br, I) в бескислородных кислотах и их солях;
- 2 кислород O (исключение фториды O_xF_2 , где его CO положительна, и соединения, где кислород присутствует в виде молекулярных ионов: O_2^+ - катион диоксигенила, O_2^- - надперокидный анион, O_2^{2-} - перокидный анион; сера S в сероводороде и сульфидах.

Водород в соединениях с неметаллами имеет $CO +1$, в соединениях с металлами (гидриды) -1 .

Примеры определения степени окисления

1. простые вещества: Na^0 , O_2^0 , O_3^0 , $\text{C}_{(\text{алмаз})}^0$,
 $\text{C}_{(\text{графит})}^0$.

2. сложное соединение: $\text{Na}_2^? \text{S}^? \text{O}_4^?$



$$(+1) \cdot 2 + ? \cdot 1 + (-2) \cdot 4 = 0$$

$$? = 8 - 2$$



Определить **CO**: $(\text{HPO}_4)^{2-}$; HN_3 ; NH_4NO_3 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Основные положения теории ОВР

1. В ОВР происходят **два** взаимосвязанных **процесса** - **окисление** и **восстановление**, не существующих один без другого.
2. **Окисление** – это процесс **отдачи** электронов ($- n e$) атомами или ионами. Вещество (ион, атом, молекула), **отдающее** электроны, называется **восстановителем**. В процессе реакции **восстановитель** окисляется, а значение его **СО** повышается.



Основные положения теории ОВР

3. **Восстановление** – это процесс **присоединения** (взятия) электронов ($+ n e$). Вещество (ион, атом, молекула), **принимающее электроны**, называется **окислителем**. В процессе ОВР **окислитель** восстанавливается, а значение его **СО** **понижается**.



4. В замкнутой системе число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основан способ расстановки коэффициентов в **ОВР** методом электронного баланса.

Важнейшие окислители

Из простых веществ *только окислителями* являются *фтор* (F_2) и *кислород* (O_2) - обладают наибольшей электроотрицательностью, способны *только принимать* электроны.

В Периодической системе элементов:

- в периодах *слева направо окислительные свойства* элементов *усиливаются*, т.к. уменьшаются атомные радиусы;
- В главных подгруппах *сверху вниз окислительные свойства* элементов *ослабляются*, т.к. увеличиваются атомные радиусы.

Из *сложных* веществ *только окислителями* являются такие, которые содержат *элемент в максимальной степени окисления* (равной номеру группы). Атомы данного элемента отдали все валентные электроны и могут только присоединять их. Например, $HN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$, $Pb^{+4}O_2$.

Окислителем является *анод при электролизе*.

Важнейшие восстановители

Из **простых** веществ *только восстановителями* являются **металлы** - обладают наименьшей электроотрицательностью, способны **только отдавать** электроны.

В Периодической системе элементов:

- в периодах *слева направо восстановительные свойства* атомов элементов *ослабевают*, т.к. уменьшаются атомные радиусы и усиливается связь валентных электронов с ядрами;
- В главных подгруппах *сверху вниз восстановительные свойства* атомов элементов *усиливаются*, т.к. увеличиваются атомные радиусы и ослабевают связи валентных электронов с ядрами.

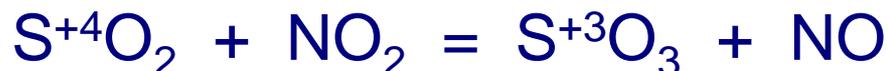
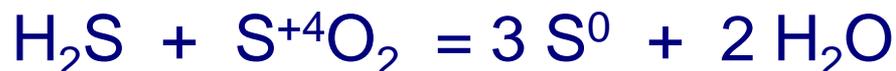
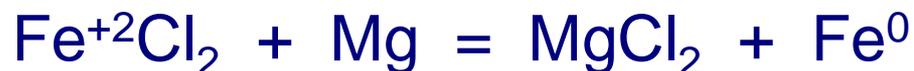
Из **сложных** веществ *только восстановителями* являются такие, которые содержат *элемент в минимальной степени окисления*. Данные атомы на внешнем энергетическом уровне содержат 8 электронов, поэтому они способны лишь отдавать их. Например, $N^{-3}H_3$, $H_2^{-2}S$, HBr^{-1} .

Восстановителем является *катод при электролизе*.

Окислительно-восстановительная двойственность

проявляют вещества, которые содержат элемент **в промежуточной степени окисления**, т.к. их атомы могут **как принимать, так и отдавать электроны**. С сильными восстановителями они проявляют свойства окислителя, а с сильными окислителями – свойства восстановителя.

Например, H_2O_2 , SO_2 , Fe^{+2} , HNO_2 , Cl_2 и др.



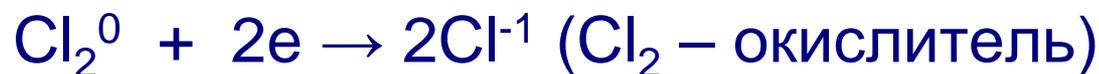
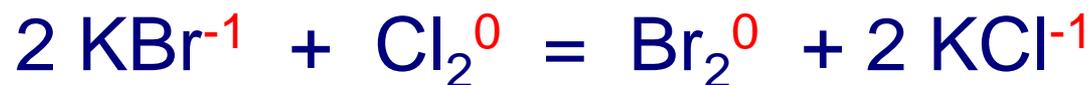
$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ – окислитель
Mn

HCl^{-1} - восстановитель

$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – ОВ
двойственность

Классификация ОВР

Межмолекулярные – окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ.

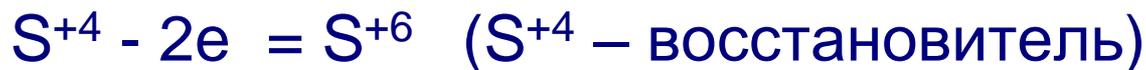
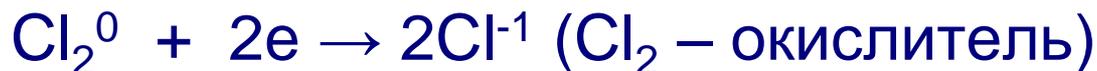


Внутримолекулярные – окислитель и восстановитель атомы разных элементов, но входят в состав одного вещества.



Классификация ОВР

Диспропорционирование (самоокисление – самовосстановление), дисмутация – в одном и том же веществе часть атомов одного и того же элемента является окислителем, другая часть – восстановителем. Подобные реакции возможны, если атомы элемента в веществе находятся в промежуточной СО.



Классификация ОВР

Конпропорционирование, конмутация – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящиеся в разных СО. Атомы элемента могут находиться как в разных (межмолекулярная ОВР), так и в одном веществе (внутримолекулярная ОВР).



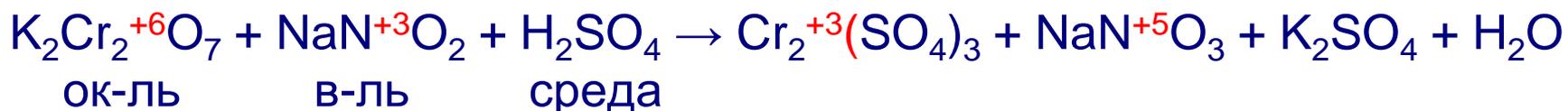
Составление уравнений ОВР

Метод электронного баланса (алгоритм)

1. Составляем схему реакции:



2. Определяем элементы, атомы которых изменили СО, находим окислитель и восстановитель:



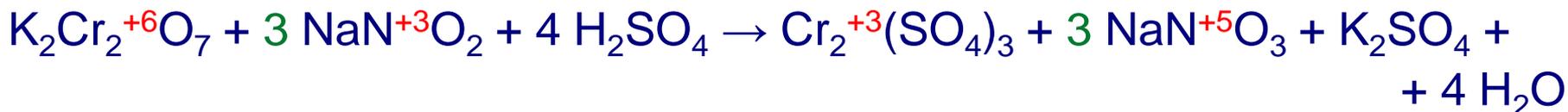
3. Составляем электронный баланс (уравнения процессов окисления и восстановления с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов):



4. Записываем множители электронного баланса в уравнение ОВР, как основные стехиометрические коэффициенты перед продуктами окисления и восстановления, а затем при окислителе и восстановителе:



5. Уравниваем числа атомов тех элементов, которые не изменили СО в следующей последовательности: металлы, кислотные остатки (неметаллы), водород, кислород:



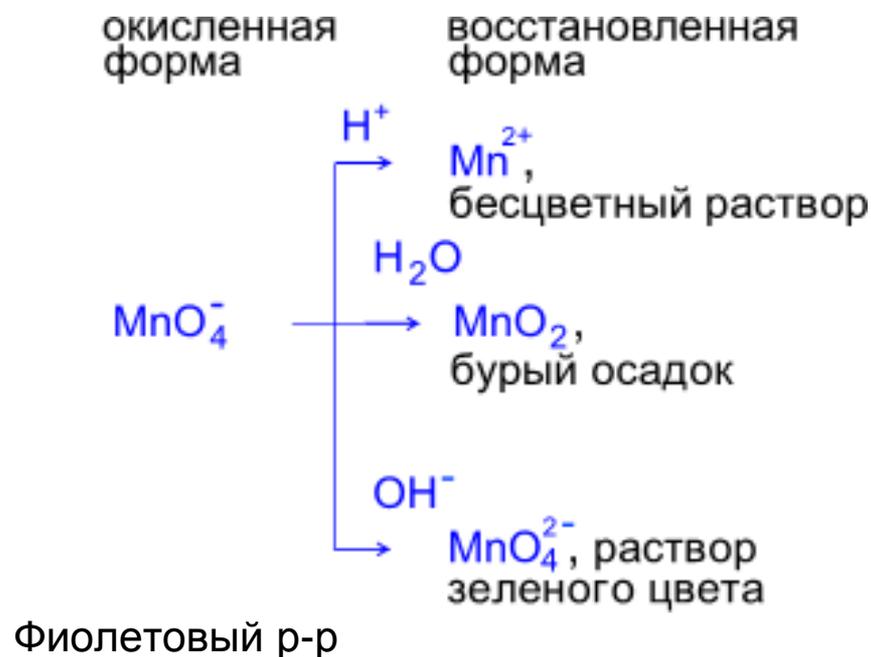
6. Проверяем число атомов кислорода в обеих частях уравнения. Если оно окажется равным, то коэффициенты определены верно.

$$7 + 3 \times 2 + 4 \times 4 = 3 \times 4 + 3 \times 3 + 4 + 4$$
$$29 = 29$$

7. Теперь между частями уравнения можно поставить знак равенства.

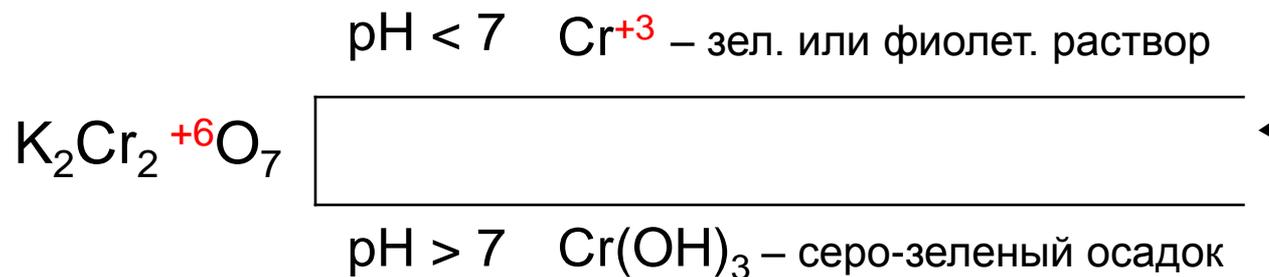
Влияние среды на протекание ОВР

1. При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

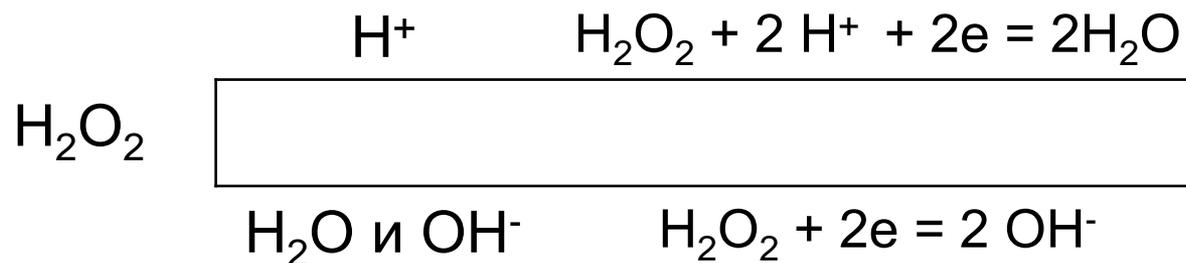


Влияние среды на протекание ОВР

2. При взаимодействии бихромата калия с восстановителем значение pH среды определяет формы существования продуктов реакции:

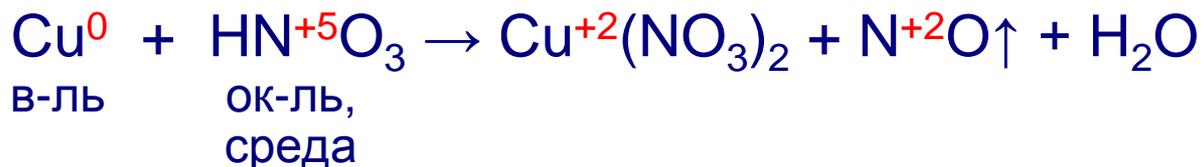


3. Восстановление пероксида водорода также зависит от pH среды:



Некоторые примеры составления ОВР

1. В некоторых ОВР одно и тоже вещество может быть одновременно средой и окислителем, или средой и восстановителем. В этом случае найденный в схеме электронного баланса коэффициент ставят в молекулярном уравнении только перед продуктом восстановления или окисления:

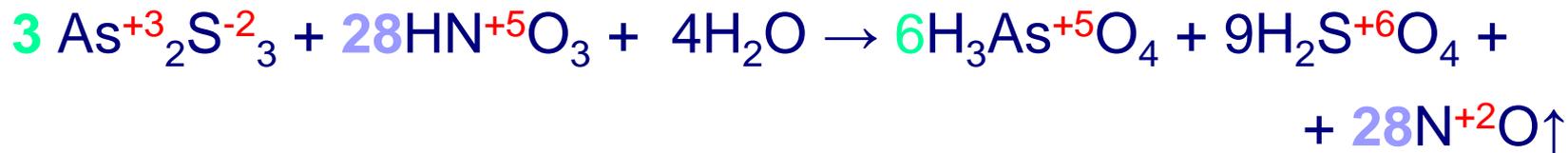
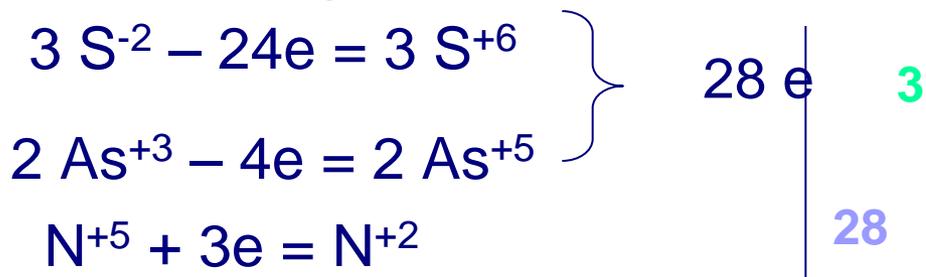
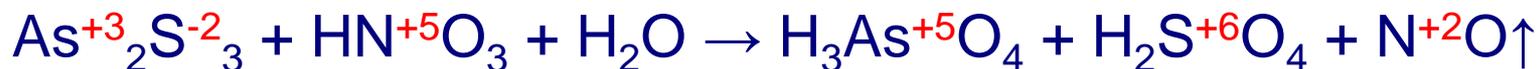


Проверяем число атомов кислорода в обеих частях уравнения: 24 = 24.

Уравнение составлено верно.

Некоторые примеры составления ОВР

2. Встречаются ОВР, в которых более двух элементов изменяют свои СО:



Составление уравнений ОВР

Метод электронно-ионных полуреакций (алгоритм)

1. Записываем общую молекулярную схему реакции:



2. Учитывая диссоциацию электролитов в водном растворе, представляем схему в виде молекулярно-ионного взаимодействия. Ионы, СO атомов которых не изменяются, в схеме не указывают, исключение: ионы среды (H^+ , OH^-):



3. Определяют СO окислителя и восстановителя и продуктов их взаимодействия:



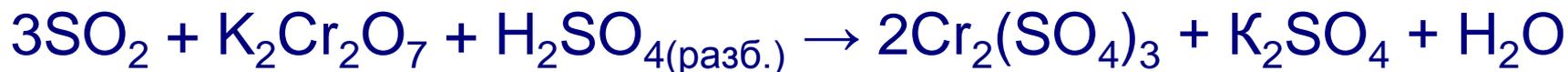
4. Записываем материальный баланс полуреакций окисления и восстановления и суммируем их, учитывая принцип равенства принятых и отданных электронов:



5. Сокращаем одноименные частицы и получаем общее молекулярно-ионное уравнение:



6. Добавляем ионы, не участвовавшие в О-В процессе, уравниваем их число слева и справа и записываем молекулярное уравнение реакции:



Достоинство метода полуреакций:

- при составлении уравнений ОВР учитываются реальные состояния частиц в растворе и роль среды в протекании процессов,
- нет необходимости использования формального понятия СО.

Трудности возникают при составлении материального баланса полуреакций, когда изменяется число атомов кислорода, входящих в состав частиц окислителя и восстановителя

Присоединение атомов кислорода к восстановителю в процессе окисления

Среда	Частицы, участвующие в присоединении одного атома кислорода	Образующиеся частицы	Примеры полуреакций окисления
Кислотная, нейтральная	H_2O	2H^+	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2e = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
Щелочная	2OH^-	H_2O	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + 4\text{OH}^- - 2e = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

Связывание атомов кислорода окислителя в процессе восстановления

Среда	Частицы, участвующие в связывании одного атома кислорода	Образующиеся частицы	Примеры полуреакций восстановления
Кислотная	2H^+	H_2O	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Нейтральная, щелочная	H_2O	2OH^-	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$

Важнейшие окислители

Окислители	Продукты восстановления		Полуреакции восстановления
$\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{конц.}}$	$\text{SO}_2, \text{S}, \text{H}_2\text{S}$		$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
HNO_3	$\text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4^+$		$\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
KMnO_4	<i>Кислая среда</i>	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	<i>Нейтр. среда</i>	MnO_2	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$
	<i>Щел. среда</i>	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<i>Кислая среда</i>	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
	<i>Нейтр. среда</i>	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$
	<i>Щел. среда</i>	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
H_2O_2	<i>Кислая среда</i>	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
	<i>Нейтр. и щел. среда</i>	OH^-	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$

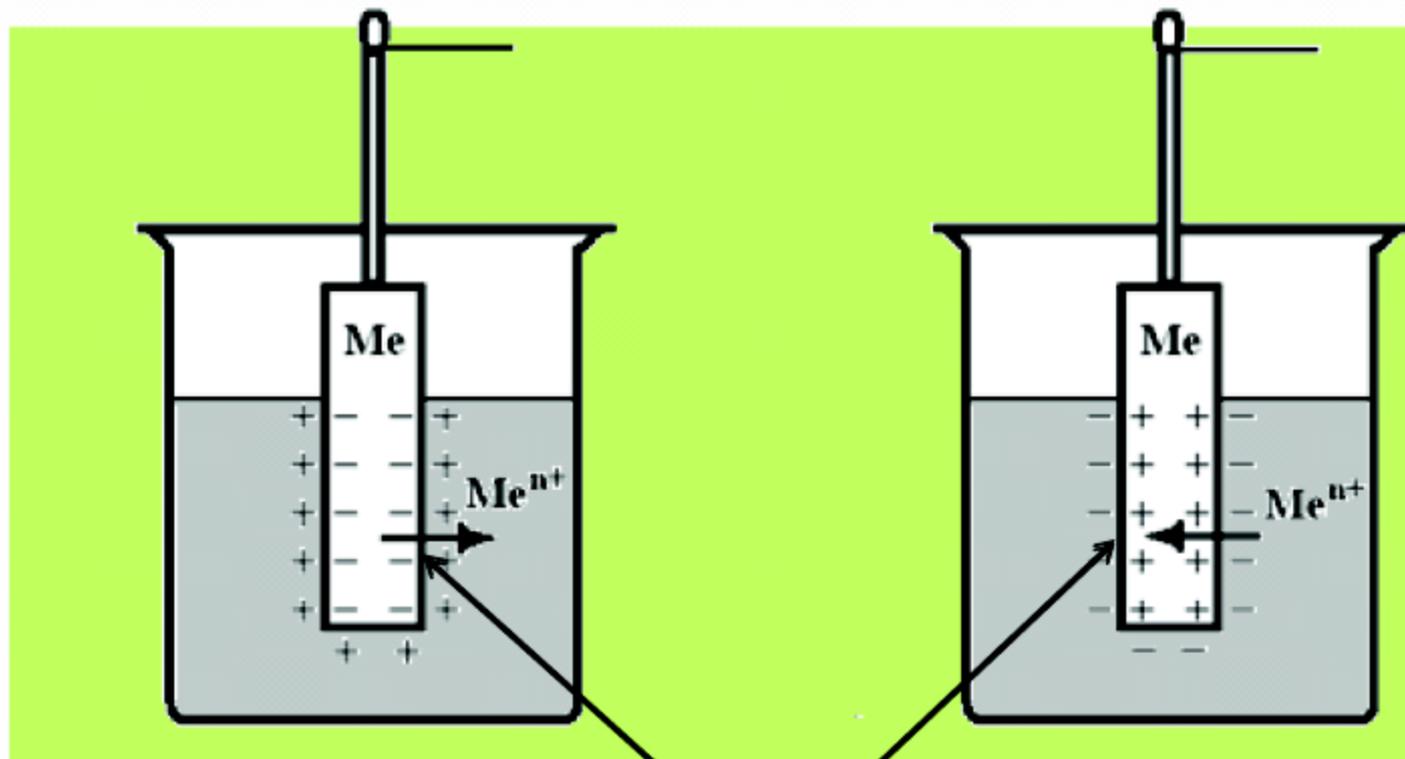
Важнейшие восстановители

Восстановители	Продукты окисления		Полуреакции окисления
Металлы	Ионы M^{n+}		$M - ne^- = M^{n+}$
KI	I_2, IO_3^-		$I^- + 3H_2O - 6e^- = IO_3^- + 6H^+$
Na_2SO_3	<i>Кислая среда</i>	SO_4^{2-}	$H_2SO_3 + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+$
	<i>Нейтр. среда</i>	SO_4^{2-}	$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$
	<i>Щел. среда</i>	SO_4^{2-}	$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$
H_2O_2	<i>Кислая и нейтр. среда</i>	O_2	$H_2O_2 - 2e^- = O_2\uparrow + 2H^+$
	<i>Щел. среда</i>	O_2	$H_2O_2 + 2OH^- - 2e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$

Направление ОВР

1. ОВР протекают в сторону образования менее активных окислителей и восстановителей из более активных.
2. Для количественной характеристики ОВ активности веществ пользуются величинами ОВ потенциалов.
3. ОВ процесс может протекать в выбранном направлении при условии, что разность потенциалов окислителя и восстановителя имеет положительное значение.
4. Из всех возможных при данных условиях ОВР в первую очередь протекает та, разность потенциалов которой наибольшая.

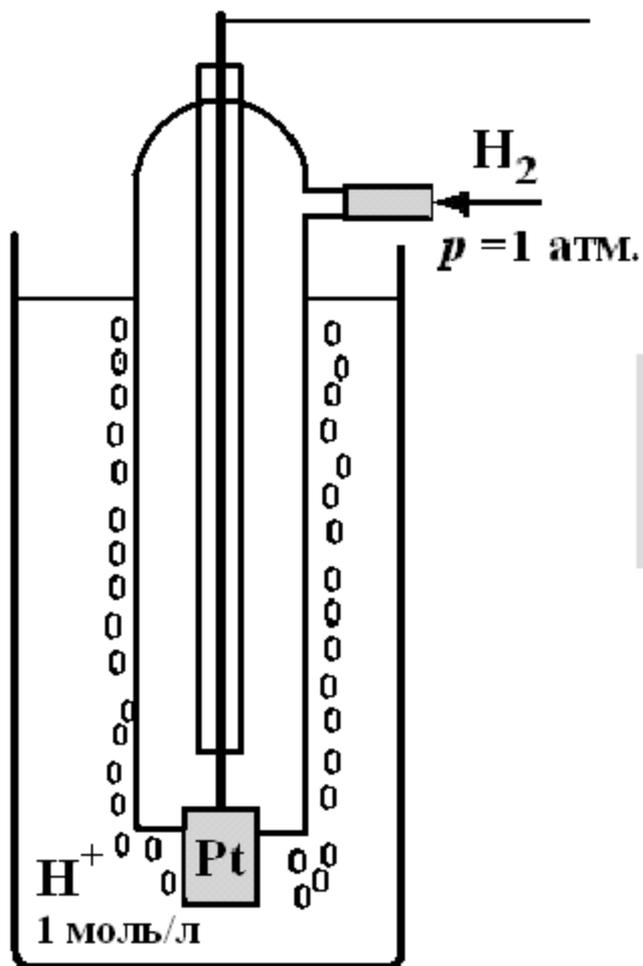
Возникновение электродного потенциала



равновесие

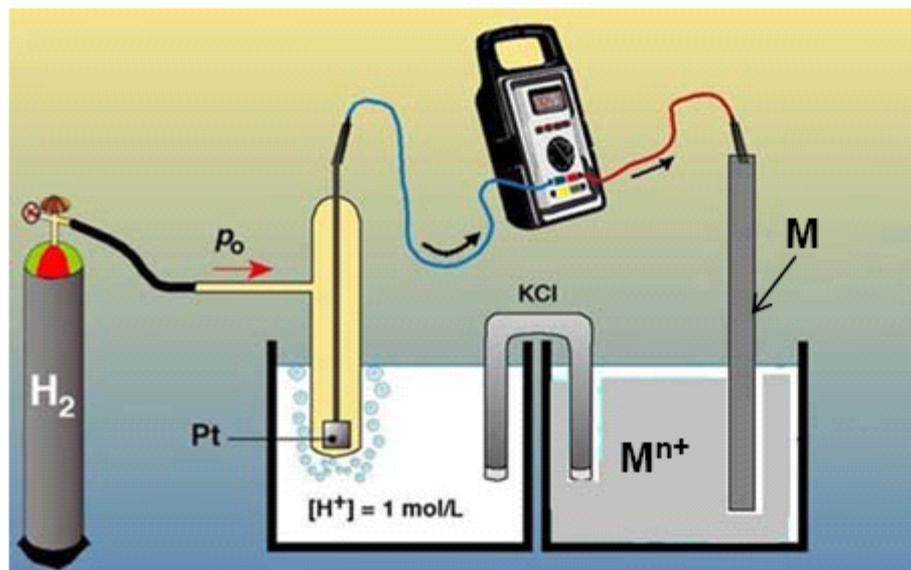


Стандартный водородный электрод



$E^\circ = 0$ (при любой t°)

Определение электродного потенциала



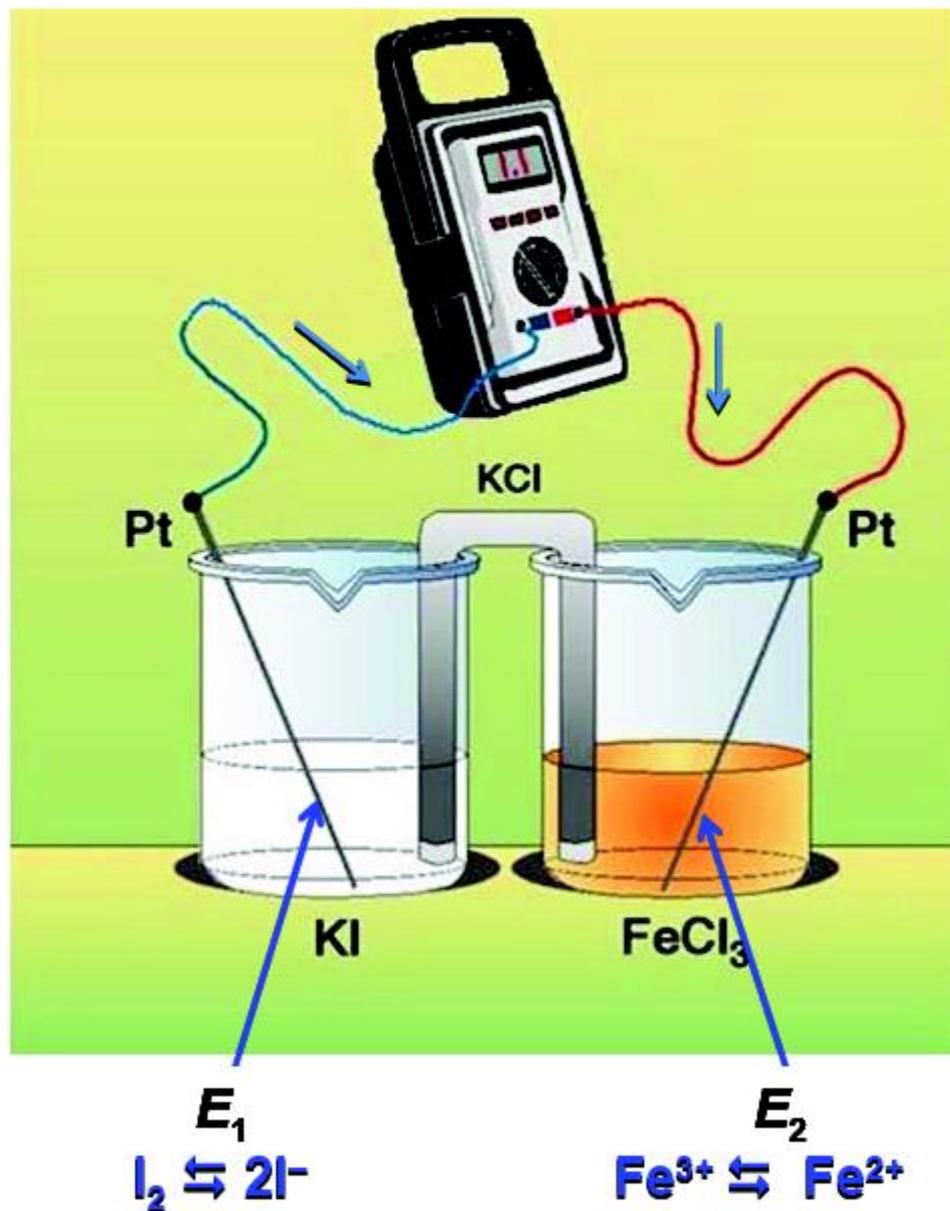
Исследуемый электрод



Электродный потенциал полуреакции E — это разность электродных потенциалов, возникающая в гальваническом элементе, составленном из стандартного водородного электрода и электрода, в котором протекает исследуемая полуреакция.

При активностях всех участвующих в исследуемой реакции частиц равных 1 и температуре 298 К электродный потенциал полуреакции называется стандартным и обозначается E° .

ОВР в гальваническом элементе



$$A = n \cdot F \cdot \Delta E$$

n – число e^- переходящих от восстановителя к окислителю

F – число Фарадея, 96485 Кл

ΔE – разность электродных потенциалов (В)

$$A = -\Delta G$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Стандартные электродные потенциалы полуреакций

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	- 2,87
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S} + 6\text{OH}^-$	- 0,66
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	- 0,45
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$	+ 0,88
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51

 Окислительная способность
возрастает

1. Полуреакции записаны как процессы восстановления
 $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$.
2. (+E) - в гальваническом элементе с водородным электродом протекает полуреакция восстановления (так как записана).
3. (-E) - в гальваническом элементе с водородным электродом протекает полуреакция окисления (обратная записанной).
4. Электродные потенциалы рассчитаны на 1 e⁻.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ (ΔE°) РЕАКЦИИ

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad \Delta G^\circ < 0, \quad \underline{\Delta E^\circ > 0} \quad \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок.}} - E^\circ_{\text{вос.}}$$

Реакция	ΔE°	n	K
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$	$0,86 - 0,54 = 0,32 \text{ В}$	2	$7,0 \cdot 10^{10}$
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{Br}^- = 2\text{CuBr}\downarrow + \text{I}_2$	$0,64 - 1,09 = -0,45 \text{ В}$	2	$5,6 \cdot 10^{-16}$

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$	Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	+0,64	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,09

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ОВР

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K$$

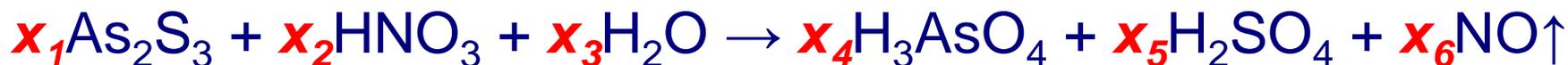
$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT}$$

$$\lg K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$

Алгебраический метод расстановки коэффициентов

Основан на законе сохранения числа атомов в ходе реакции:



- Обозначим искомые коэффициенты в уравнении переменными $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$
- Составим уравнения мат. баланса для каждого элемента:

по мышьяку: $2x_1 = x_4$

по сере: $3x_1 = x_5$

по водороду: $x_2 + 2x_3 = 3x_4 + 2x_5$

по кислороду: $3x_2 + x_3 = 4x_4 + 4x_5 + x_6$

по азоту: $x_2 = x_6$

- Решаем систему полученных уравнений, выразив переменные через x_1

$$x_4 = 2x_1$$

$$x_5 = 3x_1$$

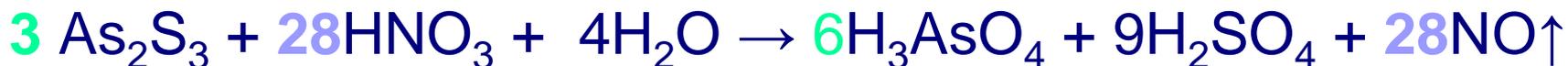
$$x_2 + 2x_3 = 3 \cdot 2x_1 + 2 \cdot 3x_1 \quad \text{выразим} \quad x_2 = 12x_1 - 2x_3$$

$$3x_2 + x_3 = 4 \cdot 2x_1 + 4 \cdot 3x_1 + x_2 \quad x_3 = 20x_1 - 2x_2$$

$$x_3 = -4x_1 + 4x_3 \quad x_3 = 4x_1/3$$

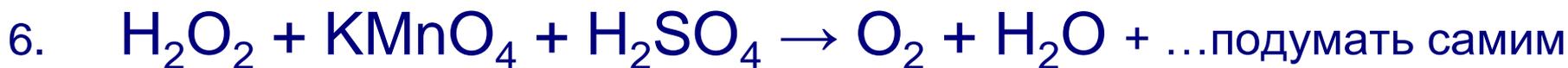
- Необходимо, чтобы коэффициенты имели целочисленные значения.

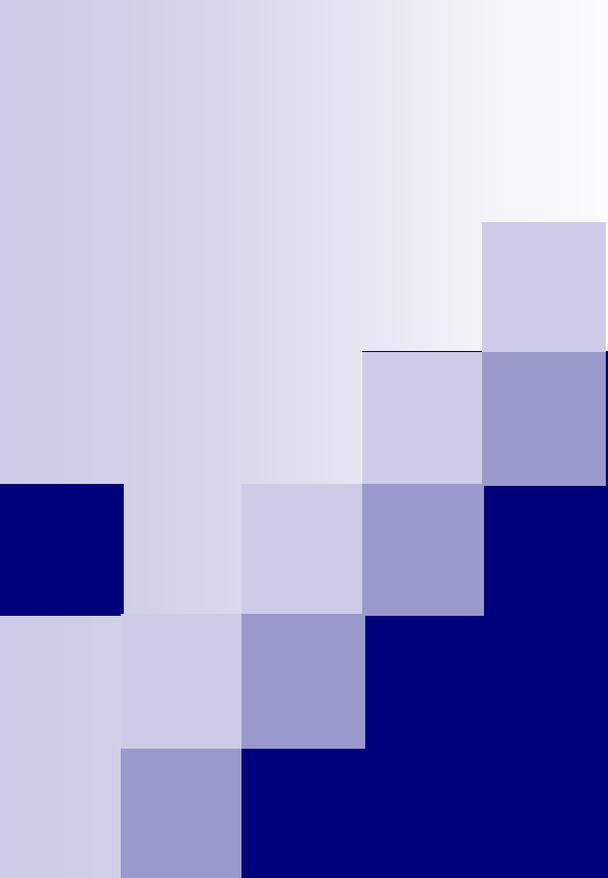
$$x_1 = 3 \quad x_2 = 28 \quad x_3 = 4 \quad x_4 = 6 \quad x_5 = 9 \quad x_6 = 28$$



Задание к лаб. работе ОВР

Расставить коэффициенты методом электронного баланса в следующих реакциях:





Окислительно- восстановительные реакции

Лекция для студентов МТФ, РЭФ

Афони́на Любо́вь Игоре́вна,
канд. хим. наук, доцент кафедры химии, НГТУ