

Лекция 6 - ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)



План лекции:

1. Общие определения. ОВР и не ОВР. Понятия степень окисления, валентность, определение степени окисления в соединениях, составление структурно-графических формул соединений. Процессы окисления и восстановления. Основные окислители и восстановители.
2. Составление уравнений ОВР. Метод электронного баланса. Метод полуреакций. Метод стандартных электродных потенциалов. Энергия Гиббса ОВР.
3. Понятия внутримолекулярная ОВР, межмолекулярная ОВР, реакция диспропорционирования и трансмутации. Окислительные способности перманганата калия в зависимости от среды раствора. Взаимодействие конц. серной кислоты и концентрированной и разбавленной азотной кислоты с металлами различной активности («кислотные вилки»).

1. Общие понятия

Степень окисления

Степень окисления *простых веществ* равна нулю:



Ион водорода H в соединениях чаще всего +1:



но в соединениях с металлами

(гидридах) -1: CaH_2^-

Кислород O^{-2} чаще всего -2

(кроме H_2O_2 , здесь кислород -1)

***max c.o. (O) = 0 (исключение: фторид
кислорода $O^{+2} F^{-1}_2$)***

min c.o. (O) = -2

Постоянную степень окисления имеют:

- атомы *щелочных металлов* в соединениях **+1** (1 группа).**
- атомы *щелочноземельных металлов* в соединениях **+2** (2 группа в таблице Менделеева).**

max c.o. (Me) = + № группы

min c.o. (Me) = 0

max c.o. (неMe) = + № группы

min c.o. (неMe) = + № группы - 8

max c.o. (F) = 0

min c.o. (F) = -1

|c.o. (X)| = B(X)

имеются исключения: HNO₃ c.o. (N) = +5, B (N) = 4

$$\mathbf{K}^{+1}\mathbf{N}^{+X}\mathbf{O}_3^{-2}$$

$$+1+X + (-2)3 = 0$$

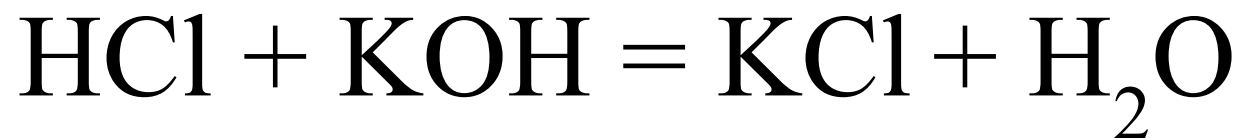
$$X = +5$$

$$(\mathbf{N}^{+X}\mathbf{O}_3^{-2})^{-}$$

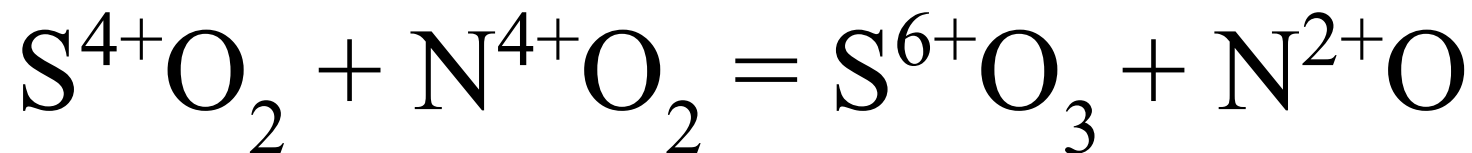
$$+X + (-2)3 = -1$$

$$X = +5$$

не ОВР



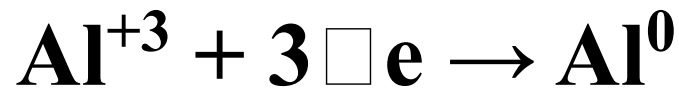
ОВР



Окисление – процесс отдачи электронов реагирующей частицей (молекула, атом, ион), при которой степень окисления элемента повышается. Частицы, отдающие электроны, называются восстановителями.

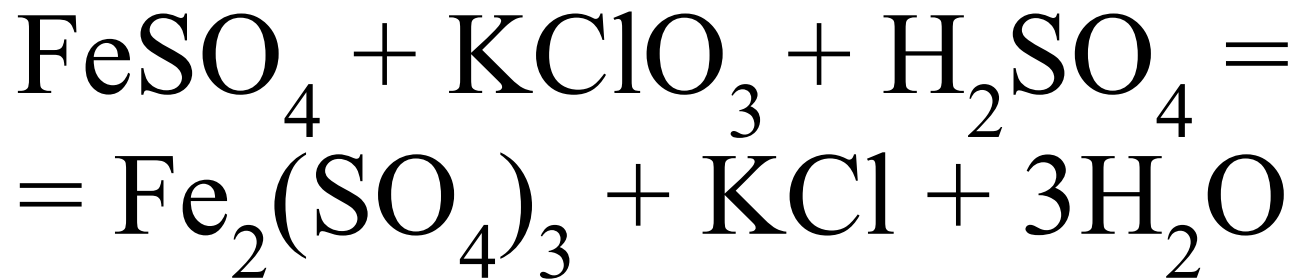


Восстановление – процесс принятия электронов реагирующей частицей, при которой степень окисления элемента понижается. Частицы, присоединяющие электроны, называются окислителями

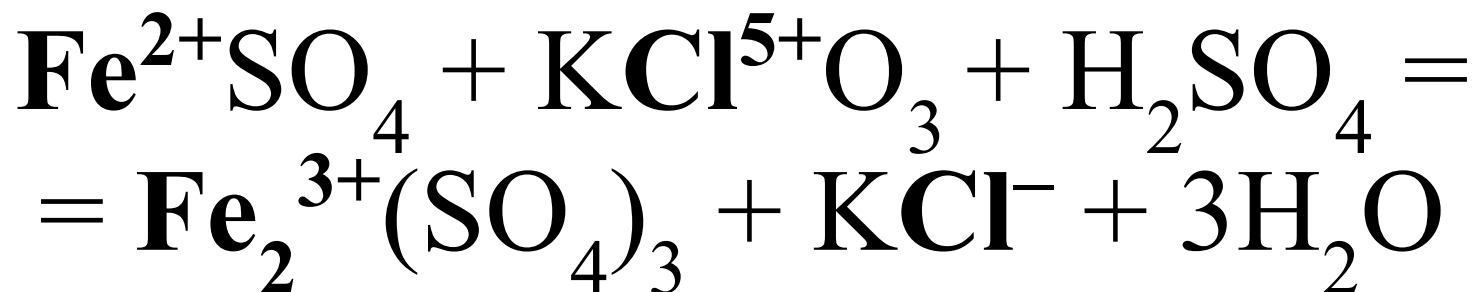


Восстановители	Простые вещества металлы Zn, Al, Fe и т.д. неметаллы H ₂ , Cl ₂
	Оксиды неметаллов SO ₂ , NO,
	Оксикислоты с промежуточной степенью окисления и их соли H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , H ₃ PO ₃ , HClO
	Бескислородные кислоты и их соли HJ, HBr, HCl, H ₂ S
	Соли металлов не высших степеней окисления Sn (II), Fe (II), Cr (III), Mn (II)
	Пероксид водорода H ₂ O ₂ , аммиак NH ₃
	Окислители
Простые вещества – неметаллы Cl ₂ , O ₂ , I ₂ , N ₂	
Оксиды металлов в высших степенях окисления PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , MnO ₂	
Оксокислоты и их соли HNO ₂ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₃ , K ₃ PO ₄ , HClO ₃ , KMnO ₄	
Соли металлов в высших степенях окисления CuSO ₄ , AgNO ₃	
Пероксид водорода H ₂ O ₂	

1. Первый метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций - метод электронного баланса



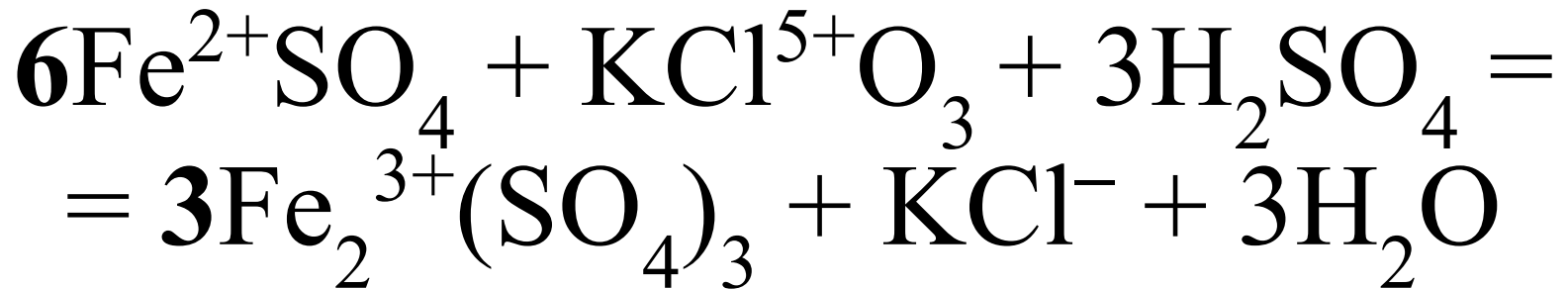
а. Определяем элементы, меняющие степень окисления.



б. Составляем электронный баланс.



в. Из уравнения электронного баланса ставим коэффициенты.



г. Уравниваем в порядке:

Ме, неМе, Н, проверка по О.

$$39 \text{ O} = 39 \text{ O}$$

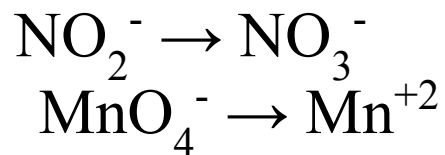
2. Второй метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций - метод полуреакций (метод электронно-ионного баланса)

Дана схема химической реакции

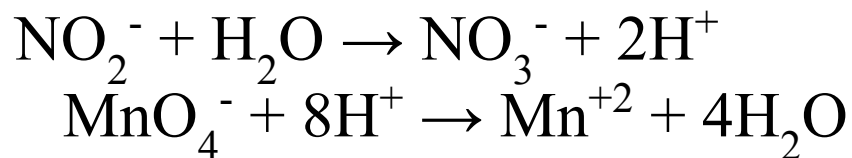


Необходимо методом полуреакций составить уравнение реакции, предсказав продукты реакции

1). Составляем схемы полуреакций.



2). Приводим схемы к материальному балансу



Правила для составления материального
баланса:

а). Недостаток «О»

$R + H_2O \rightarrow RO + 2H^+$ в кислой или нейтральной
среде

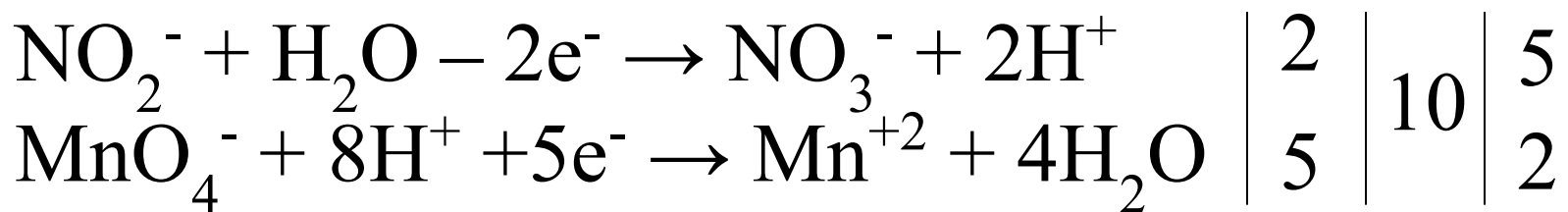
$R + 2OH^- \rightarrow RO + H_2O$ в щелочной среде

б). Избыток «О»

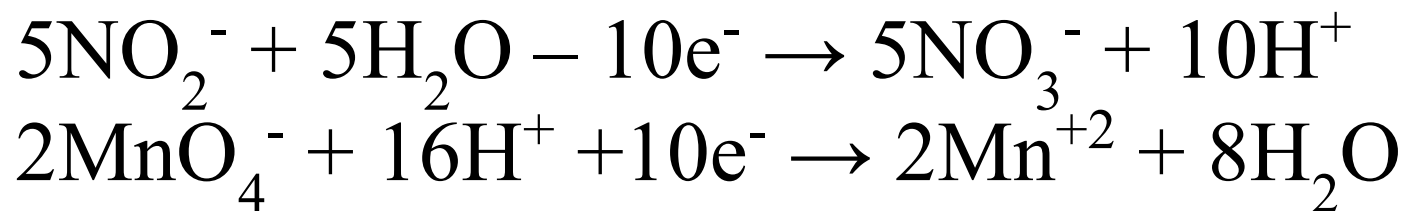
$RO + 2H^+ \rightarrow R + H_2O$ в кислой среде

$RO + H_2O \rightarrow R + 2OH^-$ в щелочной и нейтральной
средах

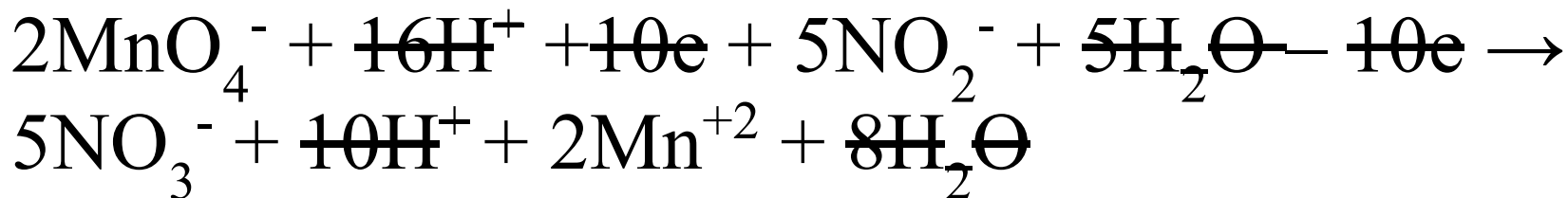
3). Выполняем баланс зарядов



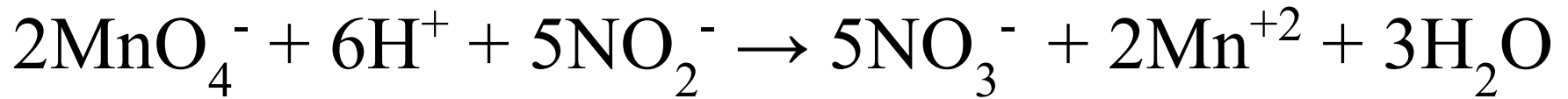
4) Приводим полуреакции к общему количеству участвующих электронов



5) Зачеркиваем одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения



¹⁷ 6) Получаем следующее уравнение:



На каждой из указанных выше стадий (3-6) проверять правильность записи по формуле:

$$\Sigma(Z) = \Sigma(Z)$$

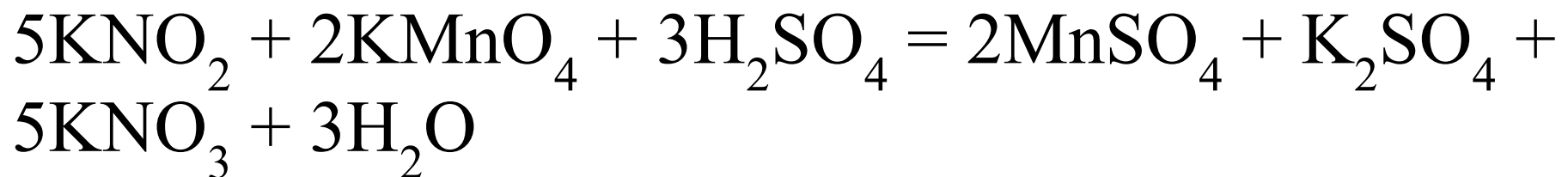
заряд частиц

заряд частиц

в лев. части ур-я

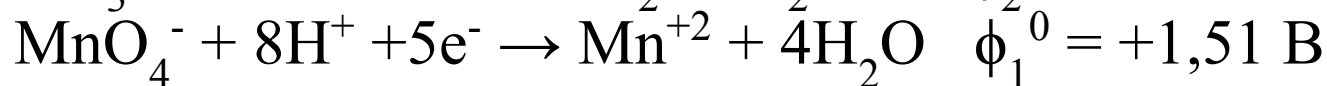
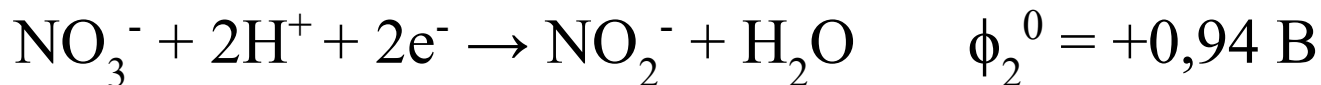
в прав. части ур-я

7) Дописываем противоионы для получения молекулярного уравнения:



3. Третий метод составления уравнения ОВР с использованием таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

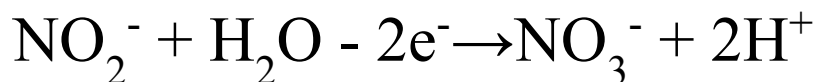
Правило: $\phi_{\text{вос-ия}}^0 > \phi_{\text{ок-ия}}^0$



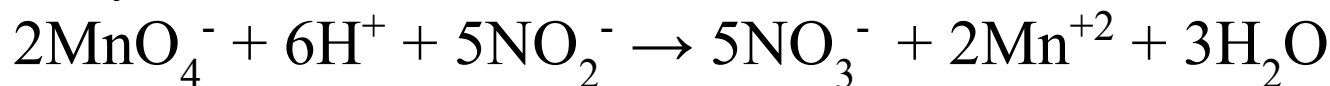
$$\phi_1^0 > \phi_2^0$$

$$E^0 = \Delta\phi = \phi_{\text{ок-ля}}^0 - \phi_{\text{восст.}}^0 = \phi_1^0 - \phi_2^0 = 1,51 - 0,94 = 0,57 \text{ В} > 0$$

Из полуреакции восстановления с меньшим ϕ^0 превращаем в полуреакцию окисления:



Теперь складывая со второй полуреакцией восстановления, получим:



Для данной реакции $\Delta\phi = 0,57 \text{ В} > 0$ следовательно реакция возможна.

Энергия Гиббса ОВР:

$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$, где n – число электронов,

участвующих в процессах окисления

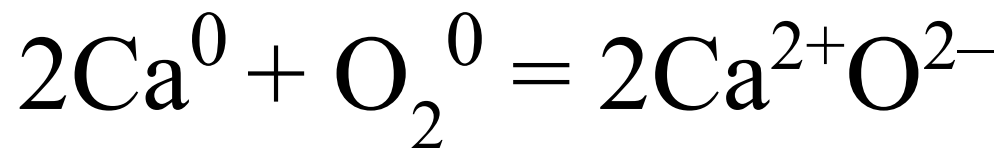
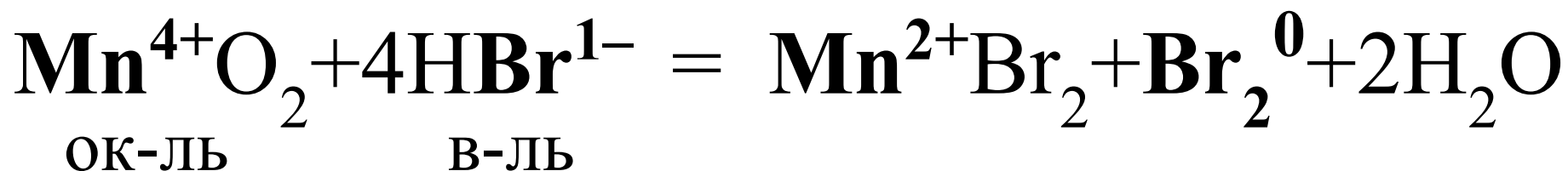
(восстановления), F – число Фарадея,

E° – ЭДС или $\Delta\phi$

$$\Delta G^{\circ} = -10 \cdot 96500 \cdot 0,57 = -550050 \text{ Дж} < 0$$

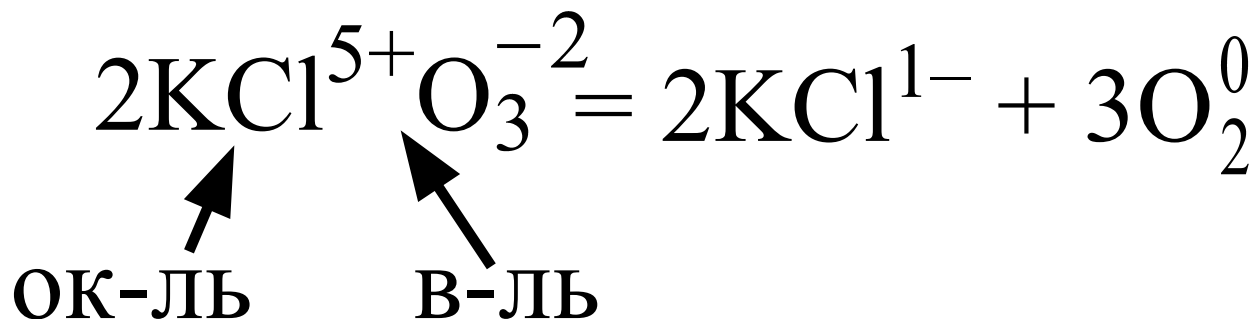
5. Типы ОВР

Межмолекулярная ОВР



Окислитель и восстановитель входят в состав разных молекул.

Внутримолекулярная ОВР



Окислитель и восстановитель – разные элементы, но входят в состав одной молекулы.

Реакция диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)



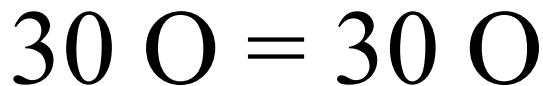
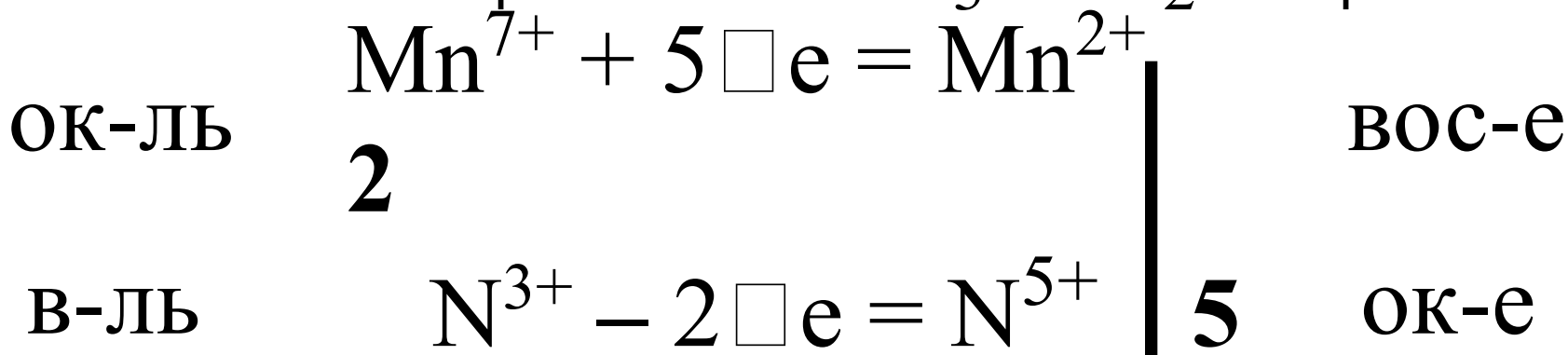
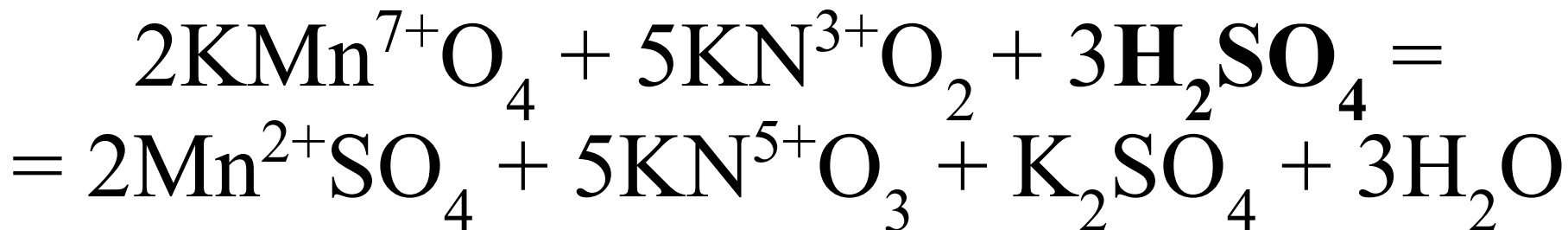
ОК-ль $\text{N}^{4+} + 1 \bar{e} = \text{N}^{3+}$ процесс вос-е

В-ль $\text{N}^{4+} - 1 \bar{e} = \text{N}^{5+}$ процесс ок-я

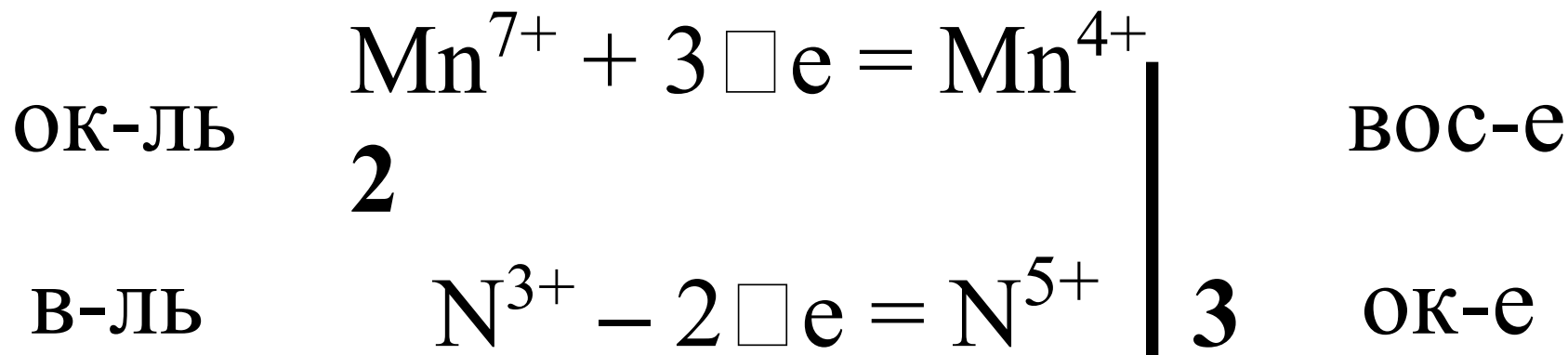
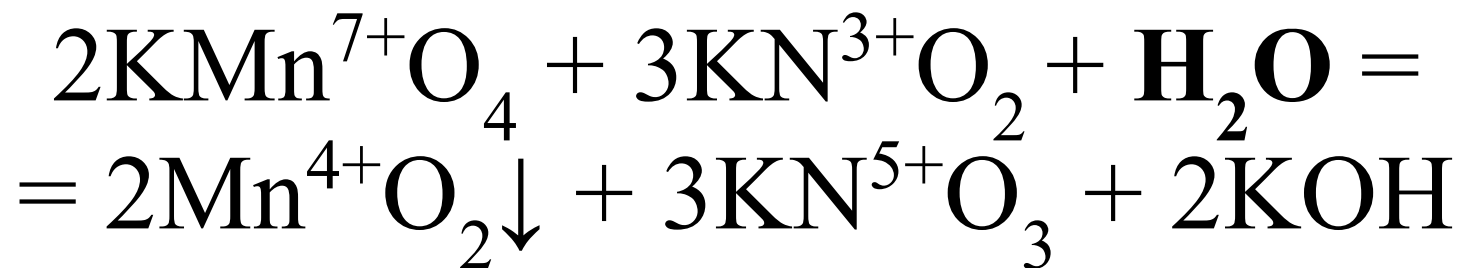
6. Влияние среды на ОВР

Перманганат калия KMnO_4

1. Среда кислая

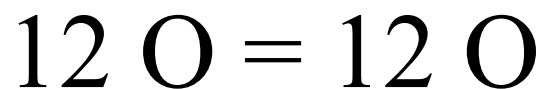
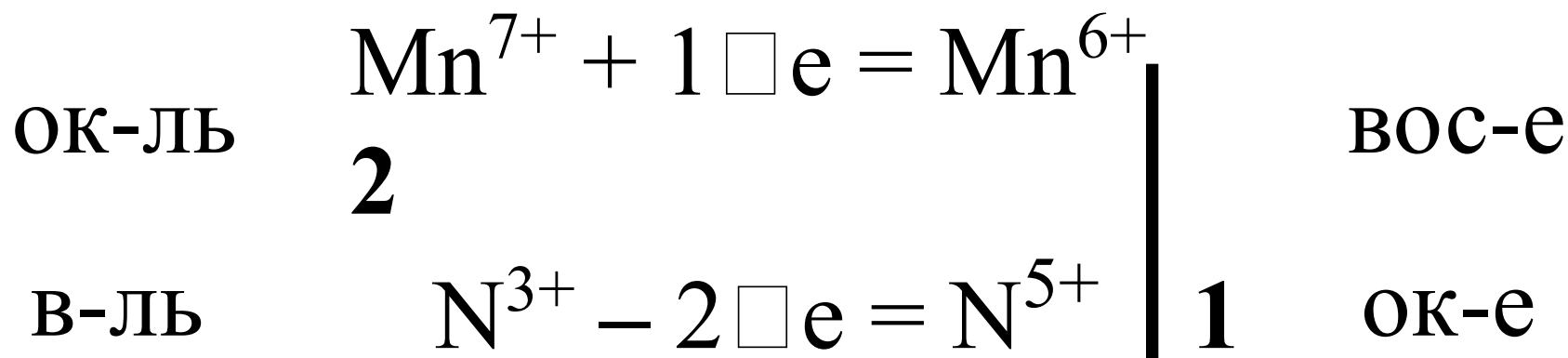
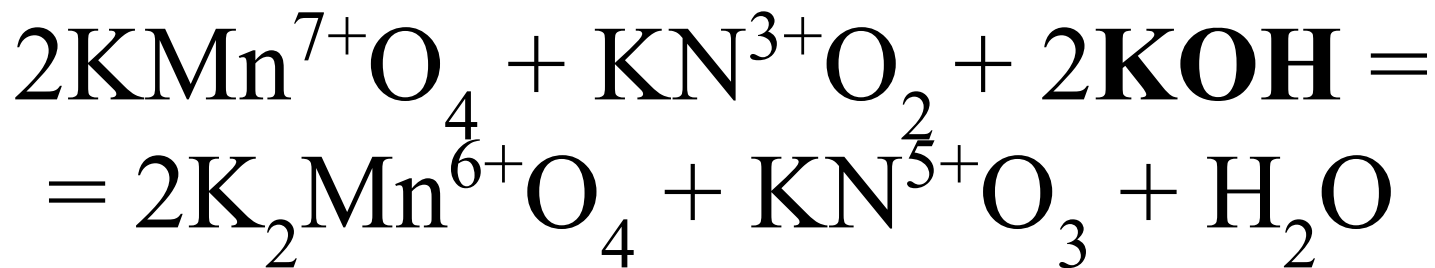


2. Среда нейтральная



$$15 \text{ O} = 15 \text{ O}$$

3. Среда щелочная



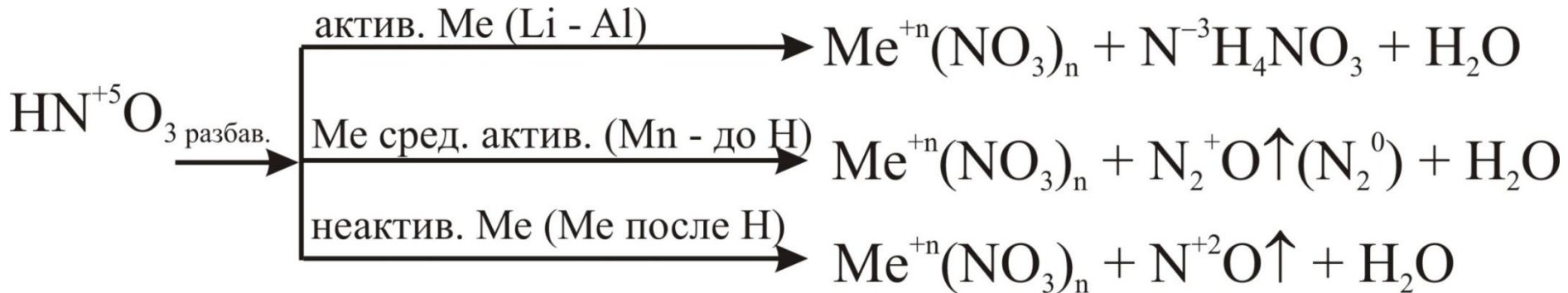
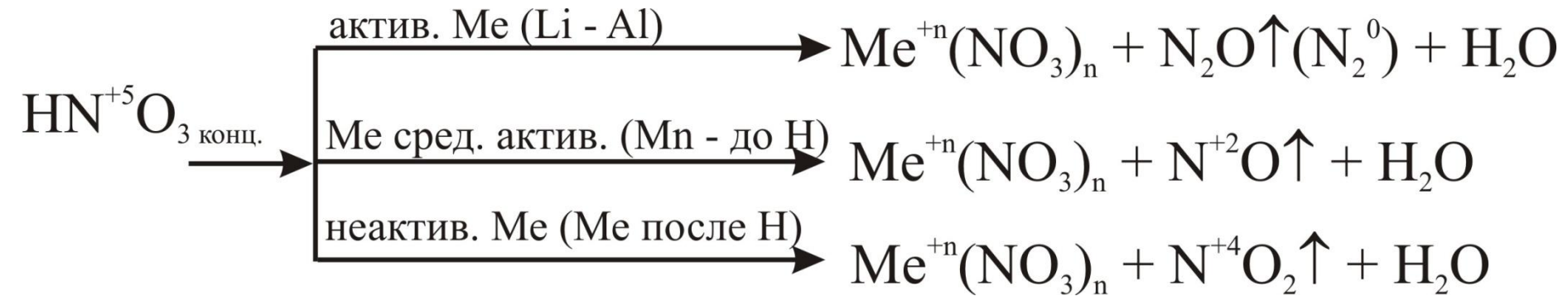
перманганат-ион MnO_4^-

ВОССТАНАВЛИВАЕТСЯ:

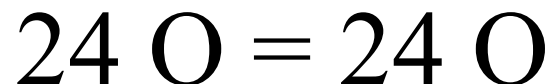
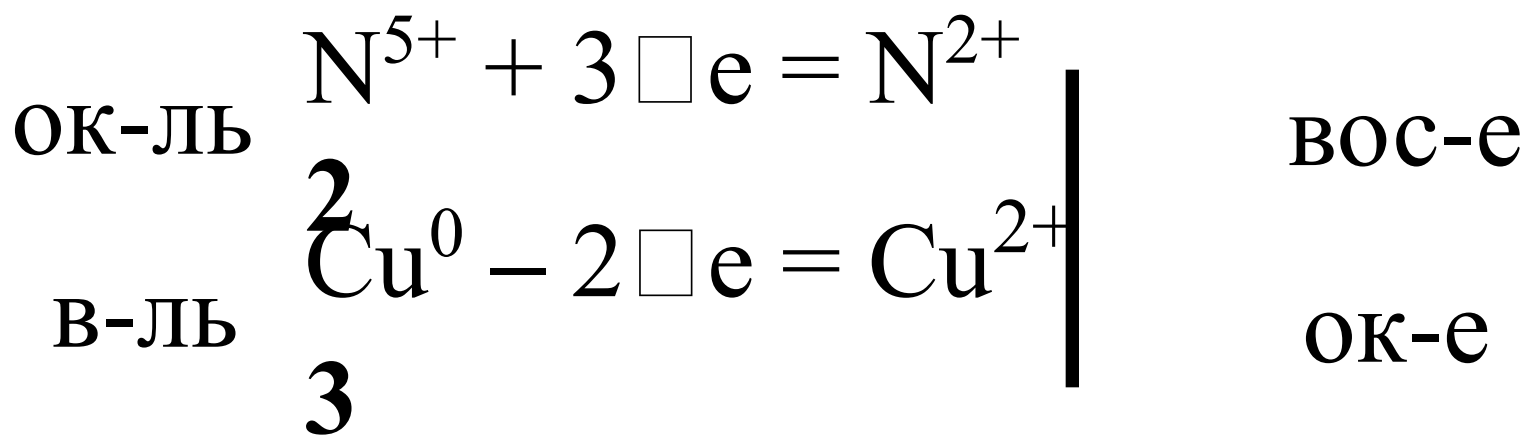
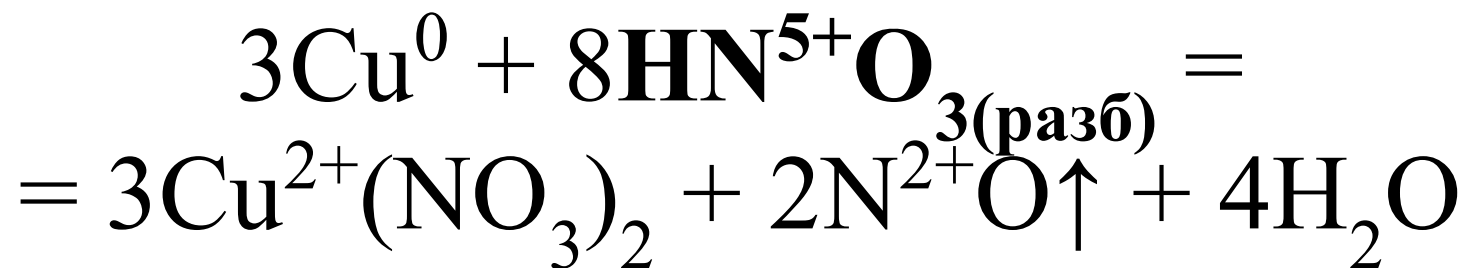


7. Влияние концентрации азотной кислоты на ОВР

«Кислотные вилки»



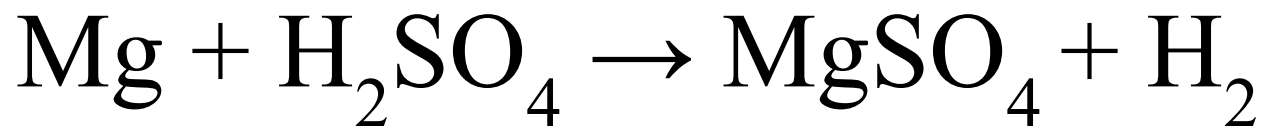
2. Разбавленная азотная к-та



8. Влияние концентрации серной кислоты на ОВР

Серная кислота H_2SO_4

Разбавленная серная кислота



Концентрированная серная кислота

