

Уральский государственный
аграрный университет

Л-9

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

Окислительно- восстановительные реакции

Екатеринбург, 2019

План лекции

- 1. Сущность окислительно-восстановительных реакций и условие их протекания. Степени окисления атомов и порядок их определения. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакции на основе метода электронного баланса.**
- 2. Комплексные соединения металлов, их состав и поведение (устойчивость) в растворах. Константа нестойкости комплексных ионов.**
- 3. Заключение по разделу "Общая и неорганическая химия".**

П.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций и условие их протекания. Степени окисления атомов и порядок их определения. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакции на основе метода электронного баланса.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)



Степень окисления

- формальный (условный) заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.
- Степень окисления: Cl^{+7} , Mo^{+6} , F^{-1}
- Заряд иона в растворе: Ba^{2+} , Na^{+} , S^{2-} (обозн. арабскими цифрами)
- Степень окисления:

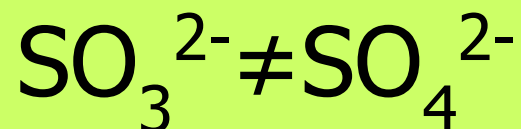
простых веществ равна 0;

атома водорода и щелочных металлов в соединениях равна +1 (исключение для H - гидриды металлов (-1));

атома кислорода в соединениях -2 (исключение – H_2O_2 и F_2O);

атомы щелочноземельных металлов +2 (за исключением Hg); Al и B +3;

атома F в соединениях (-1).

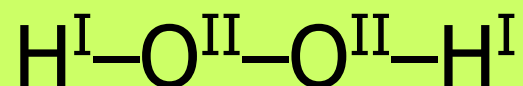


Степень окисления

- не совпадает с истинным зарядом атома в соединении



- не совпадает с валентностью (числом ковалентных связей, обозн. римскими цифрами)

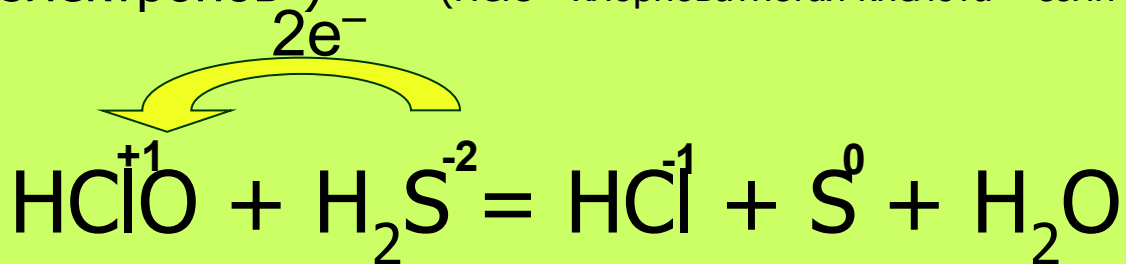


Типичные окислители и восстановители

- Окислители:
 - Простые вещества – содержащие элементы с высокой электроотрицательностью (F_2 , O_2 , Cl_2 и т. д.)
 - Сложные вещества – содержащие элементы в высоких степенях окисления ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 и т.д.)
- Восстановители:
 - Простые вещества – содержащие элементы с низкой электроотрицательностью (металлы, C , H_2 и т.д.)
 - Сложные вещества – содержащие элементы в низких степенях окисления (NH_3 , H_2S , AsH_3 и т.д.)

Изменение степени окисления

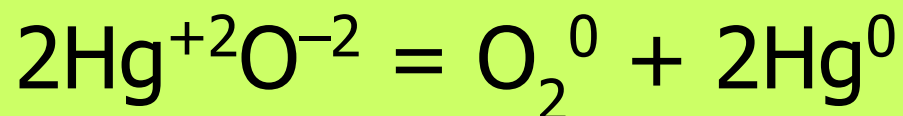
= перераспределение электронной плотности ("передача электронов") (HClO - хлорноватистая кислота – соли гипохлориты)



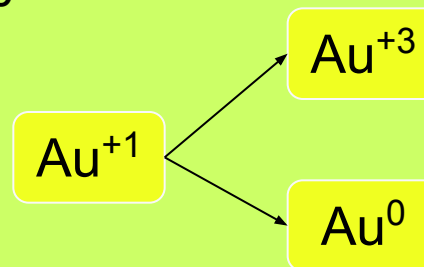
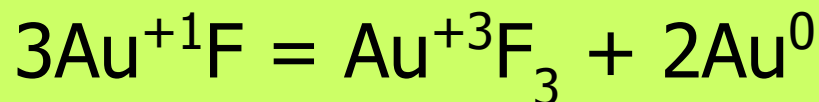
Окислитель (Ок) Cl^{+1} , HClO	Восстановитель (Вс) S^{-2} , H_2S
Понижает степень окисления	Повышает степень окисления
Принимает электроны	Отдает электроны
Восстанавливается	Окисляется
$\text{Cl}^{+1} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^{-1}$	$\text{S}^{-2} - 2\text{e}^- = \text{S}^0$

Типы ОВР

- **Внутримолекулярные реакции** (окислитель и восстановитель - в одной и той же молекуле)

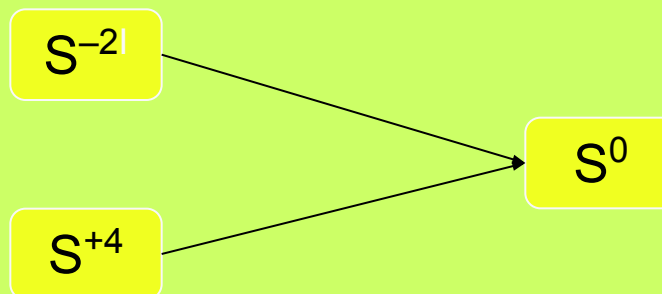
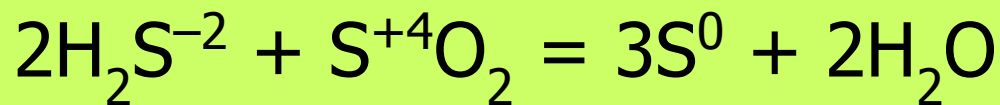
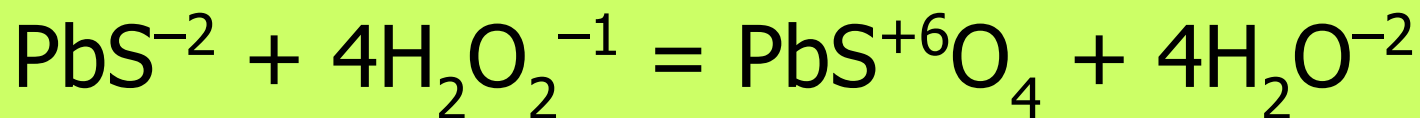
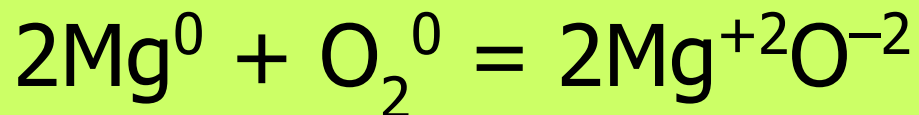


Дисмутация (диспропорционирование)



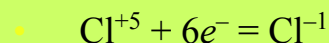
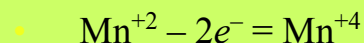
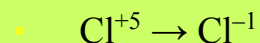
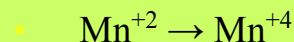
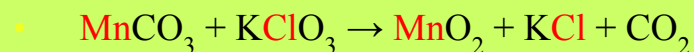
Типы ОВР

- Межмолекулярные реакции (окислитель и восстановитель - в разных молекулах)

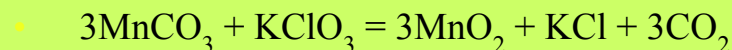
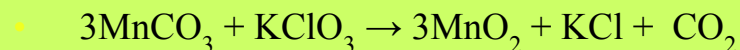
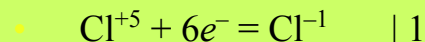
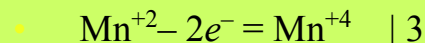


Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронного баланса

- 1. Записывают формулы реагентов и продуктов, находят элементы, которые понижают и повышают степени окисления.
- 2. Записывают атомы с указанием изменяющихся степеней окисления.
- 3. Составляют уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая для каждой из них законы сохранения числа атомов и заряда.
- 4. Находят наименьшее общее кратное (н.о.к.) числа переданных в каждой полуреакции электронов и подбирают дополнительные множители для уравнений полуреакций так, чтобы число принятых электронов стало равным числу отданных электронов.
- 5. Проставляют полученные коэффициенты в схему реакции
- 6. Уравнивают числа остальных атомов.



- н.о.к. 6



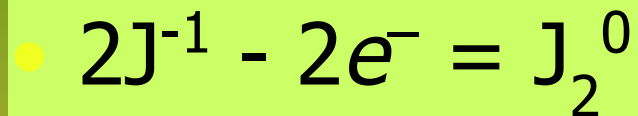
Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронного баланса



окислитель

н.о.к. 2

2 пр. восстановления



восстановитель

1 пр. окисления



Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронного баланса



восстановитель

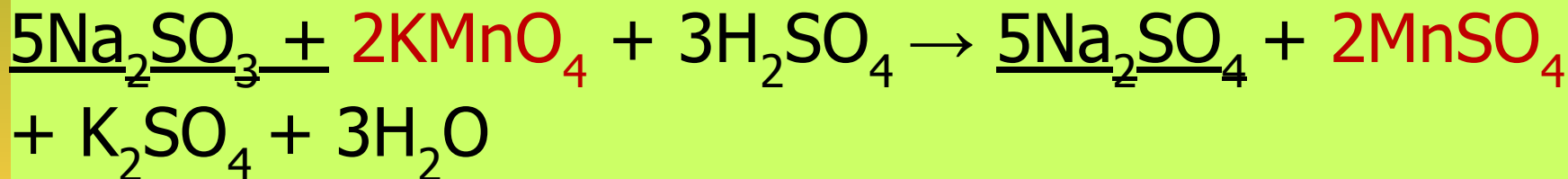
н.о.к. **10**

5 пр. окисления

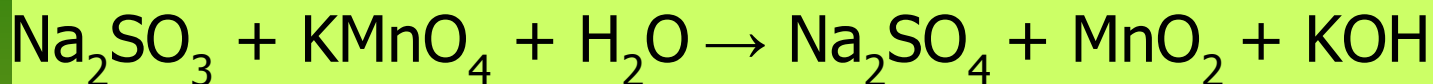


окислитель

2 пр. восстановления



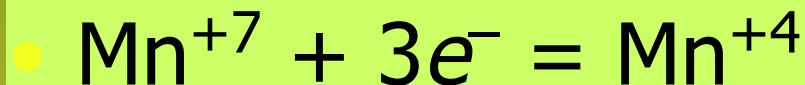
Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронного баланса



восстановитель

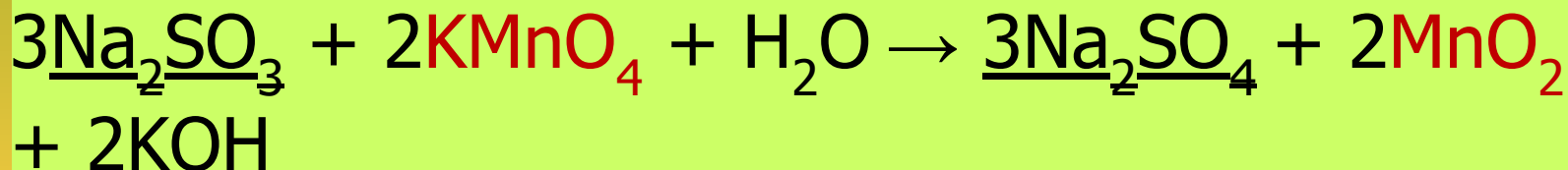
н.о.к. **6**

3 пр. окисления

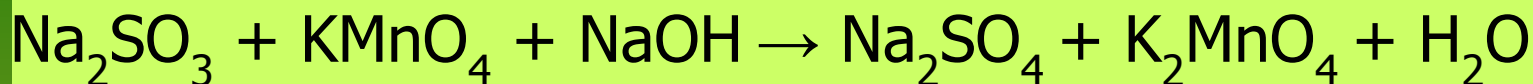


окислитель

2 пр. восстановления



Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронного баланса



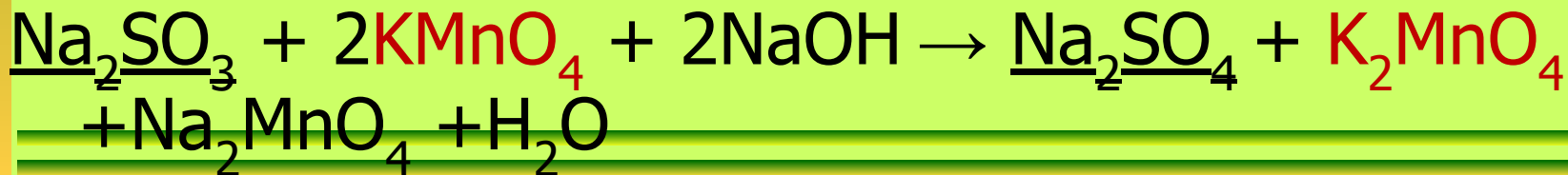
восстановитель



окислитель

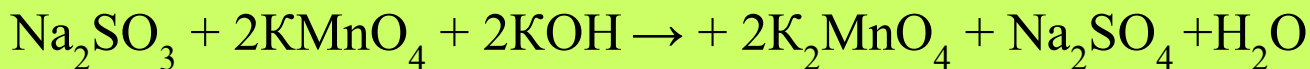
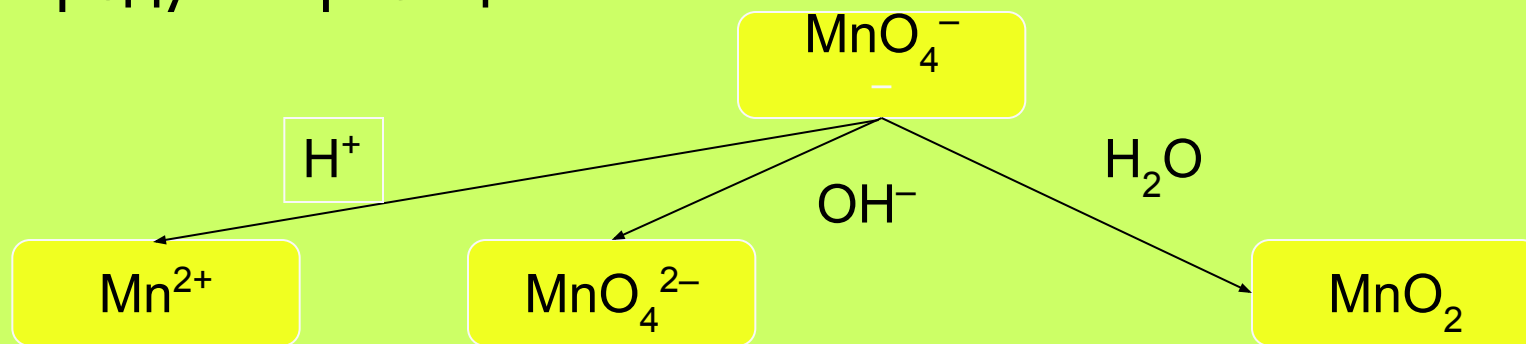
1 пр. окисления

2 пр. восстановления



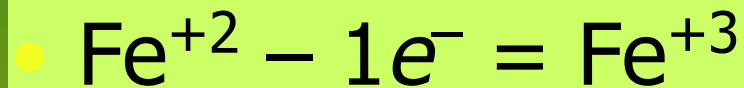
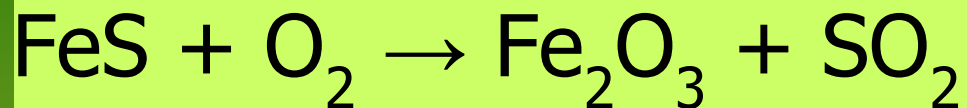
Влияние среды

- Продукты реакции



(СМ. ЛАБОРАТОРНУЮ РАБОТУ)

Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронного баланса



восстановители



окислитель

$-7e^-$

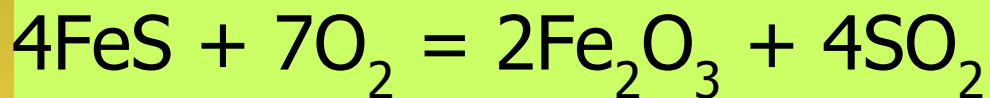
4

пр. окисления

$+4e^-$

7

пр. восстановления

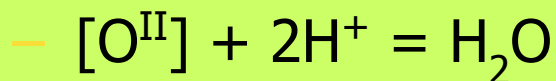
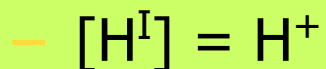


Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР. Метод электронно-ионных полуреакций

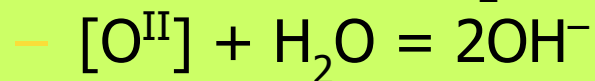
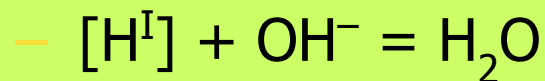
- 1. Записывают формулы реагентов и продуктов, находят окислитель, восстановитель и среду.
 - 2. Записывают формулы окислителя и восстановителя и соответствующие продукты реакции в ионном виде.
 - 3. Составляют ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая для каждой из них законы сохранения числа атомов и заряда.
 - 4. Находят наименьшее общее кратное (н.о.к.) числа переданных в каждой полуреакции электронов и подбирают дополнительные множители для уравнений полуреакций так, чтобы число принятых электронов стало равным числу отданных электронов.
 - 5. Составляют ионное уравнение реакции
 - 6. Уравнивают числа остальных атомов, участвующих в реакции, и получают уравнение реакции с подобранными коэффициентами.
- $$\underset{\text{Ок}}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + \underset{\text{Среда}}{\text{H}_2\text{SO}_4} + \underset{\text{Вс}}{\text{H}_2\text{S}} \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \dots$$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ (Оф)} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \text{ (Вф)}$
 - $\text{H}_2\text{S} \text{ (Вф)} \rightarrow \text{S} \text{ (Оф)}$
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{H}_2\text{S} - 2\text{e}^- = \text{S} + 2\text{H}^+$$
- н.о.к. 6
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad | \quad 1$
 - $\text{H}_2\text{S} - 2\text{e}^- = \text{S} + 2\text{H}^+ \quad | \quad 3$
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Подбор числа атомов водорода и кислорода

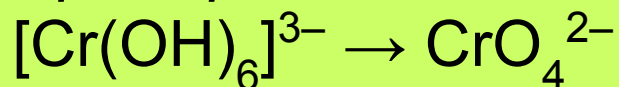
- Кислотная среда



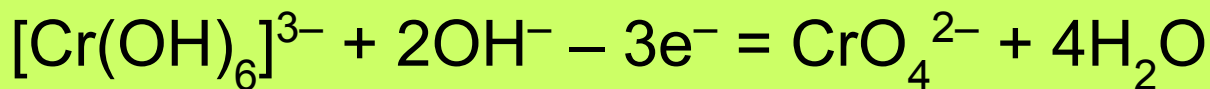
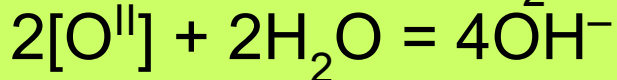
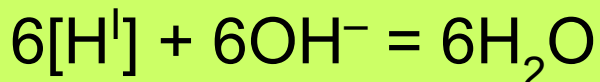
- Щелочная среда



Пример



Щелочная среда



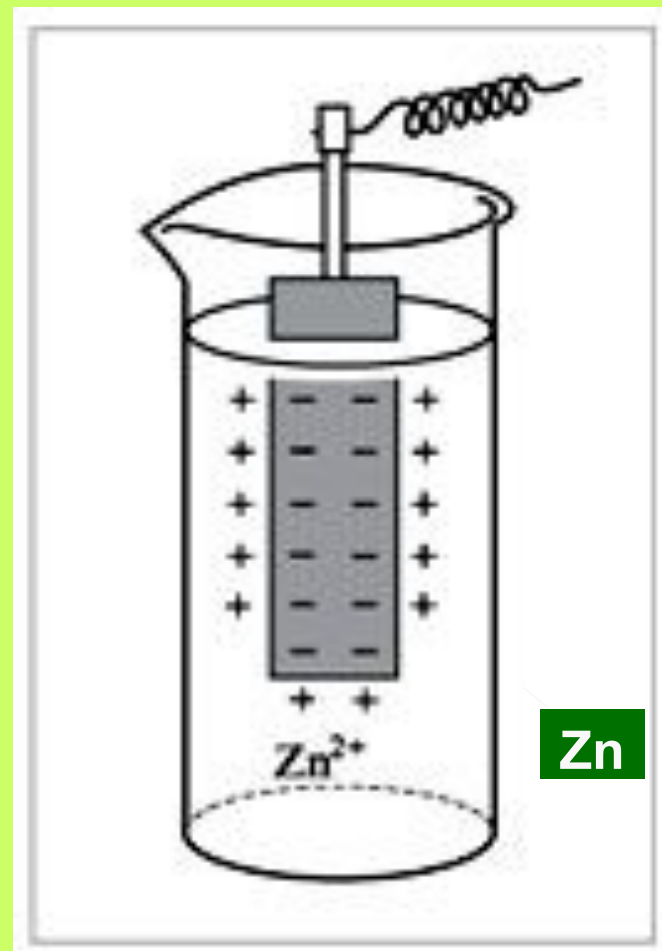
Направление ОВР

- $\text{Br}^- + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Br}^- + \text{Fe}^{3+} \neq \text{Br}_2 + \text{Fe}^{2+}$
- $\text{Br}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Fe}^{3+}$

- Количественная мера окислительной способности Ок (и восстановительной способности Вс) – электродный потенциал ϕ (греческая буква “фи”)

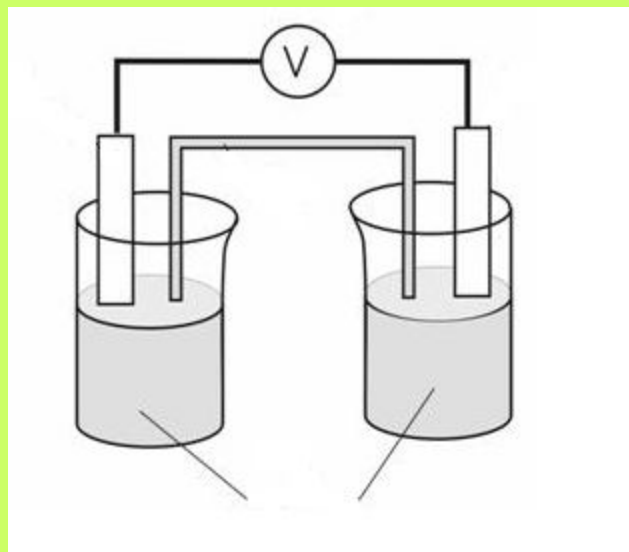
Электродный потенциал ϕ

- электрический потенциал электрода, на котором одновременно и с равными скоростями протекают полуреакция восстановления окисленной формы (Оф) и обратная ей полуреакция окисления соответствующей восстановленной формы (Вф)



Разность потенциалов $\Delta\varphi$

- $O\varphi(1) + B\varphi(2) \rightleftharpoons B\varphi(1) + O\varphi(2)$
- $O\varphi(1) + n_1 e^- \rightleftharpoons B\varphi(1)$
- $B\varphi(2) - n_1 e^- \rightleftharpoons O\varphi(2)$



$O\varphi(1)/B\varphi(1)$

φ_1

$O\varphi(2)/B\varphi(2)$

φ_2

(-) Fe | Fe⁺² || Cu⁺² | Cu (+)

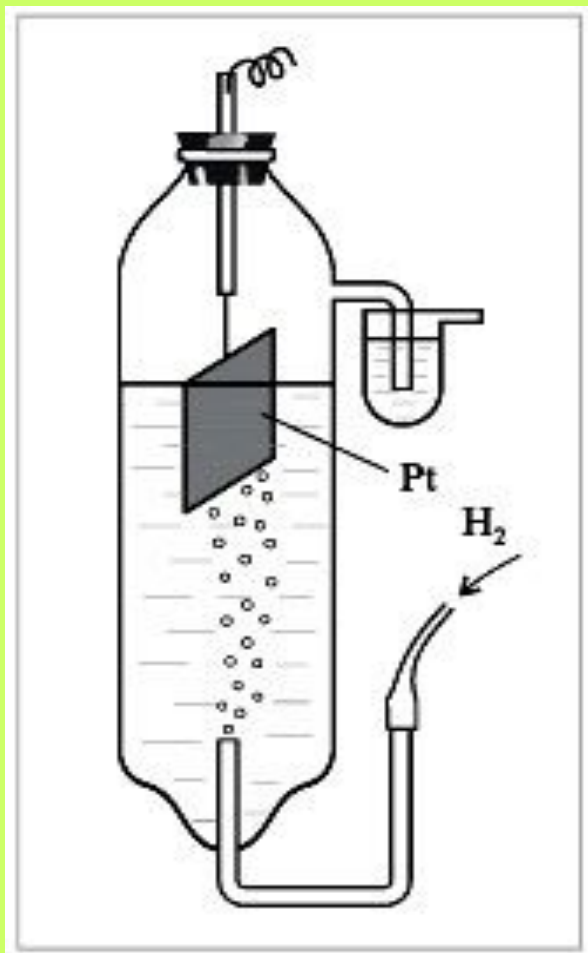
(гальванический элемент)

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$$

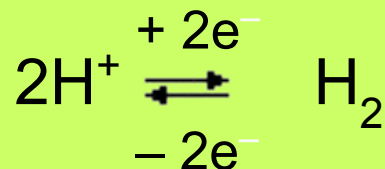
$$\Delta\varphi > 0 \quad \rightarrow$$

$$\Delta\varphi < 0 \quad \leftarrow$$

Стандартный водородный электрод



Платиновый электрод, покрытый платиновым порошком, в водном растворе кислоты с $c(\text{H}^+) = 1$ моль/л и омываемый газообразным водородом ($p = 1$ атм) при 298 К



$$\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В (условно!)}$$

Стандартный потенциал полуреакции восстановления φ°

- $O\phi + H_2 \rightleftharpoons V\phi + 2H^+$
- $\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(O\phi/V\phi) - \varphi^\circ(H^+/H_2) = \varphi^\circ(O\phi/V\phi)$
- Данные приведены в справочниках
- Стандартные условия:
 - $c_i = 1$ моль/л (для каждого участника реакции в растворе)
 - $p_i = 1$ атм (для каждого газообразного участника реакции)
 - $T = 298$ К (обычно)
ст.у. \neq н.у. (0°C , 1 атм)

Сравнение φ°

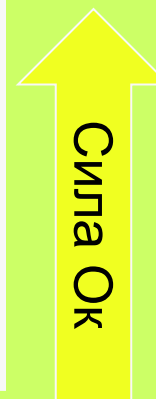
Электрохимический ряд напряжений

ЭХРН

	Li	Zn	Pb	H	Cu	Au
φ° , В (M^{n+}/M)	-3,1	-0,8	-0,1	0	+0,3	+1,4

Сила Ок и Вс

Оф	Вф	φ° , В
PbO_2	Pb^{2+}	1,5
Br_2	Br^-	1,1



Критерий протекания ОВР в стандартных условиях

- ОВР протекает в прямом направлении в стандартных условиях, если
$$\Delta\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Ок}) - \varphi^{\circ}(\text{Вс}) > 0 \text{ В}$$
- ОВР протекает в обратном направлении в стандартных условиях, если
$$\Delta\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Ок}) - \varphi^{\circ}(\text{Вс}) < 0 \text{ В}$$

Уравнение Нернста

- На практике стандартные условия не используются
 $O\phi + ne^- = B\phi$

$$\varphi(O\phi/B\phi) = \varphi^0(O\phi/B\phi) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(O\phi)}{c(B\phi)}$$

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

$$\varphi(MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}) = \varphi^0(MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

- Во время протекания реакции φ измерить нельзя, но можно вычислить
- По мере протекания реакции $\varphi(Ok) \downarrow$, а $\varphi(Bc) \uparrow$
- Когда $\varphi(Ok) = \varphi(Bc)$, реакция прекращается

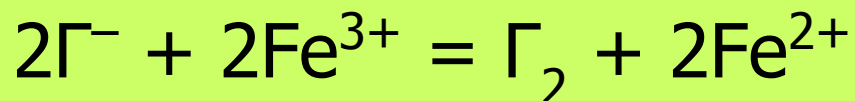
Критерий полноты протекания

ОВР (В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ)

- ОВР протекает в прямом направлении до конца при любых начальных условиях, если $\Delta\varphi^{\circ} > 0,4 \text{ В}$
- ОВР протекает в обратном направлении до конца при любых начальных условиях, если $\Delta\varphi^{\circ} < -0,4 \text{ В}$

Пример

Какие галогениды могут быть окислены катионом Fe^{3+} в стандартных условиях?



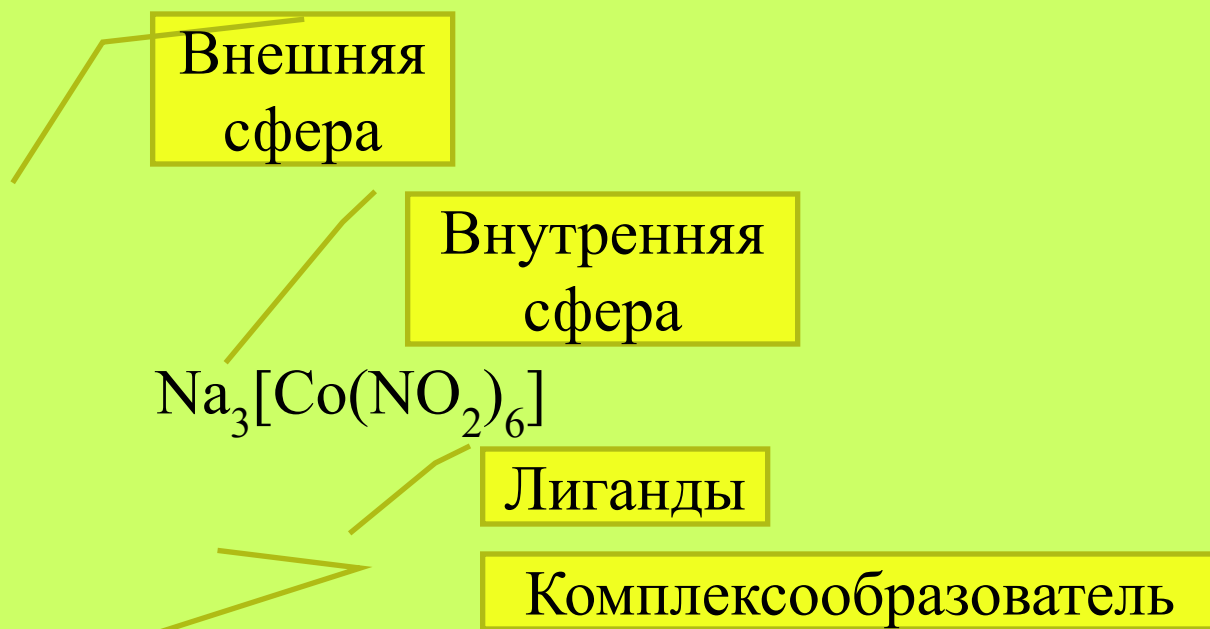
Оф/Вф	$\varphi^\circ, \text{В}$	$\Delta\varphi^\circ, \text{В}$	ст.у.
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77		
F_2/F^-	2,86	-2,09	←
Cl_2/Cl^-	1,36	-0,59	←
Br_2/Br^-	1,07	-0,30	←
I_2/I^-	0,54	+0,23	→

П2. Комплексные соединения металлов, их состав и поведение (устойчивость) в растворах. Константа нестойкости комплексных ионов.

Комплексные соединения

- сложные вещества, образованные из **реально** существующих более простых формульных единиц (частиц).
- Включают внутреннюю сферу (ковалентные связи) и внешнюю сферу (ионные связи)
- В растворе – диссоциация внешней сферы
$$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] = \text{Na}^+ + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$$

Комплексные соединения



Координационное число (КЧ) 6
Дентатность лиганда 1
Заряд комплекса 3–

Номенклатура комплексных соединений

- Число лигандов
моно, ди, три, тетра, пента и т.д.
- Названия лигандов
 - Анионные
Cl⁻ хлоро, H⁻ гидридо, OH⁻ гидроксо, O²⁻ оксо, S²⁻ тио
 - Нейтральные
H₂O аква, NH₃ амин
 - Катионные
H⁺ гидро
- Комплексообразователь
 - Нейтральный или катионный комплекс
русский корень
 - Анионный комплекс
латинский корень

Примеры

- Гексанитрокобальтат(III) натрия
 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- Гидроксид диамминсеребра(I)
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- Тетраиодомеркурат(II) калия
 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- Тетрароданомеркурат(II) аммония
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$



Примеры

- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ катион тетрааквамеди(II)
- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ тетрагидроксоцинкат-ион
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ катион гидроксопентааквахрома(III)
- $\text{K}[\text{BF}_4]$ тетрафтороборат калия

Комплексные соединения в растворах



Первичная диссоциация комплексных соединений



Вторичная диссоциация комплексов



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$

Диссоциация комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя) количественно характеризуется константами нестойкости комплексов K_{H} .

Константы нестойкости некоторых комплексов

Комплексный ион	Константа нестойкости
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

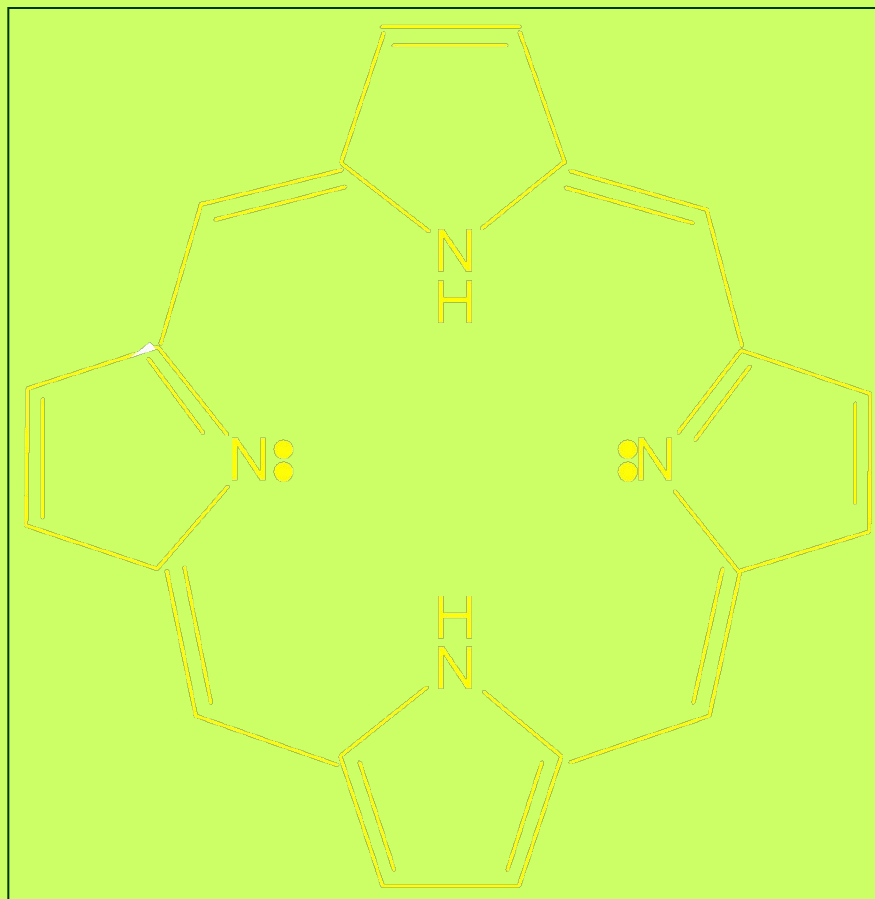
Что же такое комплексы?

- **Комплексные соединения** – вещества, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов).

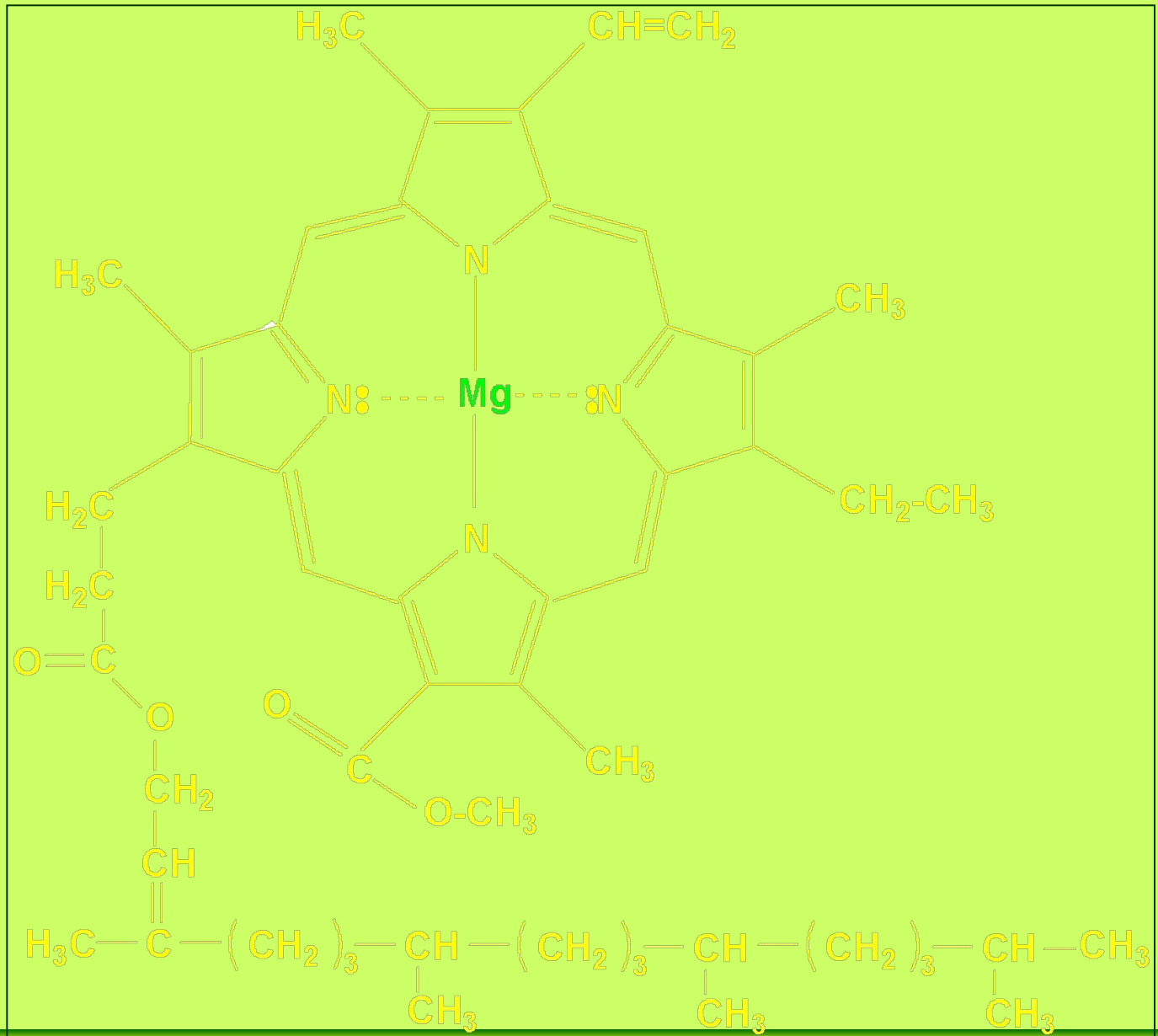
В растворе лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу.

Порфирин

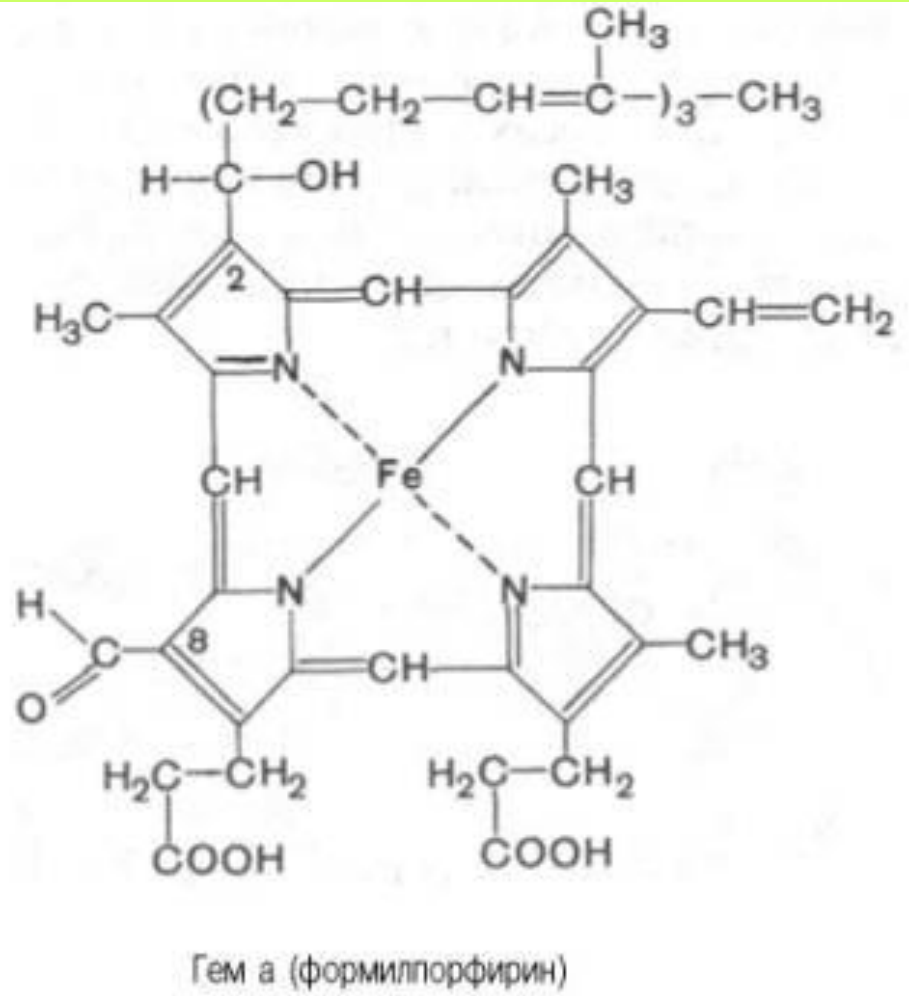
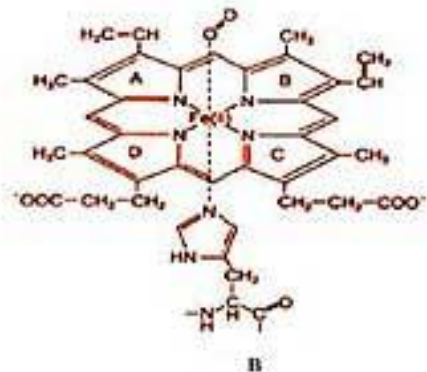
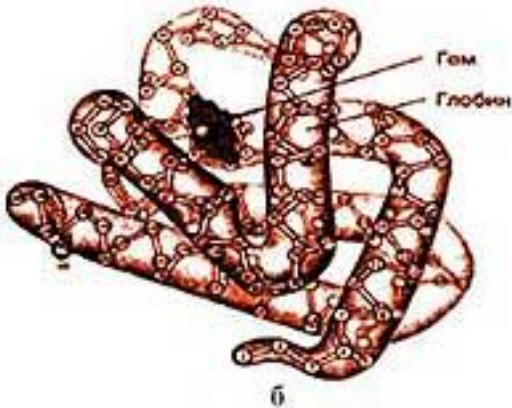
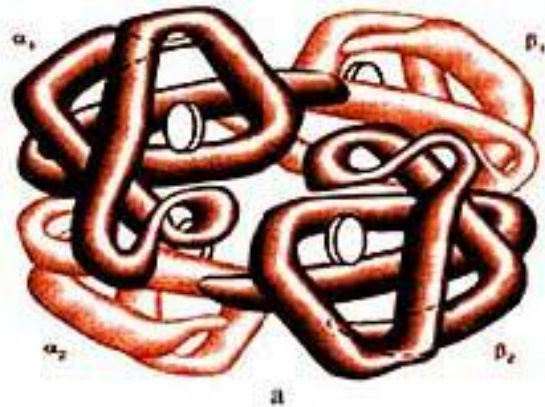
Хелатирующий лиганд, способный к комплексообразованию даже со щелочными металлами. Входит в состав небелковой части молекулы гемоглобина, хлорофилла и ряда других ферментов.



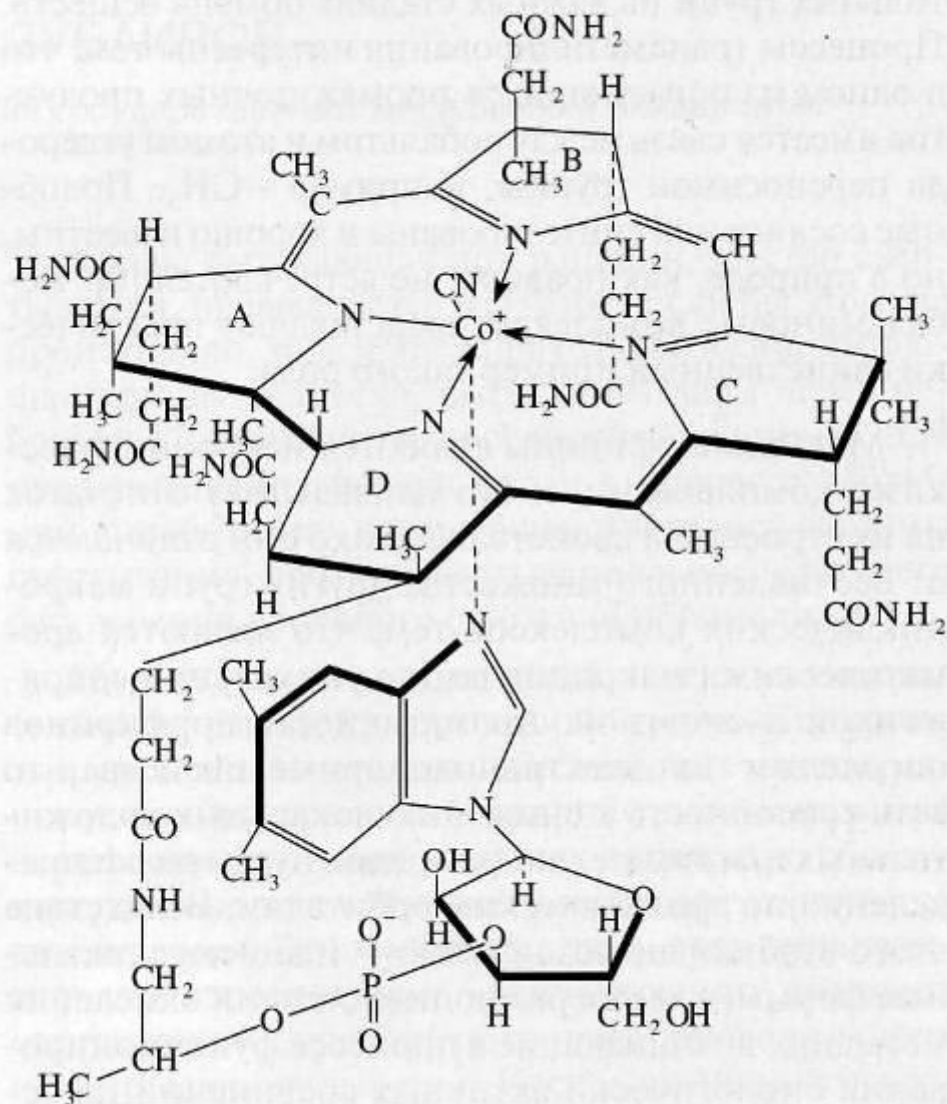
Хлорофилл



Гемоглобин



B₁₂



1964 г. – Дороти Ходжкин

Дополнительный слайд:

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Эквивалент – условная (реально не существующая) частица, в z раз меньшая, чем формульная единица

z – эквивалентное число (≥ 1)

- Формульная единица

- n , моль
- M , г/моль
- V_M , л/моль
- c , моль/л (M)

- Эквивалент

- $n_{eq} = z n$, моль-ЭКВ
- $M_{eq} = M / z$, г/моль-ЭКВ
- $V_{eq} = V_M / z$, л/моль-ЭКВ
- $c_{eq} = z c$, моль-ЭКВ/л (н., N)

Закон эквивалентов

Для реакции $aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$

$$n_{eq}(A) = n_{eq}(B) = n_{eq}(D) = n_{eq}(E) = \dots$$

Вопросы к экзамену

по общей и неорганической химии

1. Понятия: материя, вещество. Предмет науки химия
2. Качественная и количественная характеристика состава атомов
3. Строение электронных оболочек атомов. Квантовые числа. Энергетические уровни и подуровни, атомные электронные орбитали.
4. Правила составления электронных формул и схем строения электронных оболочек атомов (принцип минимальной энергии, правила Клечковского, Хунда, принцип Паули)
5. Сущность периодического закона. Причина периодической повторяемости химических свойств и количественных характеристик атомов с увеличением зарядов их ядер
6. Строение периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева. Характер и причины изменения металлических и неметаллических свойств, радиусов, энергии ионизации, энергии сродства к электрону, электроотрицательности атомов в периодах и группах периодической системы
7. Основные типы химической связи (ковалентная, ионная, металлическая), механизм их образования и свойства
8. Классы сложных неорганических соединений. Состав, номенклатура, химические свойства и реакции оксидов, кислот, оснований и солей

Вопросы к экзамену (продолжение)

10. Основные законы химии: закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава вещества, закон Авогадро и два следствия из него. Применение этих законов для вычисления состава, массы и объема веществ
11. Основы термодинамики. Тепловой эффект химической реакции, изменение энтальпии химической реакции. Закон Гесса. Пример расчета изменения энтальпии реакции
12. Понятия скорости гомогенной и гетерогенной реакций. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, давления, температуры. Закон действия масс, правило Вант-Гоффа.
13. Сущность химического равновесия и условие его наступления. Константа химического равновесия. Определение направления смещения химического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье.
14. Понятие раствора. Типы растворов. Способы выражения состава (концентрации) растворов
15. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты
16. Реакции ионного обмена, условия их протекания. Порядок составления ионных уравнений
17. Диссоциация воды, ионное произведение воды. Водородный показатель. Шкала pH растворов
18. Гидролиз солей
19. Сущность окислительно-восстановительных реакций и условие их протекания. Степени окисления атомов и порядок их определения. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций на основе метода электронного баланса
20. Комплексные соединения металлов, их состав и поведение (устойчивость) в растворах. Константа нестойкости комплексных ионов.
21. Химия s, p, d- и f-элементов таблицы Менделеева
22. Химия биогенных элементов. Понятие о микроэлементах.

Литература

Кафедра химии УрГАУ/ ВКонтакте

Vk.com/club86527277

Тел кафедры: 221-41-03

**1. О.С. Габриелян и др. Химия. Учебное пособие/.
М.: Академия, 2012.**

**2. И.К. Циткович. Курс аналитической химии. –
Изд. “Лань”, 2007.**

**3. И.И. Грандберг. Н.Л. Нам. Органическая химия.-
Дрова, 2009.**

Дополнительная:

**Г.П. Хомченко, И.К. Циткович. Неорганическая
химия. – М.. Высшая школа, 2009.**

Методические указания для самостоятельной работы