

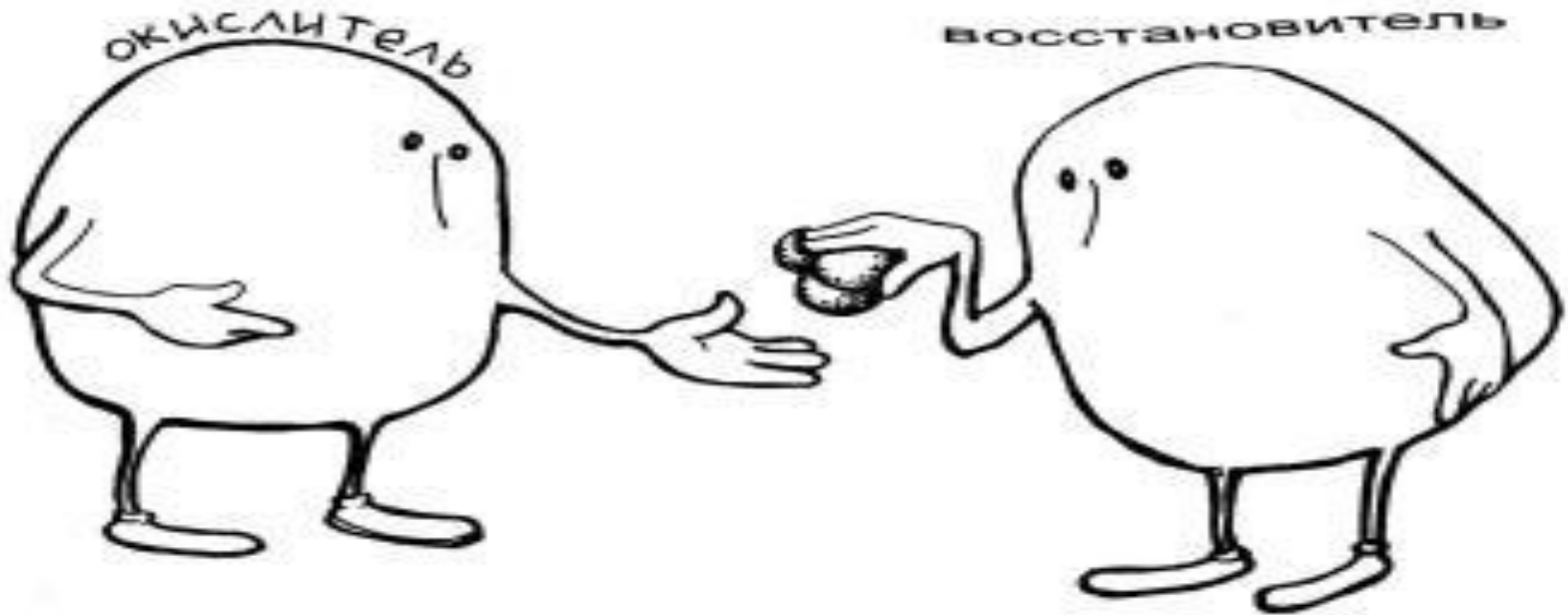
# Окислительно- восстановительные реакции. Электролиз.

# План лекции

- 1. Основные понятия и определения.
- 2. Метод электронного баланса.
- 3. Классификация ОВР.
- 4. Значение ОВР.
- 5. Электролиз как окислительно-восстановительный процесс; практическое использование.

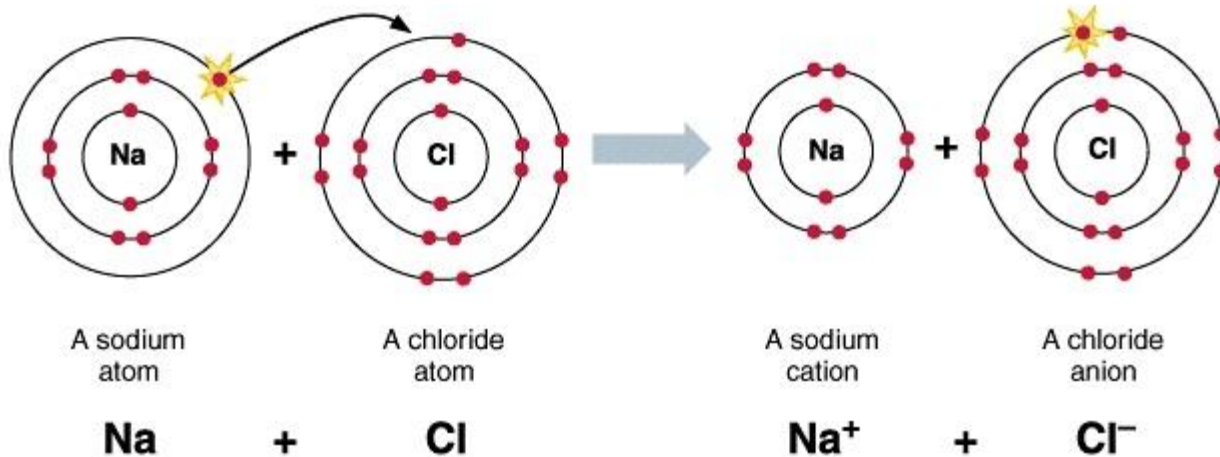
# Чем заняты эти парни?

- Кто из них натрий, кто хлор?




# Как атомы превращаются в ионы

- Почему атом натрия *отдает*, а атом хлора *присоединяет* электрон?



# ЭО – способность *удерживать* электроны

## Увеличение электроотрицательности



1 <b>H</b> Hydrogen 1.00794																	2 <b>He</b> Helium 4.003
3 <b>Li</b> Lithium 6.941	4 <b>Be</b> Beryllium 9.012182											5 <b>B</b> Boron 10.811	6 <b>C</b> Carbon 12.0107	7 <b>N</b> Nitrogen 14.00674	8 <b>O</b> Oxygen 15.9994	9 <b>F</b> Fluorine 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797
11 <b>Na</b> Sodium 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.3050											13 <b>Al</b> Aluminum 26.981538	14 <b>Si</b> Silicon 28.0855	15 <b>P</b> Phosphorus 30.973761	16 <b>S</b> Sulfur 32.066	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.4527	18 <b>Ar</b> Argon 39.948
19 <b>K</b> Potassium 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanium 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.9415	24 <b>Cr</b> Chromium 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933200	28 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.92160	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.80
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.4678	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.90638	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.710	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29
55 <b>Cs</b> Cesium 132.90545	56 <b>Ba</b> Barium 137.327	57 <b>La</b> Lanthanum 138.9055	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.9479	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.207	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.217	78 <b>Pt</b> Platinum 195.078	79 <b>Au</b> Gold 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.3833	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98038	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89 <b>Ac</b> Actinium (227)	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (261)	105 <b>Db</b> Dubnium (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (263)	107 <b>Bh</b> Bohrium (262)	108 <b>Hs</b> Hassium (265)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (266)	110	111 (269)	112 (277)	113	114				

Himege

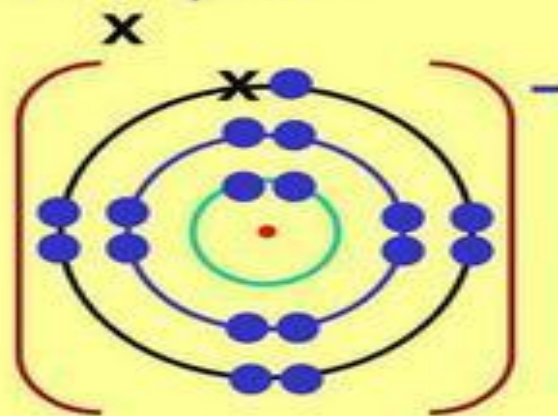
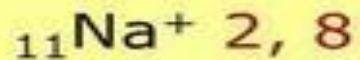
# Правило октета

Образование ионов из атомов

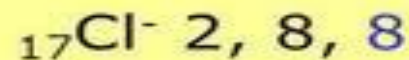
Переносится 1 электрон



катион натрия



хлорид-ион



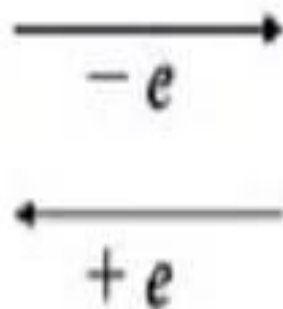
## ***Степень окисления (СО)***

- Это ***условный заряд*** на атоме элемента в соединении, рассчитанный исходя из предположения, что все общие ***электронные пары перешли от менее электроотрицательного (ЭО) к более ЭО атому.***
- ***Не путать СО с валентностью !!!***

# Важное определение

- **OBR** - это такие химические реакции, в которых происходит передача ЭЛЕКТРОНОВ от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего **изменяется степень окисления** атомов, входящих в состав этих частиц.





Восстановитель  
повышает степень  
окисления,  $-e$ ,  
окисление

Окислитель  
понижает степень  
окисления,  $+e$ ,  
восстановление

# Правила расчета степени окисления (СО)

- 1. Сумма СО всех атомов в частице равна заряду этой частицы.
- 2. Более электроотрицательным атомам соответствует более низкая СО.
- 3. Щелочные металлы, фтор, бор, алюминий **ИМЕЮТ ПОСТОЯННЫЕ** степени окисления
- 4. Максимальная СО равна номеру группы в **ПС** ( **ЕСТЬ** исключения).

# Атомы имеющие постоянную степень окисления

-2	•O (исключение составляет $O^{+2}F_2, H_2O_2^{-1}$ )
-1	•H в соединениях металлов
+1	•H, Ag, •Все элементы IA группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
+2	Be, Mg, Ca, Sr, Ba (все элементы IIA группы), Zn
+3	B, Al (все элементы IIIA группы)
0	Атомы в молекулах простых веществ и атомы в свободном виде ( $H_2^0, O_2^0, Cl_2^0, H^0, O^0, Cl^0, Al^0$ )

постоянная степень окисления Me A групп  
совпадает с номером группы в ПСХЭ



# Переменные СО серы

$S^{-2}$	$s^2p^6$	—	восст.	кисл.	$H_2S, Na_2S$
$S^0$	$s^2p^4$	окисл.	восст.	—	S
$S^{+4}$	$s^2p^0$	окисл.	восст.	кисл.	$SO_2, H_2SO_3,$ $Na_2SO_3$
$S^{+6}$	$s^0p^0$	окисл.	—	кисл.	$SO_3, H_2SO_4,$ $Na_2SO_4$

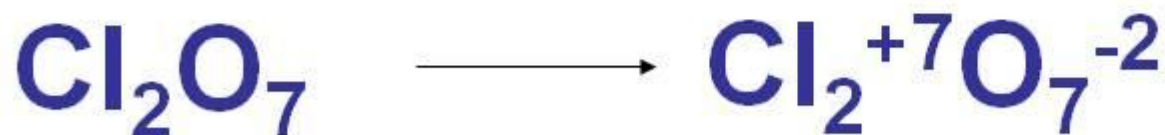
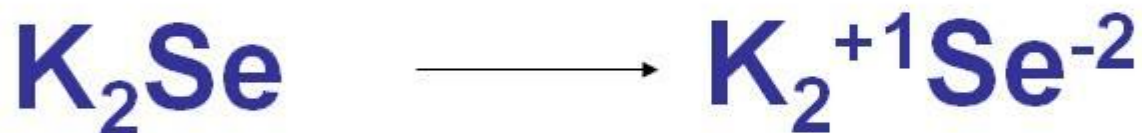
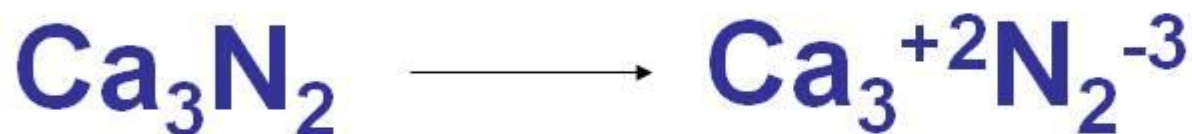
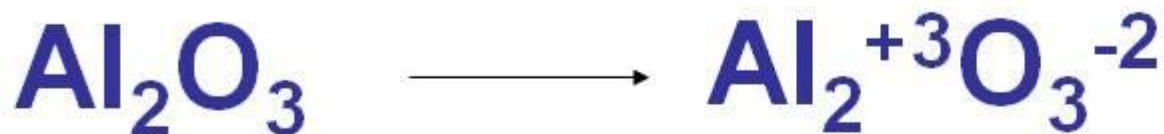
# Переменные СО атома азота

$N^{-3}$	$s^2p^6$	—	восст.	осн.	—	$NH_3, NH_4Cl$
$N^0$	$s^2p^3$	окисл.	восст.	—	—	$N_2$
$N^{+3}$	$s^2p^0$	окисл.	восст.	—	кисл.	$HNO_2, KNO_2$
$N^{+5}$	$s^0p^0$	окисл.	—	—	кисл.	$HNO_3, KNO_3$

# СО железа в его соединениях

+VIII	—	$\text{FeO}_4$
+VI	—	$\text{FeO}_4^{2-}$ , $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , $\text{BaFeO}_4$
+III	—	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}(\text{OH})$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{NaFeO}_2$ , $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$
+II	—	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{FeO}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{FeSO}_4$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{FeS}$
0	—	$\text{Fe}$

# Определите степени окисления элементов



# Окислительно- восстановительные реакции



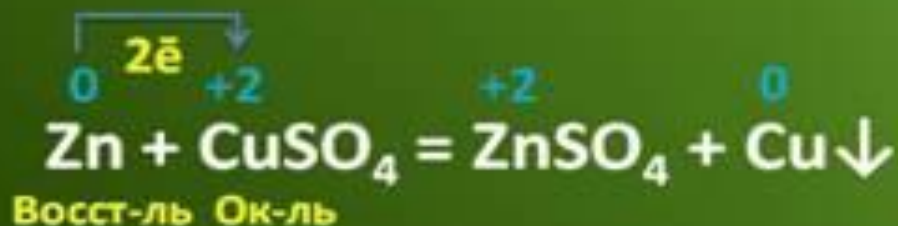
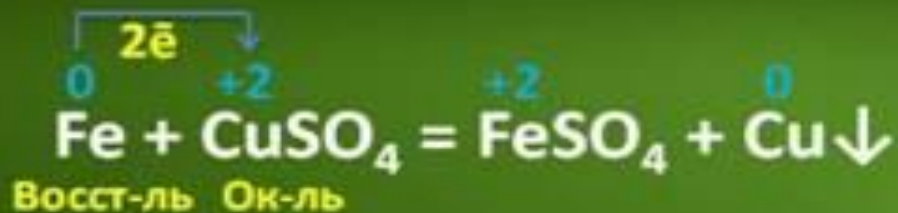
- $\text{Mg}^0 - 2e \rightarrow \text{Mg}^{+2}$  -  
восстановитель (окисляется)
- $\text{Cl}_2^0 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^{-1}$  – окислитель  
(восстанавливается)



# Основные понятия

- Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе ОВР *приобретает* электроны.  
Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе ОВР *отдает* электроны.  
Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряженную восстановленную форму. Окисление – процесс, в ходе которого восстановитель отдает электроны и переходит в сопряженную окисленную форму.

Может ли реакция протекать справа  
налево?



## Направление ОВР

- **Термодинамические процессы**, в том числе ОВР, протекают **самопроизвольно только в случае уменьшения свободной энергии Гиббса (G), т. е. когда из более сильных окислителя и восстановителя образуются менее сильные окислитель и восстановитель, соответственно.**

## Связь энергии Гиббса и ЭДС

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \text{ЭДС} \quad (4)$$

Если ЭДС > 0, то реакция возможна.

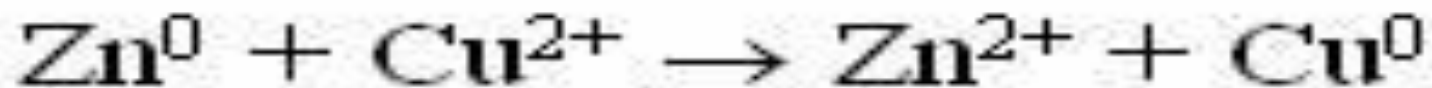
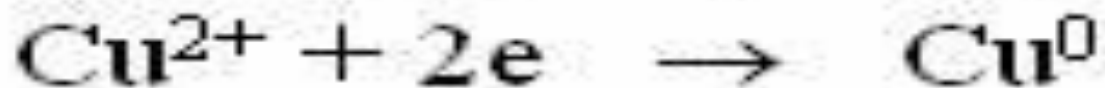
Если ЭДС < 0, то реакция невозможна.

# Стандартный окислительно-восстановительный потенциал ( $E_0$ )

- $\text{ЭДС} = E_0 \text{ ок. формы} - E_0 \text{ восст. формы}$   
**Количественной характеристикой**  
**ОВ способности веществ и является**  
 **$E_0$  - стандартный окислительно-**  
**восстановительный потенциал.**  
**Чем больше положительное**  
**значение  $E_0$  (В), тем более**  
**сильным является окислитель.**

## Направление ОВР

- $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.760 \text{ V}$
- $E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.337 \text{ V}$



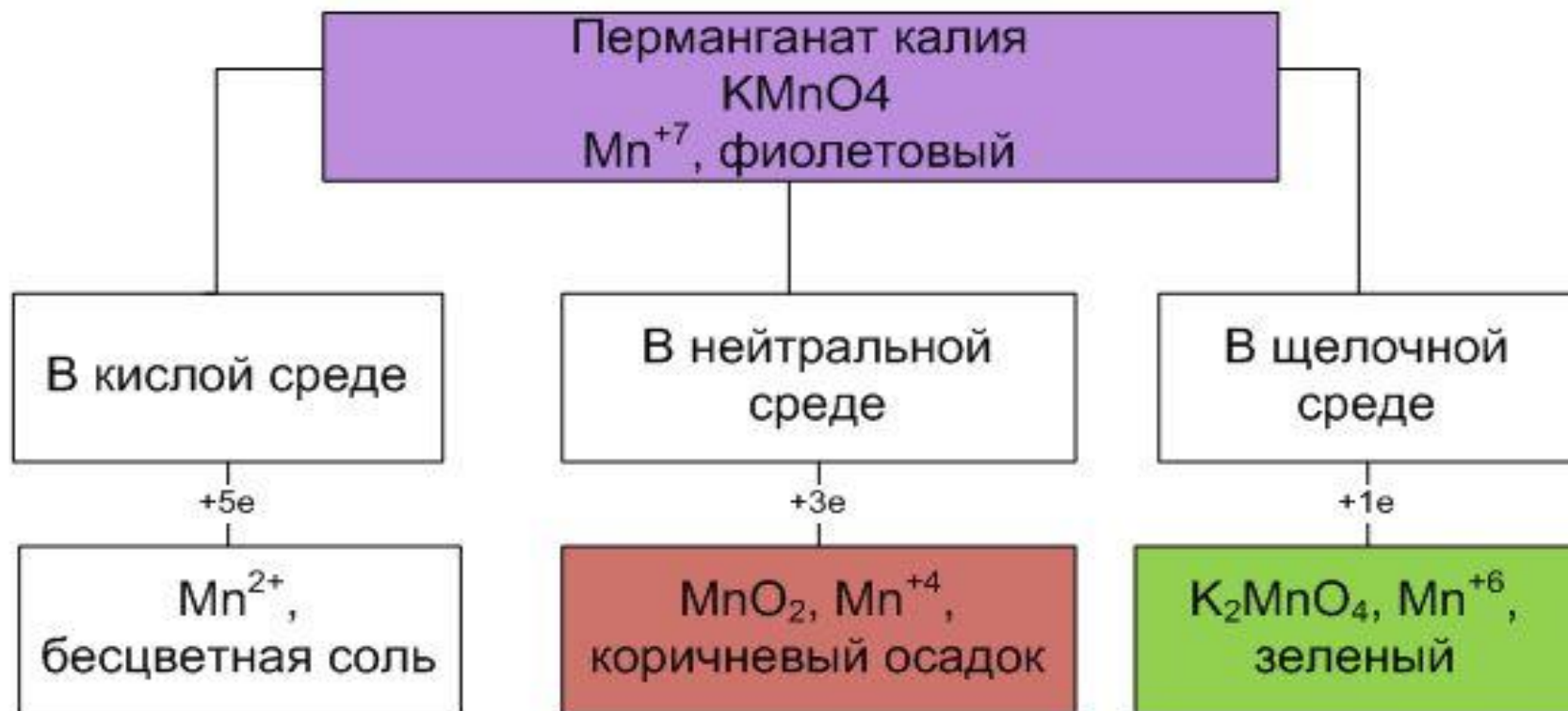


# Сильные окислители:

- Фтор ( $F_2$ ) и другие галогены
- Кислород ( $O_2$ )
- Озон ( $O_3$ )
- $HNO_3$
- $H_2SO_4$
- $KMnO_4$

***Вещества,  
содержащие  
элементы в  
высших степенях  
окисления***

# Зависимость ОВ способности от pH







# Сильные восстановители:

- Металлы
- Водород ( $H_2$ )
- Монооксид углерода ( $CO$ )
- Углерод ( $C$ )
- Сероводород ( $H_2S$ )
- Аммиак ( $NH_3$ )

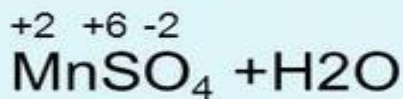
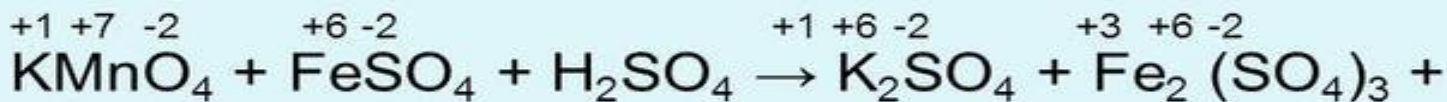
***Вещества,  
содержащие  
элементы в  
низших степенях  
окисления***

# Метод электронного баланса

## Пример

Взаимодействие сульфата железа (2) с перманганатом калия в кислой среде (H<sup>+</sup>).

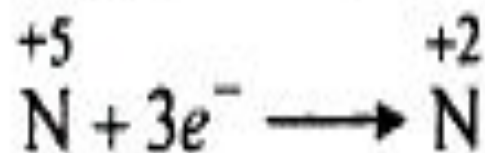
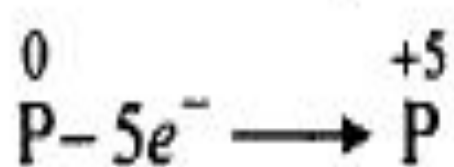
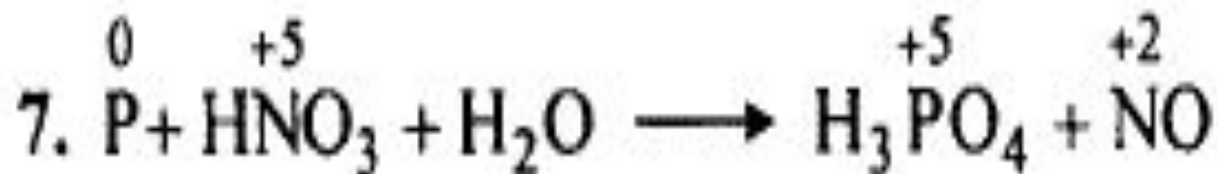
1. Напишем уравнение реакции. Расставим степени окисления.



$\overset{+7}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Mn}}$  – степень окисления понижается

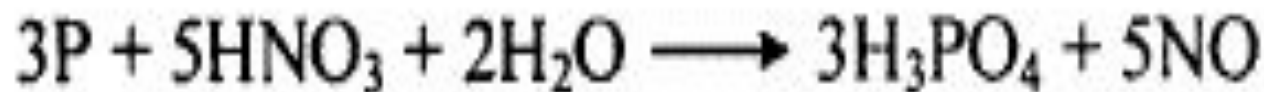
$\overset{+2}{\text{Fe}} \rightarrow \overset{+3}{\text{Fe}}$  – степень окисления повышается

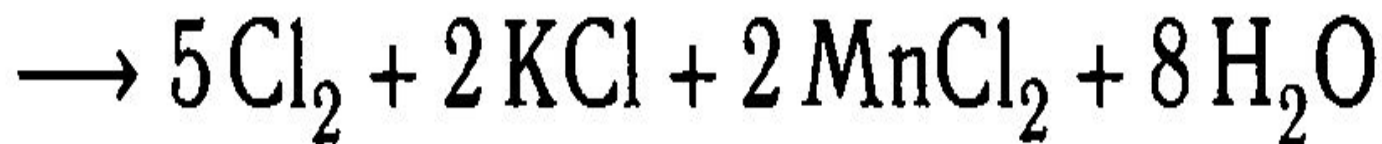
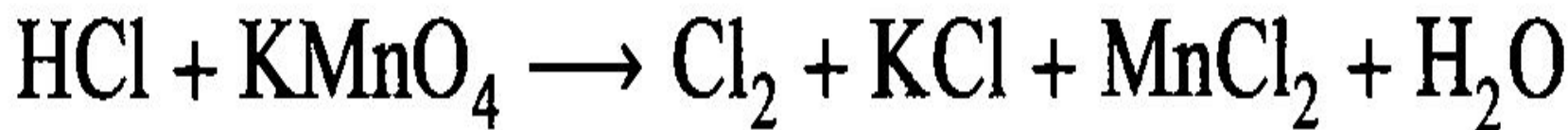
# Метод электронного баланса



3 окисляется, восстановитель

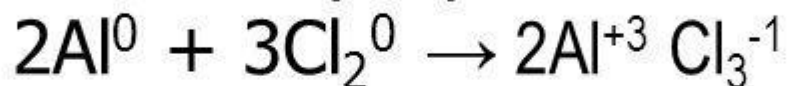
5 восстанавливается, окислитель



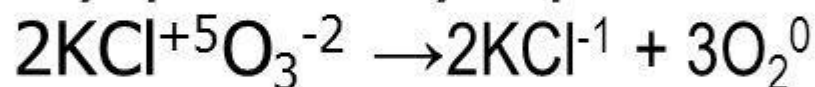


# Классификация окислительно-восстановительных реакций

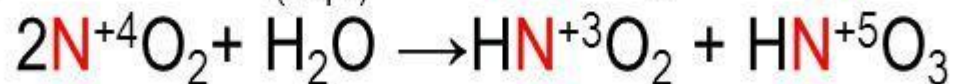
- Реакции межмолекулярного окисления



- Реакции внутримолекулярного окисления



- Реакции диспропорционирования, дисмутации (самоокисления-самовосстановления):



# Роль ОВР в современном мире

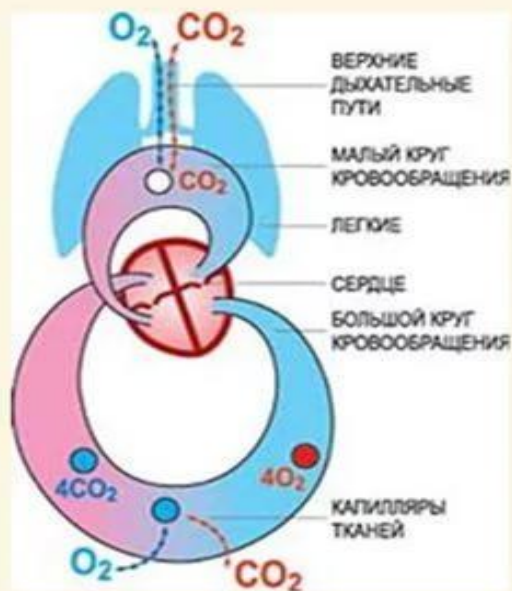
## В природе

- Дыхание, фотосинтез.
- Обмен веществ в живых организмах
- Коррозия
- Брожение и гниение

## В жизнедеятельности человека

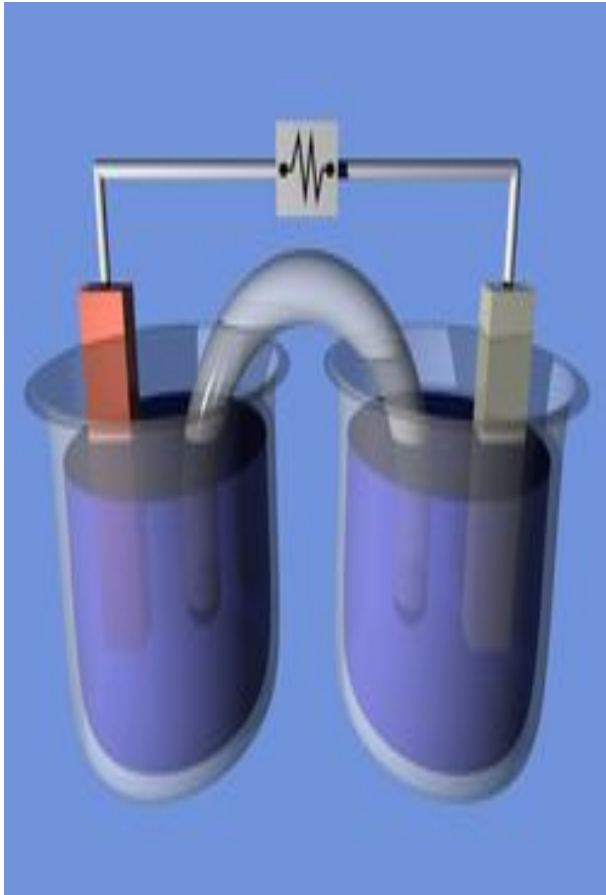
- Сгорание топлива
- Электролиз и выплавка металлов
- Гальванические и топливные элементы

# Роль ОВР



**Основа жизнедеятельности организмов:  
дыхание, гниение, брожение, обмен  
веществ, фотосинтез, горение,  
коррозия металлов**

# Электролиз



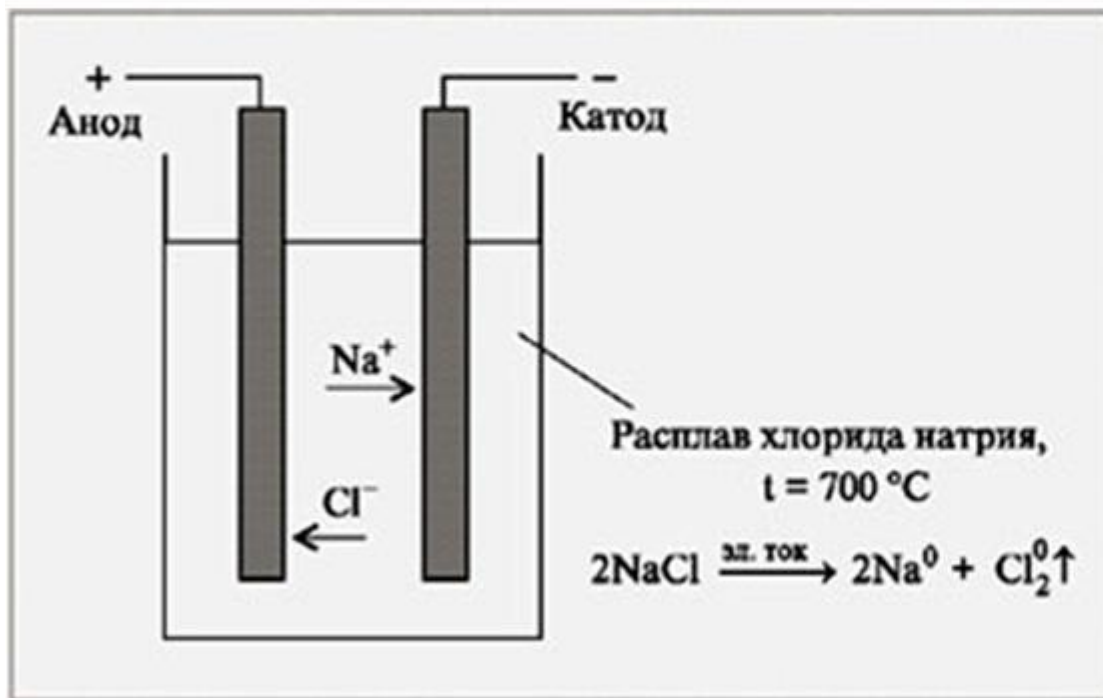
- Окислительно-восстановительный процесс разложения **электролитов** под действием постоянного электрического тока.



# Сущность электролиза!

- Состоит в том, что **электрический ток может быть сильным окислителем и восстановителем**. За счет его энергии могут протекать те реакции, которые самопроизвольно протекать не могут, а следовательно, могут быть получены те вещества, которые другими способами получить затруднительно.

# Электролиз расплава хлорида натрия



катод (-) ( $\text{Na}^+$ ):  $\text{Na}^+ + e = \text{Na}^0$ ,

анод (+) ( $\text{Cl}^-$ ):  $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2^0$

- на катоде всегда идёт процесс восстановления,
- на аноде всегда идёт процесс окисления



# Электролиз растворов

- При электролизе растворов наряду с процессами восстановления катионов и окисления анионов вещества на электродах, могут восстанавливаться или окисляться и молекулы воды.

# Правила электролиза растворов

1. Процесс на катоде не зависит от материала катода, а зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений
2. Процесс на аноде зависит от материала анода и от природы аниона
3. Если анод нерастворимый, т.е. инертный (уголь, графит, платина, золото), то результаты зависят от анионов кислотных остатков.
4. Если анод растворимый (железо, медь, цинк, серебро и все металлы, которые окисляются в процессе электролиза), то независимо от природы аниона всегда идёт окисление металла анода.

Сравнение величин электродных потенциалов приводит к выводу:

## **Катодный процесс:**

- 1. В растворах солей металлов, стоящих в ЭХН левее Al, происходит катодное восстановление воды.**
- 2. В растворах солей металлов, стоящих в ЭХН правее водорода, происходит восстановление металла.**
- 3. В растворах солей металлов, находящихся между Al и H<sub>2</sub>, возможно одновременное восстановление металла и молекул воды**

## **Анодный процесс:**

- 1. В растворах, содержащих анионы кислородсодержащих кислот, происходит анодное окисление воды.**
- 2. В растворах, содержащих анионы бескислородных кислот (кроме F<sup>-</sup>), происходит анодное окисление аниона.**

# Таблица. Катодные процессы в водных растворах солей

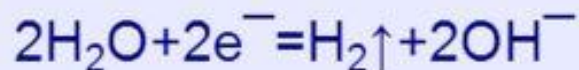
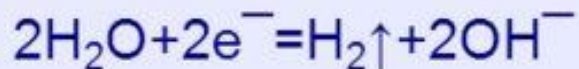
## Электрохимический ряд напряжений металлов

Li, K, Ca,  
Na, Mg, Al

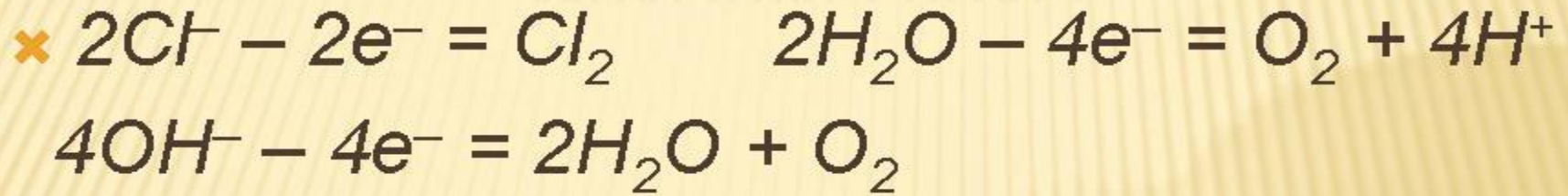
Mn, Zn, Fe,  
Ni, Sn, Pb

H<sub>2</sub>

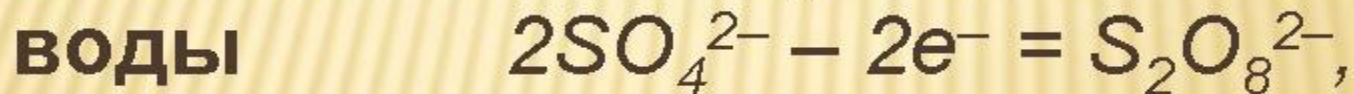
Cu, Hg, Ag, Pt,  
Au



## НА АНОДЕ ОКИСЛЯЮТСЯ АНИОНЫ БЕСКИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ, $\text{OH}^-$ ИЛИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ



- ✗ Анионы кислородосодержащих кислот не окисляются, так как их стандартный потенциал намного превышает потенциал



$E^0 = +2,01 \text{ В}$

**ПОЭТОМУ ВМЕСТО НИХ ОКИСЛЯЕТСЯ ВОДА:**

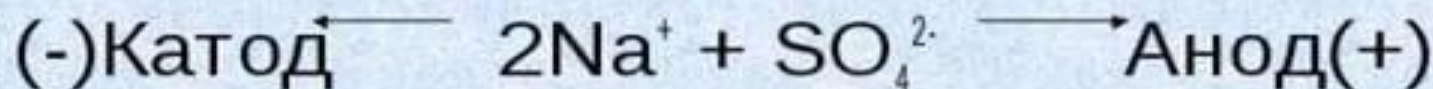
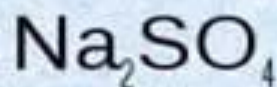


## Электролиз раствора NaCl





# Электролиз раствора сульфата натрия

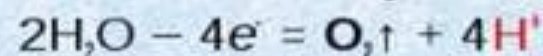


восстановление  
молекул воды



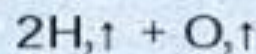
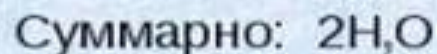
**щелочная среда**

окисление  
молекул воды



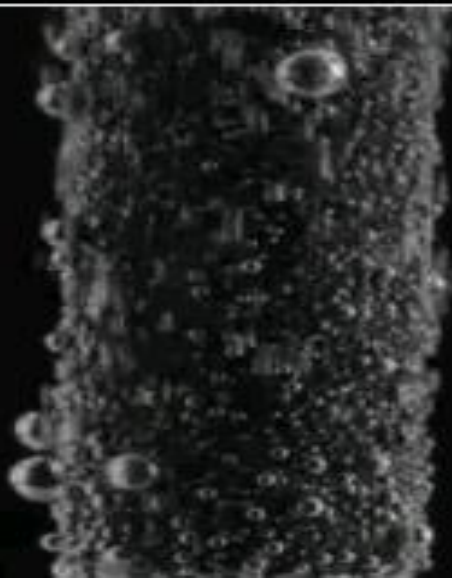
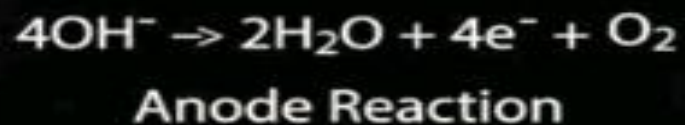
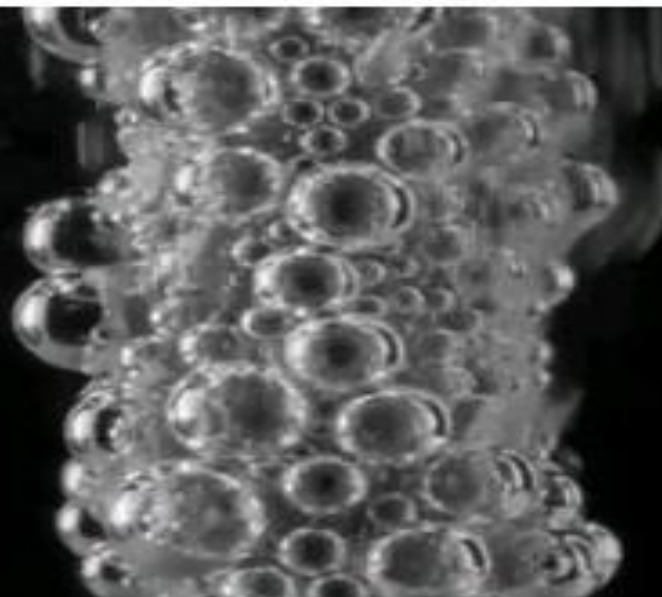
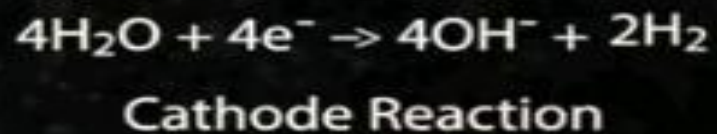
**кислая среда**

электр. ток



**Вывод:** электролиз данной соли сводится к разложению воды; соль необходима для увеличения электропроводности, так как чистая вода является очень слабым электролитом.

# Электролиз водного раствора сульфата натрия



## Важный вывод

- В водном растворе
- **на катоде** никогда не восстанавливаются катионы типичных восстановителей, вместо них **восстанавливается вода.**
- **на аноде** никогда не окисляются анионы оксокислот, вместо них **окисляется вода.**

## Если анод растворимый

- Анод растворимый (активный), изготовлен из Cu, Ag, Zn, Ni, Fe и др. металлы. Анионы не окисляются. Окисляется сам анод:
- $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$
- Катионы  $Me^{n+}$  переходят в раствор. Масса анода уменьшается. 📢

## Если анод растворимый

- Анод растворимый.
- Электролиз раствора  $\text{AgNO}_3$
- (анод растворимый – из  $\text{Ag}$ )
- (–) Катод:  $\text{Ag}^+ + 1\bar{e} = \text{Ag}^0$
- (+) Анод:  $\text{Ag}^0 - 1\bar{e} = \text{Ag}^+$
- $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ = \text{Ag}^+ + \text{Ag}^0$
- Электролиз сводится к переносу серебра с анода на катод.



# Применение электролиза в металлургии

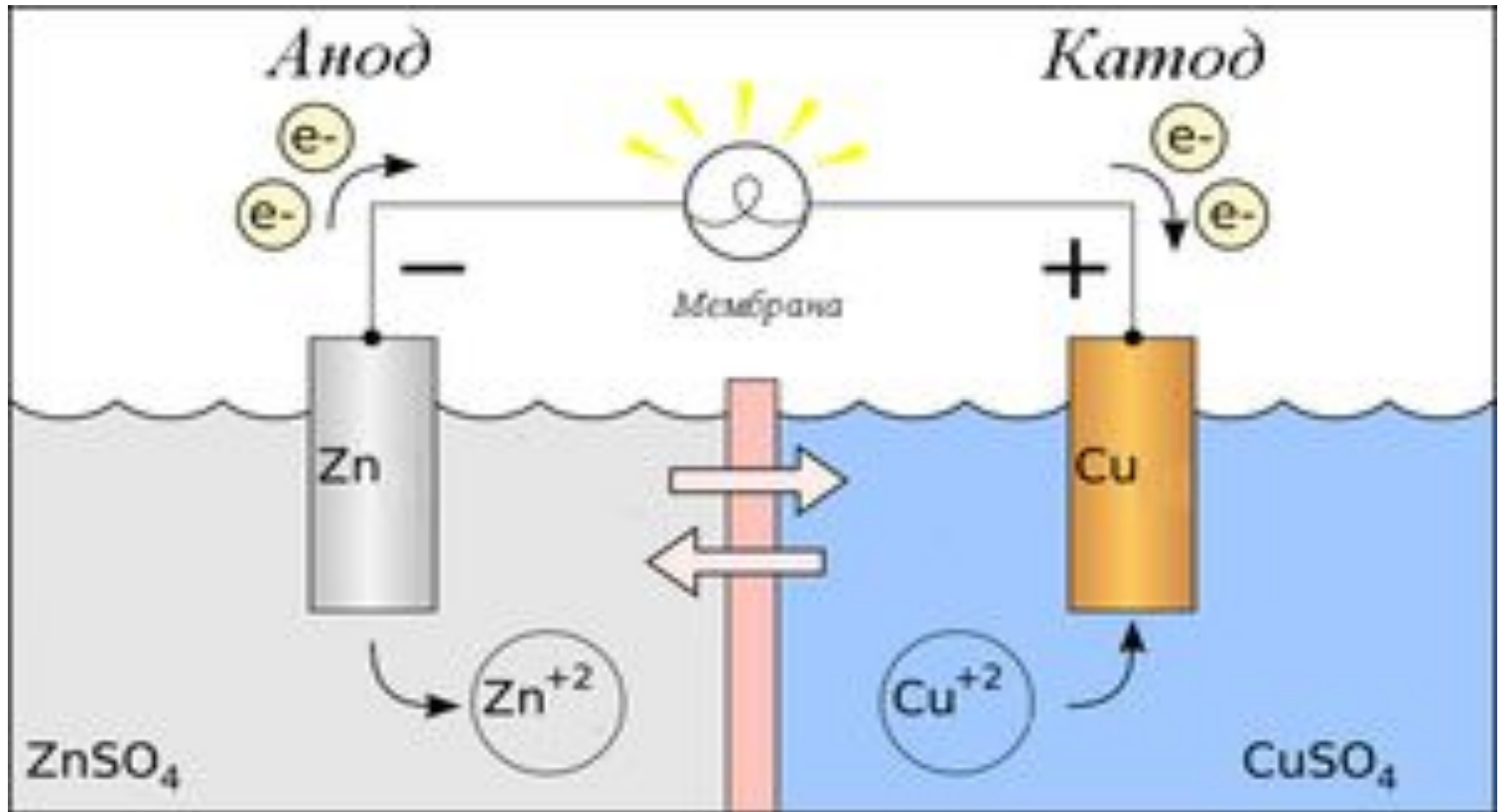
- Получение щелочных и щелочноземельных металлов из расплавов солей галогенов.
- Получение алюминия из расплава оксида алюминия в криолите.
- Получение малоактивных металлов из растворов солей.
- Рафинирование (очистка металлов).

# Гальванический элемент

- Это химический источник электрического тока, основанный на ОВР между двумя металлами в растворах электролитов. Назван в честь Луиджи Гальвани. в гальванических элементах происходит переход химической энергии в электрическую.



# Гальванический элемент



# Основы химической термодинамики