

ОВР

Осуществляются за счет перераспределения электронной плотности между атомами реагентов.

Сопровождаются переходом электронов от одного элемента к другому, в результате чего изменяются степени окисления одного или нескольких элементов.

Процесс потери частицей электронов - **окисление**:



Процесс присоединения электронов -

восстановление: $S^0 + 2e = S^{2-}$

Эти два процесса протекают одновременно: одни частицы окисляются, другие - восстанавливаются.

Вещества, атомы которых в ходе реакции понижают свою с.о. в результате присоединения электронов – это **окислители**: $S^{4+} + 4e^{-} \rightarrow S^0$.

Окислитель восстанавливается.

К окислителям относятся, которые содержат элементы, обладающие свойством присоединять электроны, понижая свою с.о.

Способность элементов к присоединению электронов характеризуется энергией сродства к электрону.

Чем больше эта энергия, тем сильнее окислительные свойства, тем легче ему присоединить электроны.

Вещества, содержащие элемент в максимальной степени окисления, проявляют только окислительные свойства.

Вещества, атомы которых повышают свою с.о., теряя электроны, называются **восстановителями**:
 $S^{4+} - 2e = S^{6+}$.

Восстановители окисляются.

Способность отдавать электроны определяет величина энергии ионизации.

Чем меньше эта энергия, тем легче атом отдает электроны, тем сильнее его восстановительные свойства.

В качестве восстановителей широко применяются натрий, калий, кальций, алюминий, магний, цинк и другие металлы, а также вещества содержащие атомы способные отдавать электроны.

Вещества, содержащие элемент в минимальной степени окисления проявляют только восстановительные свойства.

Вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в различных с.о., в ОВР могут проявлять себя и как окислители, и как восстановители:

Mn^0 – восстановитель.

$\text{Mn}^{2+}\text{SO}_4$; Mn^{+4}O_2 ; $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$

функции и окислителя и восстановителя

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

Окислитель, восстанавливаясь, превращается в вещество, которое может играть роль восстановителя:



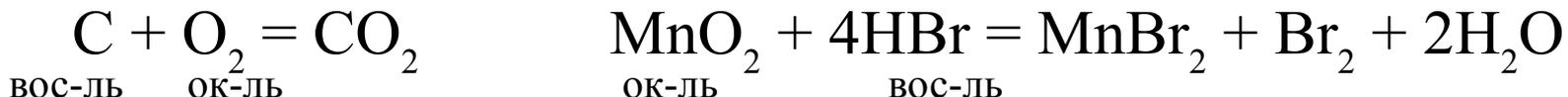
Продукт восстановления окислителя - восстановленная форма, а продукт окисления восстановителя - окисленная форма.

Например, для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (в присутствии H_2SO_4) восстановленной формой является Cr^{3+} .

КЛАССИФИКАЦИЯ ОВР.

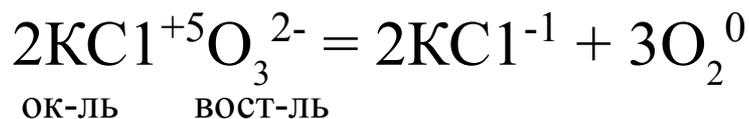
Делятся на 3 группы:

1) Межатомного и межмолекулярного окисления восстановления - реакции в которых окислитель и восстановитель входят в состав различных веществ:



Обмен электронами идет между молекулами.

2) Реакции внутримолекулярного окисления восстановления - реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же сложного вещества.



Обмен электронами между окислителем и восстановителем происходит внутри молекулы .

3) Реакции самоокисления самовосстановления (диспропорционирования) - окислителем и

восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящегося в одинаковой (обязательно промежуточной) с.о. При этом образуются новые соединения, в которых атомы этого элемента имеют различную с.о.:



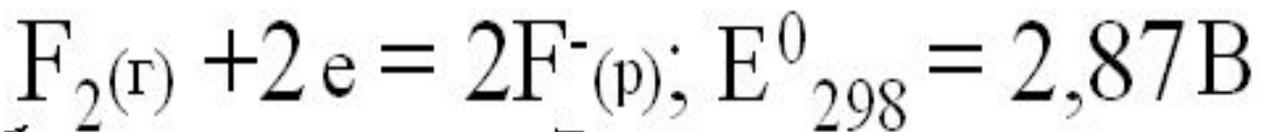
ок-ль и вост-ль

продукт
окисления

продукт
вос-ия

Обмен электронами происходит внутри молекулы между атомами одного и того же элемента, обладающего одинаковой промежуточной степенью окисления.

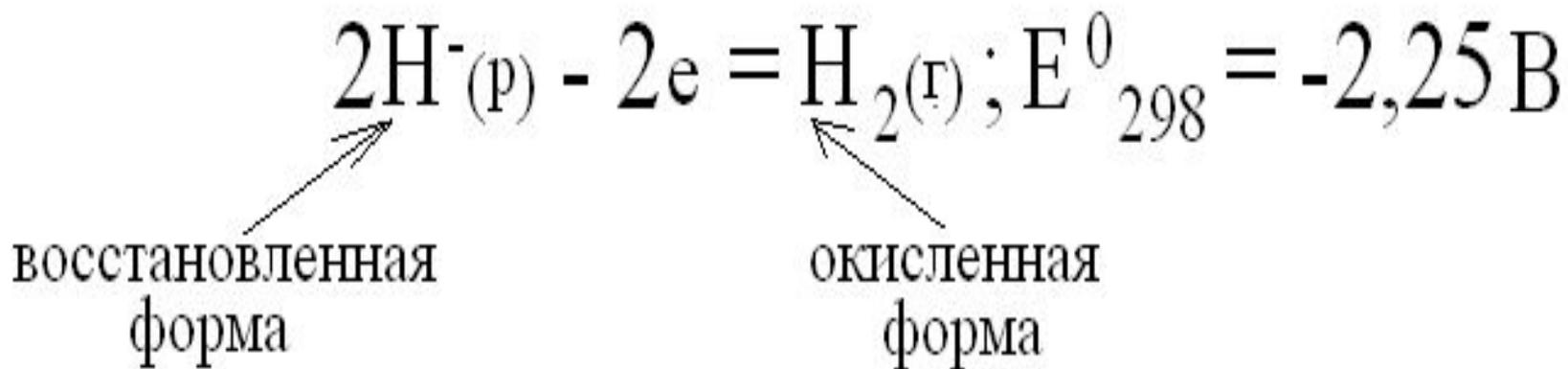
Окислитель со своей восстановленной формой составляет полупару окислительно-восстановительной системы.



окисленная
форма

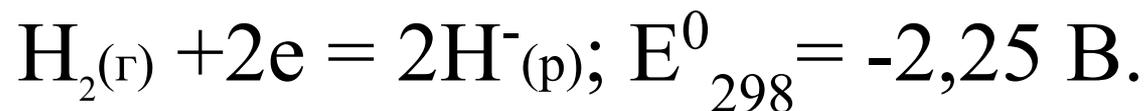
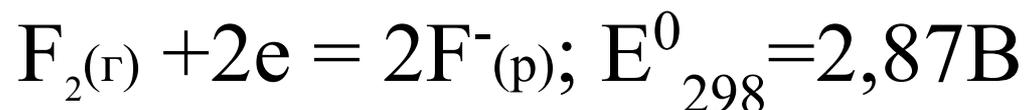
восстановленная
форма

Другой полупарой является восстановитель со своей окисленной формой. Каждая полупара характеризуется определенным значением потенциала:



По значению ОВ - потенциала можно судить об окислительной или восстановительной способности вещества.

Чем больше потенциал, тем сильнее окислитель.



Чем меньше потенциал, тем сильнее восстановитель.

Условие протекания ОВР:

$$\Delta G^\circ = -nF\varepsilon < 0$$

$$\varepsilon = E_{\text{ок-ля}} - E_{\text{в-ля}} > 0, \text{ значит}$$

$$E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}$$

окисленная форма восстановленная форма



1) MnO_4^- может окислить Fe^{2+} , т.к. условие выполняется.

2) Fe^{3+} не окисляет Mn^{2+} , поскольку условие ОВР не выполняется.

Электродные потенциалы зависят от соотношения концентраций (активностей) окислительной и восстановительной форм вещества, температуры, природы растворителя, рН и др.

Уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ОКИСЛ}}^x}{C_{\text{ВОССТ}}^y} \quad \text{ИЛИ} \quad E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{ОКИСЛ}}^x}{C_{\text{ВОССТ}}^y}$$

E_0 – стандартный электродный потенциал процесса;

R – универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура;

n – число электронов передаваемых в элементарном процессе;

F – число Фарадея;

$C_{\text{ОКИСЛ}}$ - концентрация окисленной формы;

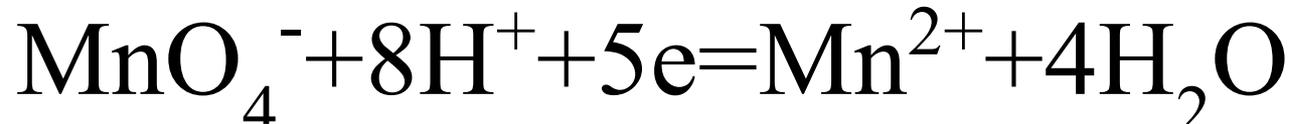
$C_{\text{ВОССТ}}$ – концентрация восстановленной формы;

x и y коэффициенты в уравнении реакции.

Для 25°C уравнение принимает вид:

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{C_{\text{ОКИСЛ}}^x}{C_{\text{ВОССТ}}^y}$$

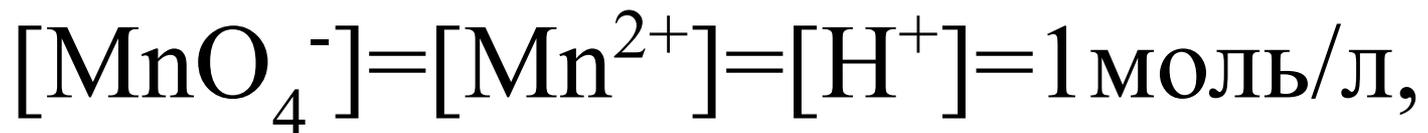
Для реакции:



$$E_0 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Концентрация воды величина постоянная.

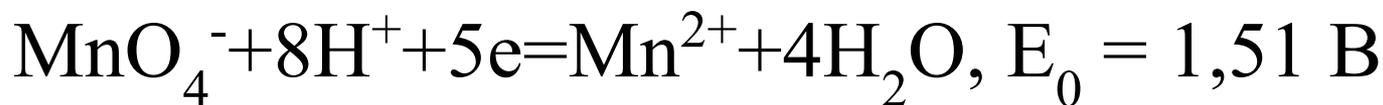
В стандартных условиях:



тогда $E = E_0 = 1,51 \text{ В.}$

Изменение E зависит от pH среды:

В кислой среде:



В щелочной среде:



В нейтральной среде:



Видно, что кислая среда способствует переходу окисленной формы в восстановленную, а щелочная – переходу восстановленной формы в окисленную.

Окислитель отбирает электроны у восстановителя, и его потенциал должен быть больше потенциала восстановителя,

тогда
$$\varepsilon = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}} > 0$$

Чем больше разность между потенциалами окислителя и восстановителя, тем полнее протекает окислительно-восстановительный процесс.

Метод электронно-ионного баланса

Применяется для реакций, протекающих в растворах.

1) Записать молекулярную схему процесса, включаются формулы лишь тех веществ, элементы которых меняют с.о.:



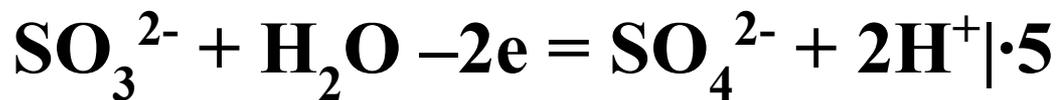
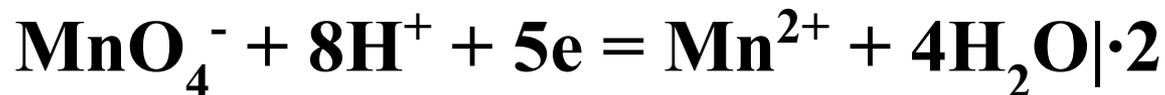
2) Составить электронно-ионное уравнение процесса восстановления, учитывая, что на один ион кислорода, теряемый частицей окислителя, в кислой среде затрачивается два иона H^+ и образуется одна молекула H_2O ; в нейтральной и щелочной среде затрачивается одна молекула H_2O и образуется два иона OH^- :



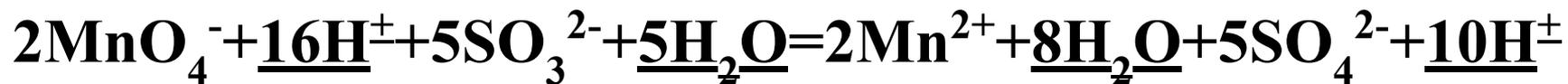
3) Составить электронно-ионное уравнение процесса окисления, учитывая, что на один ион кислорода, присоединяющийся к частице восстановителя, затрачивается в кислой и нейтральной среде одна молекула H₂O и образуется два иона H⁺, в щелочной среде – два иона OH⁻ и образуется одна молекула H₂O:



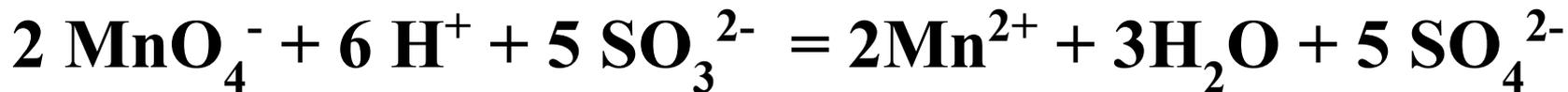
4) Уравнять число отданных и принятых электронов, умножая электронно-ионные уравнения процессов окисления и восстановления:



5) Умножая на полученные коэффициенты, сложить уравнения окисления и восстановления:



6) Привести подобные члены:



7) Добавить к ионам необходимое число противоионов:



Метод электронного баланса

Применяют для реакции, протекающих без электролитической диссоциации.

1) Записать молекулярную схему процесса:



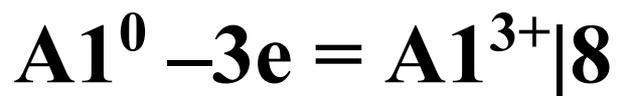
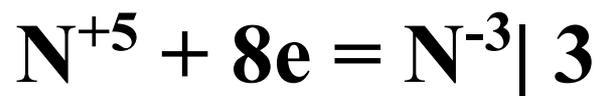
2) Провести электронный баланс окислителя:



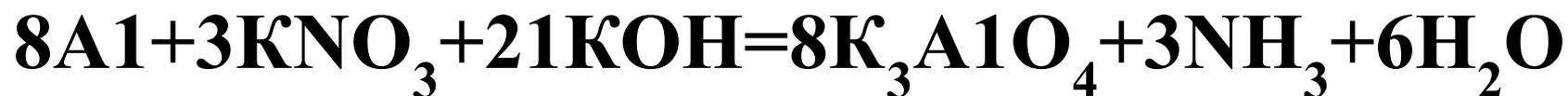
3) Провести электронный баланс восстановителя:



4) Уравнять число отданных и принятых электронов:



5) Расставить коэффициенты в уравнении:



Проверяют коэффициенты в уравнениях ОВР, с участием кислородсодержащих веществ, при помощи кислородного баланса:

суммарное число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

Эквивалентная масса окислителя:

$$M_{\text{э}} = M/n(+e)$$



Ион Mn^{+7} принимает 5 электронов, тогда:

$$M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль}$$

Эквивалентная масса восстановителя:

$$M_{\text{э}} = M/n(-e)$$



Ион Fe^{2+} отдает один электрон, тогда:

$$M_{\text{э}}(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4)/1 = 152/1 = 152 \text{ г/моль.}$$

Константа равновесия в

ОВР:

$$\lg K_c = \frac{0,059(E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}})}{n}$$

n