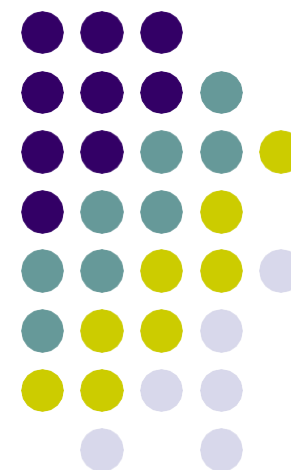


Лекція 10

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

- Визначення
- Ступінь окиснення
- Типи ОВР
- Фактори, що впливають на окисно-відновні властивості речовин
- Окисно-відновні потенціали і енергетика
- Електронно-іонний баланс





Класифікація хімічних реакцій





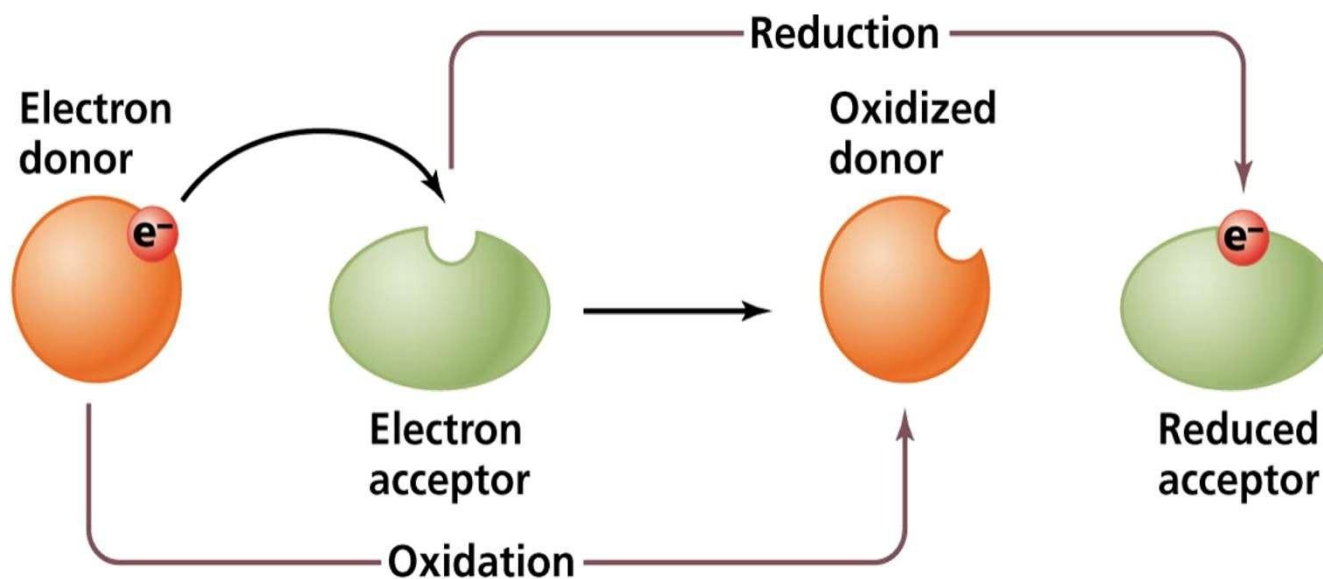
Під час окисно-відновних реакцій змінюється валентний стан взаємодіючих атомів завдяки перерозподілу електронної густини при утворенні хімічних зв'язків, а це спричиняє зміну ступенів окиснення атомів.

Ступінь окиснення - це умовний заряд атома в молекулі, який визначається, виходячи з припущення, що молекула складається з одноатомних іонів.



Визначення

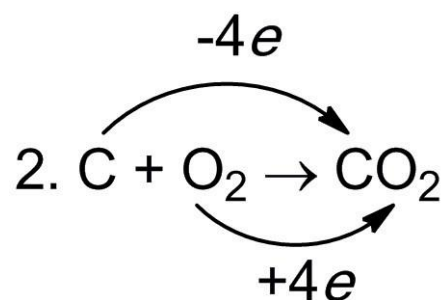
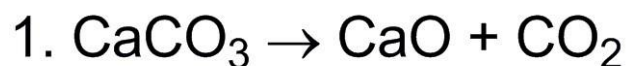
- **ОВР** - реакції, що відбуваються із зміненням ступеню окиснення елементів у речовинах.
- **Окисник** приєднує електрони й відновлюється, його ступень окиснення (со) зменшується.
- **Відновник** втрачає електрони й окиснюється, його ступень окиснення зростає.



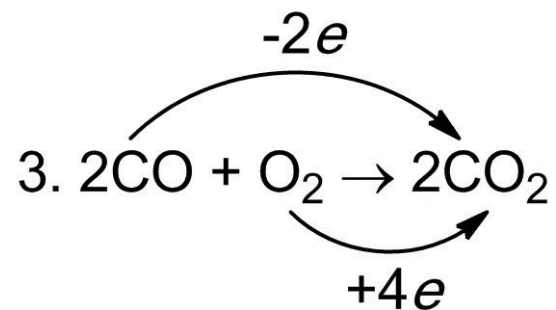


Правила ОВР

- Число електронів, які віддає відновник, має дорівнювати числу електронів, які приєднує окисник.



O_2^0 - ОКИСНИК,
 C^0 - ВІДНОВНИК

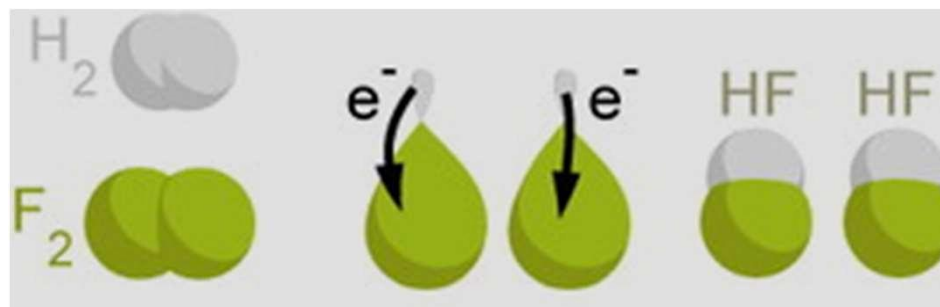
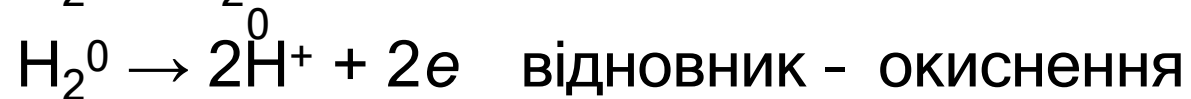
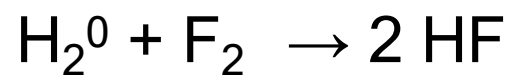


O_2^0 - ОКИСНИК,
 C^{+2} - ВІДНОВНИК

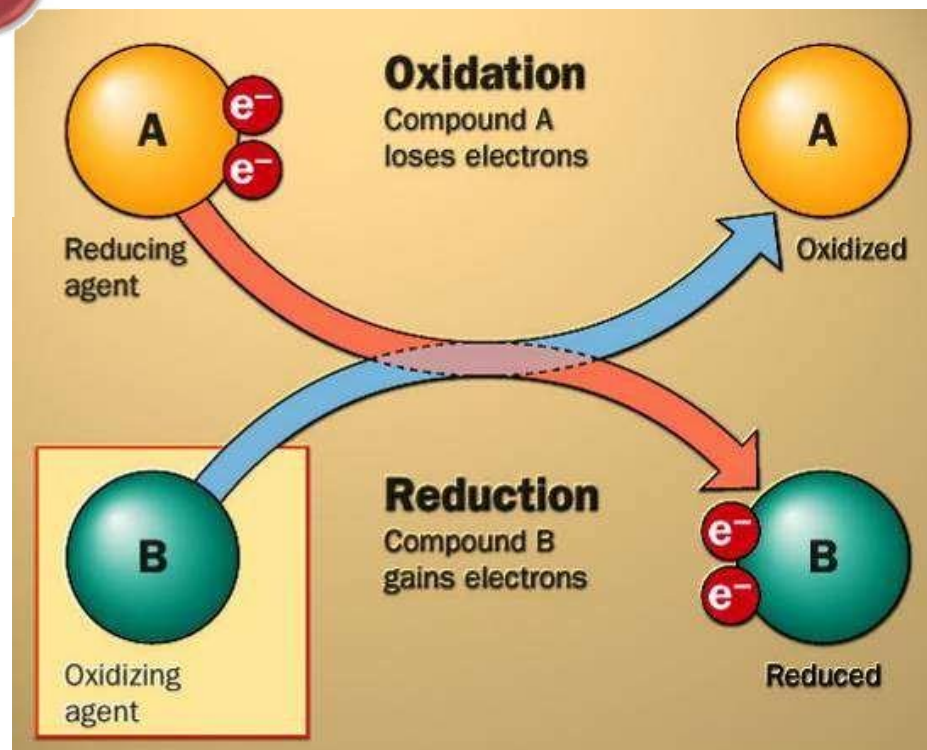
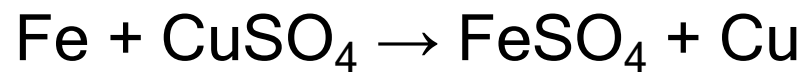
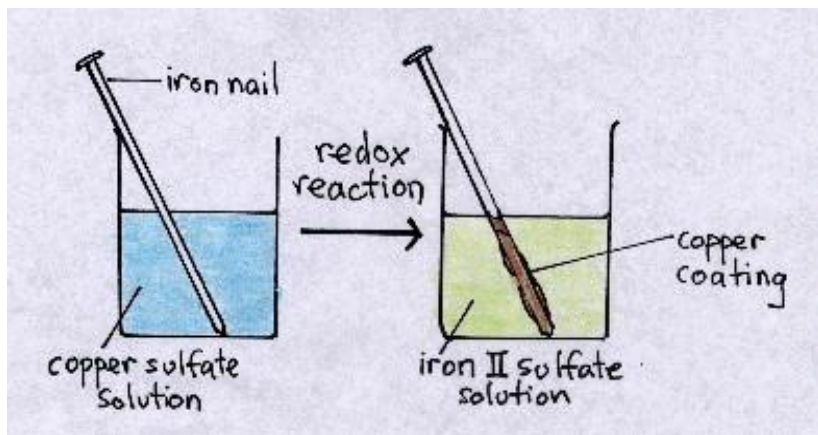
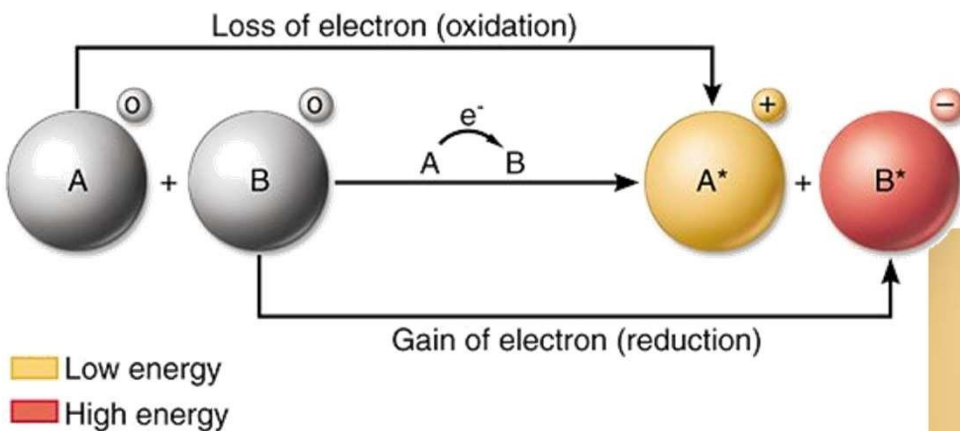


Правила ОВР

- електронний баланс:



Схеми ОВР





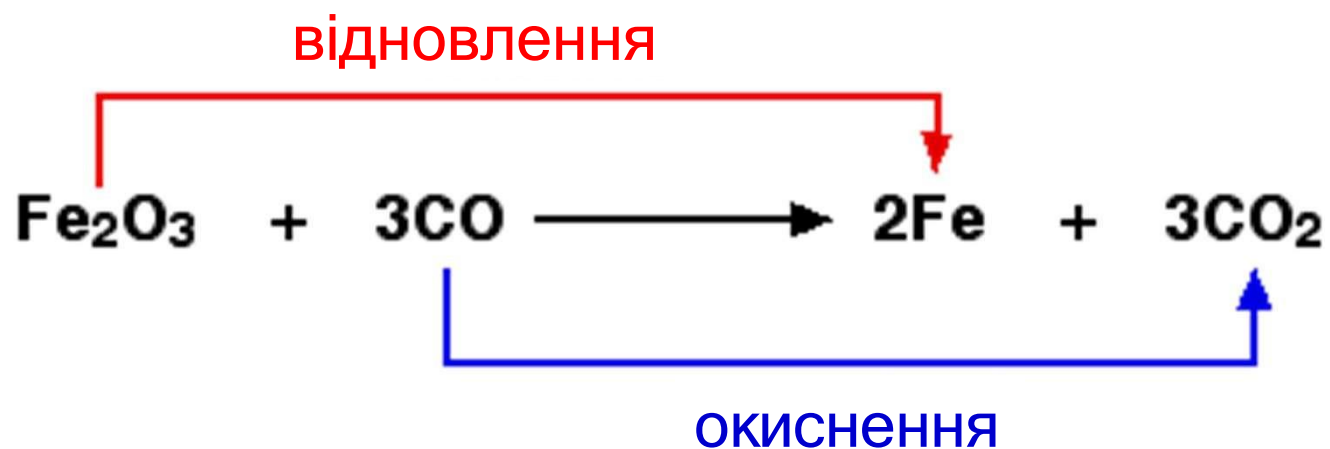
Обидва процеси є обов'язковими та взаємозалежними складовими однієї загальної реакції і відбуваються одночасно, тому неможливий перебіг відновлення без окиснення і навпаки



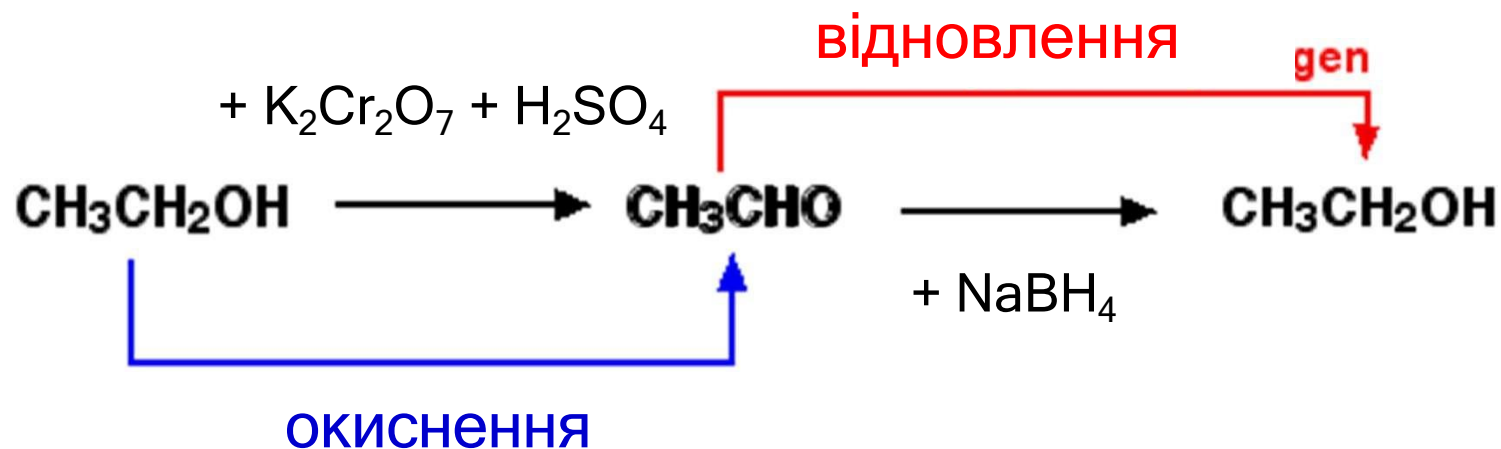


ОВР с точки зору перенесення кисню

- окиснення - приєднання кисню.
- відновлення - втрата кисню.
- окисник віддає атоми кисню відновнику.



ОВР с точки зору перенесення гідрогену

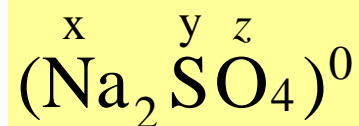


- окиснення - втрата атомів гідрогену.
- відновлення - приєднання атомів гідрогену.
- **ОКИСНИК** відбирає атоми гідрогену у відновника.

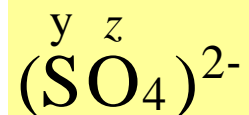


ступень окиснення (co)

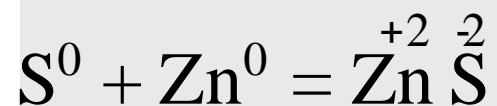
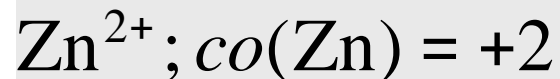
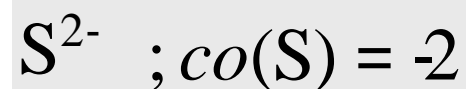
- Сума (Σ) co всіх елементів у нейтральній молекулі = 0.
- Σ co елементів в іоні = заряду іону.
- co елемента в *одноатомному* іоні = заряду іону.
- co простих речовин = 0.



$$2x + y + 4z = 0$$



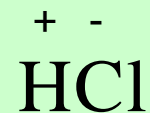
$$y + 4z = -2$$





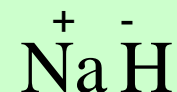
Ступені окиснення елементів

- со Н у сполуках с більш електронегативними елементами = +1; у гідридах MH_x со Н = -1.
- со F у сполуках завжди становить -1, $BEH(F)=4$
- со O у сполуках як правило = -2*.



$$BEH(H) = 2,2;$$

$$BEH(Cl) = 3,16$$



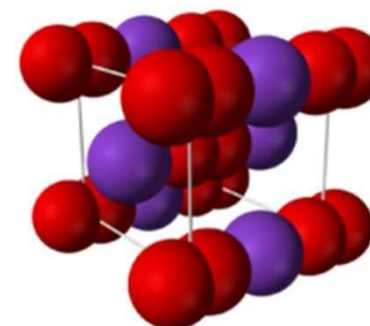
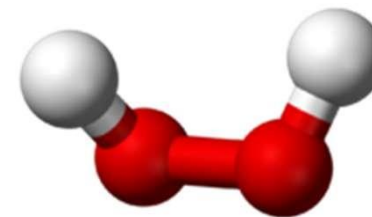
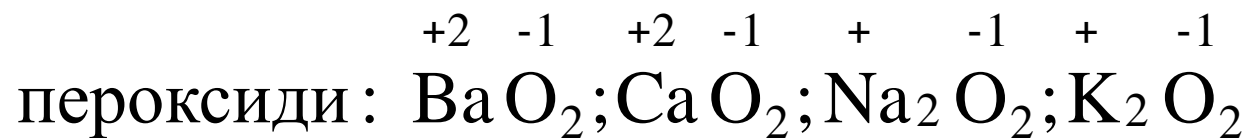
$$BEH(H) = 2,2;$$

$$BEH(Na) = 0,93$$



Ступені окиснення оксигену:

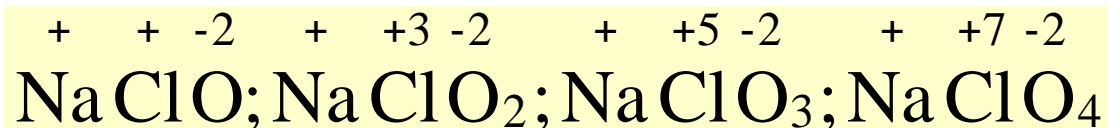
- Фторид оксигену OF_2 , со $\text{O} = +2$, $\text{ВЕН}(\text{O})=3,5$
- У сполуках з лужними і лужно-земельними металами:



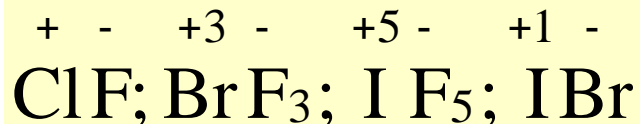
Ступені окиснення галогенів



- со галогенів у сполуках з металами = -1 .
- со галогенів (Cl, Br, або I) у сполуках з більш електронегативними елементами (O, F) може бути ПОЗИТИВНИМ:



$$\text{ВЕH(Cl)} = 3,16; \quad \text{ВЕH(O)} = 3,44$$



$$\text{ВЕH(F)} = 3,98; \quad \text{ВЕH(Br)} = 2,96; \quad \text{ВЕH(I)} = 2,66$$

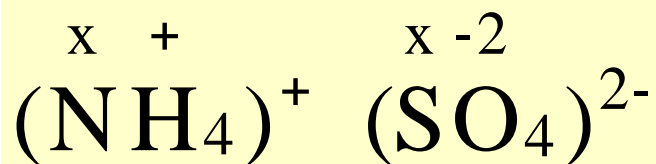
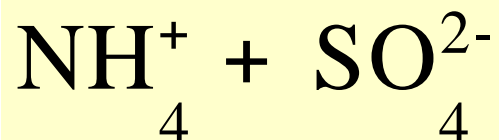
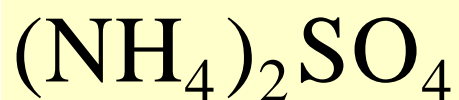


Ступені окиснення металів

- со **лужних** металів (1 група головна п/г) у сполуках = +1.
- со **лужно-земельних** металів (2 група головна п/г), **Cd** і **Zn** у сполуках = +2.
- со **Al** у сполуках завжди +3, за виключенням речовин, які утворені у середовищі етерів.
- У всіх інших випадках со елемента у сполуці розраховують, виходячи з перелічених правил.

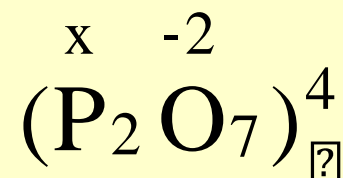
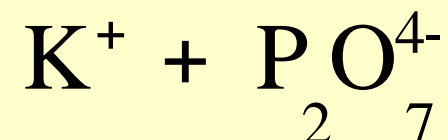
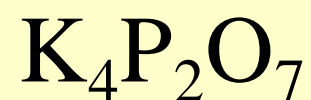


Розрахунок ступеня окиснення



$$x + 4 = +1$$

$$x = -3$$



$$2x + 7(-2) = -4$$

$$x = +5$$



Ступінь окиснення не слід ототожнювати з валентністю атомів навіть тоді, коли їх абсолютні значення випадково збігаються. *Валентність визначається кількістю зв'язків, якими даний атом сполучається з іншими атомами*, тому вона не може мати від'ємних значень або дорівнювати нулю. Як приклад можна розглянути ряд органічних сполук, в яких чотиривалентний атом карбону виявляє різні ступені окиснення (в структурних формулах кожний зв'язок позначений рисочкою):

| | | | | | |
|---|------------------------------|--|--|---|--|
| -4 CH_4 | $+4$ CO_2 | -1 C_2H_2 | -2 CH_3OH | $+2$ HCOOH | -3 $+3$ CH_3COOH |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad // \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$ |

Типи ОВР



- **Сполучення:** $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$
- **Розкладання:** $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- **Витіснення:** $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- **Горіння:**
 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 $2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$

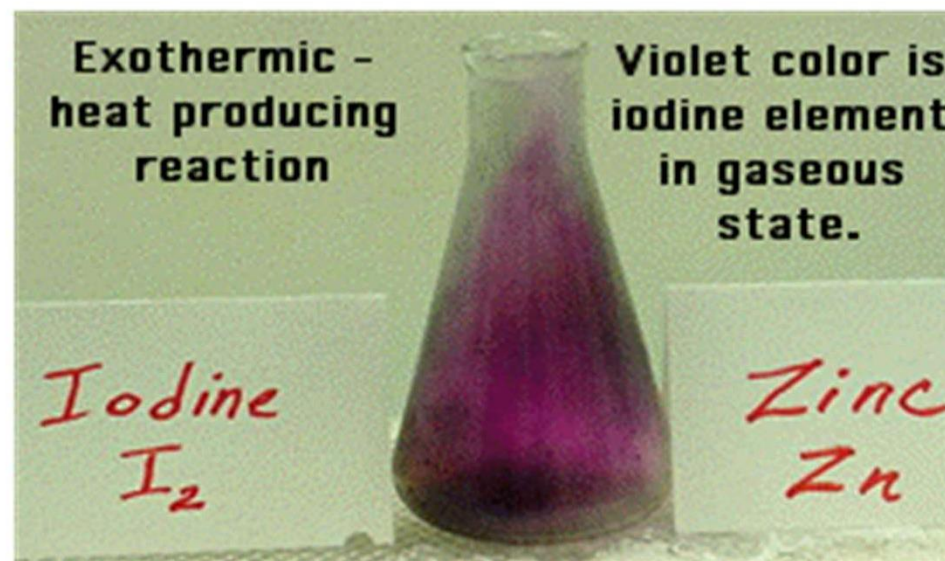
Сполучення



Iodine and Zinc Reaction

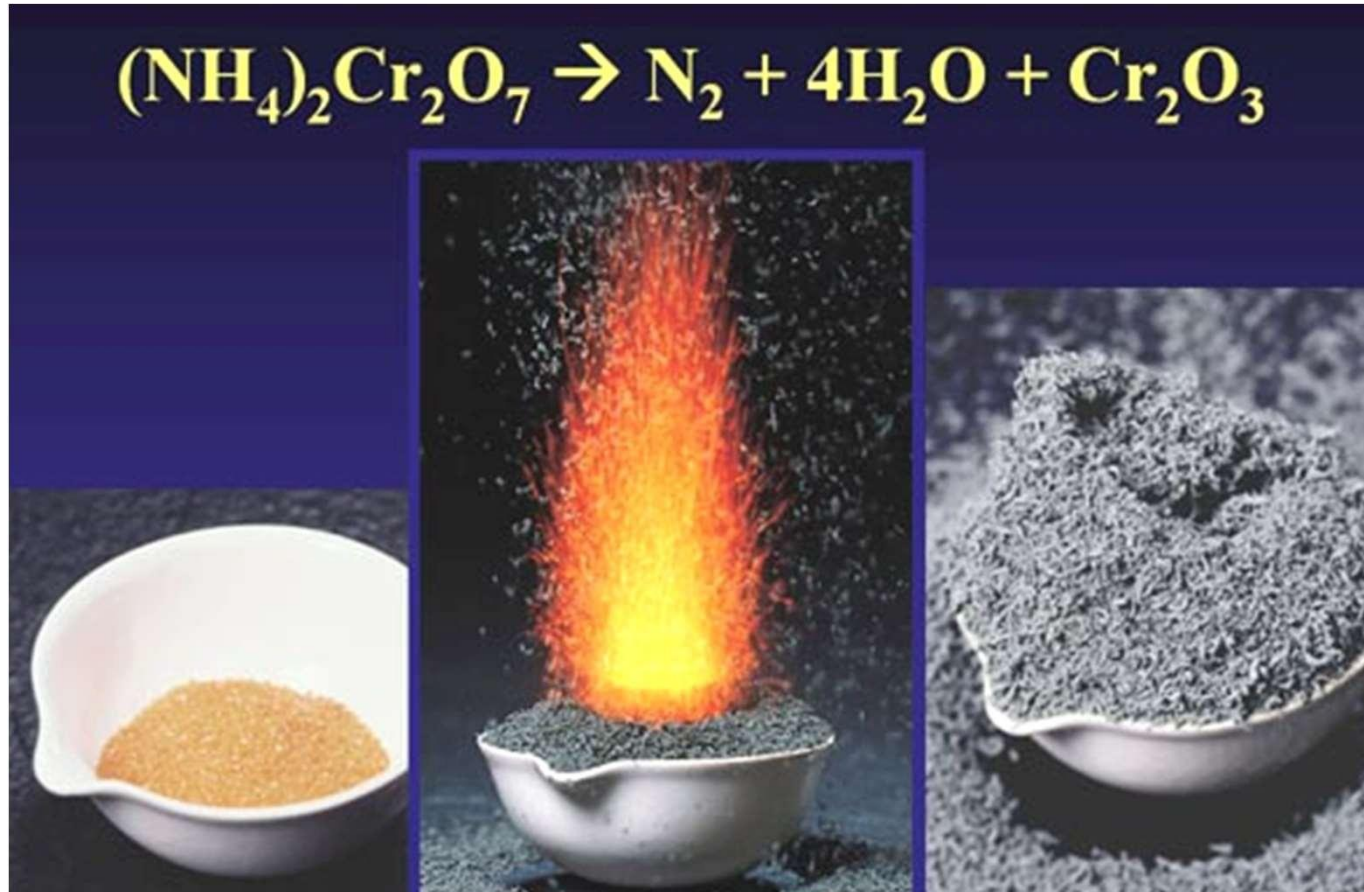


C. Ophardt c. 2002

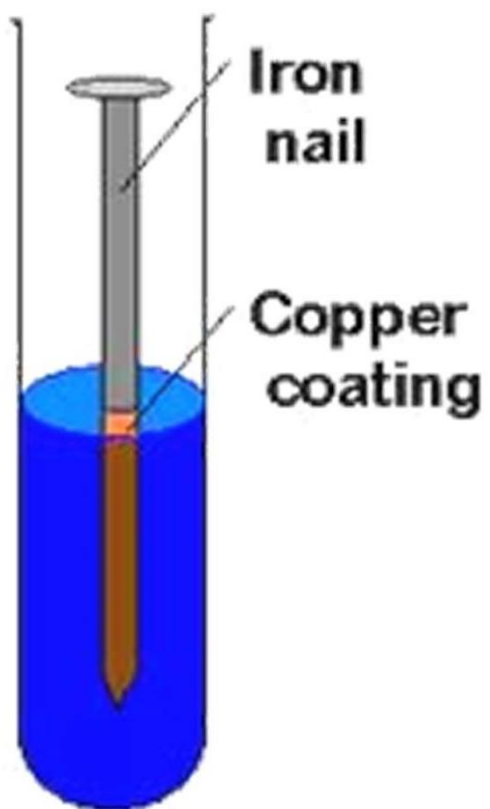


Product is zinc iodide
(dark color on bottom)

Розкладання



Витіснення



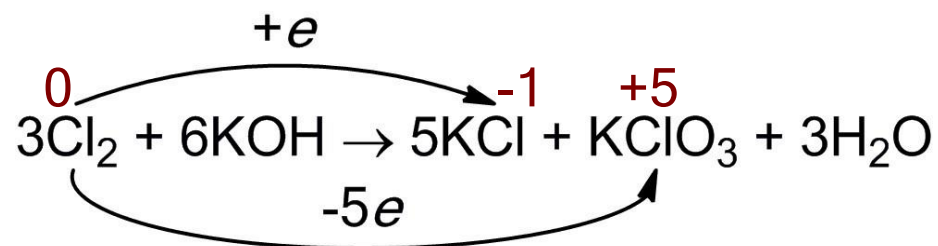
Горіння



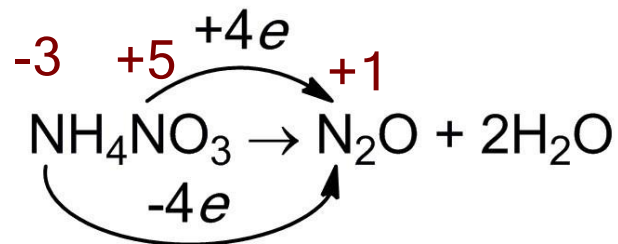


Типи ОВР

- Диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення) - один елемент виступає у ролі і окисника, і відновника:



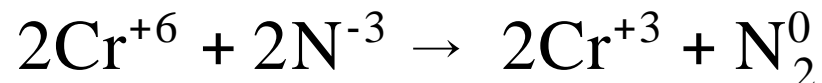
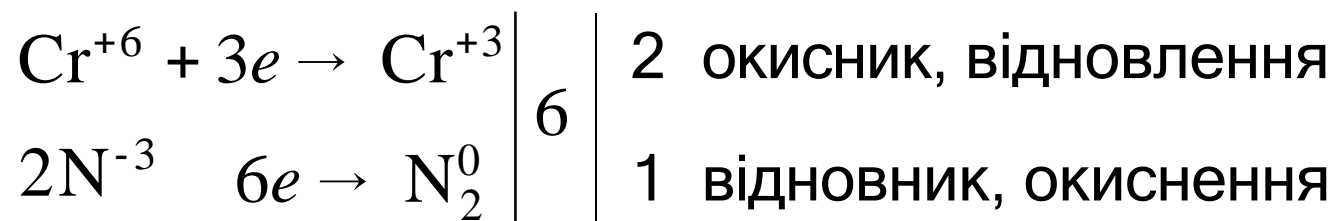
- Репрорпорціонування (конпропорціонування) - з двох різних ступенів окиснення одного елемента утворюється один ступень окиснення:





Баланс ОВР

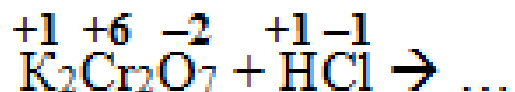
- Визначення коефіцієнтів у ОВР починається з визначення со елементів у кожній речовині
- **електронний баланс** використовують для гетерогенних реакцій розкладання і горіння:



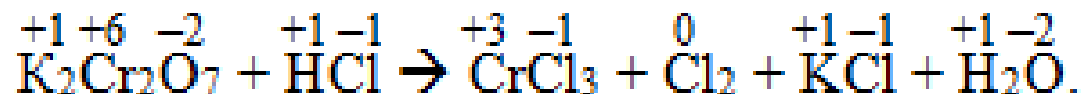
Алгоритм методу електронного балансу



Записують у молекулярній формі реагуючі речовини, вказуючи ступені окиснення всіх елементів:

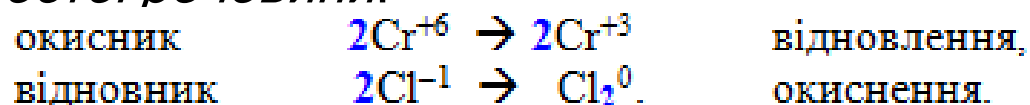


Визначають, яка сполука виступатиме у ролі окисника, а яка - відновника. У наведеному прикладі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ містить хром (+6) у максимальному ступені окиснення, тому він може бути *тільки окисником*, який у кислому середовищі звичайно відновлюється до Cr^{+3} . А сполука HCl , в якій хлор (-1) виявляє мінімальний ступень окиснення, буде відновником. Найімовірніше, що хлор (-1) окиснюється до вільного хлору. Очевидно, що продуктами реакції будуть такі речовини:

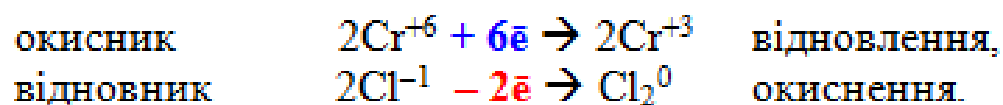




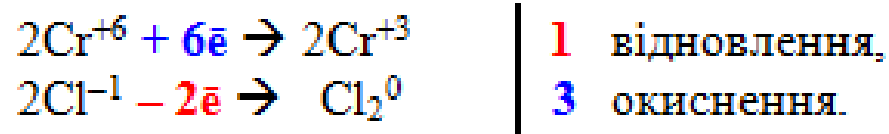
Зазначають елементи зі змінними ступенями окиснення, вказуючи елемент-окисник і елемент-відновник. При цьому враховують кількість атомів кожного елемента, що міститься у сполуці. Оскільки $K_2Cr_2O_7$ має два атоми хрому (+6), то згідно із законом збереження маси і утворюватися будуть два атоми хрому, але вже в іншому ступені окиснення (+3), що обов'язково відображається коефіцієнтами. *Подвоєння кількості атомів за допомогою індексів застосовується тільки у випадку простої речовини.*



Розраховують загальні кількості електронів, що приймають атоми окисника і віддають атоми відновника:

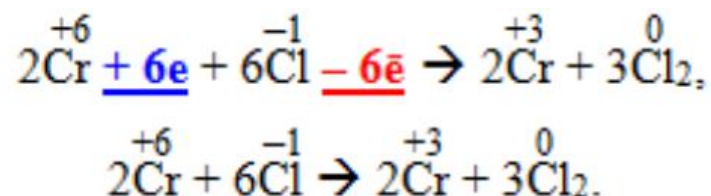


Підбирають множники (основні коефіцієнти) для обох напівреакцій так, щоб після множення на них загальна кількість електронів, які приймає окисник, дорівнювала загальній кількості електронів, які віддає відновник. У схемі електронного балансу ці множники записуються за вертикальною рисою напроти відповідних напівреакцій:





Помножують кожний член обох напіреакцій на знайдені основні коефіцієнти. Після цього складають рівняння напіреакцій (записуючи разом ліві частини, а потім через стрілку - праві) та скорочують електрони:



Переносять одержані коефіцієнти у схему окисно-відновної реакції:



Визначають коефіцієнти для тих речовин, атоми яких не змінили своїх ступенів окиснення: спочатку металів, потім неметалів, передостаннім - водень, останнім кисень. Слід звернути увагу, що не всі атоми хлору хлоридної кислоти відновлюються до Cl_2 , частина їх витрачається на утворення солей CrCl_3 і KCl , тому коефіцієнт перед HCl повинен урахувати й ті атоми хлору (-1), які не змінили свого ступеня окиснення, як це показано на схемі:



Остаточно рівняння розглянутої окисно-відновної реакції набуває вигляду:





Фактори ОВ властивостей речовин

- Природа речовини
- *с₀* елемента у речовині
- рН середовища
- Концентрація
- Температура

Природа речовини

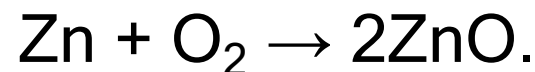




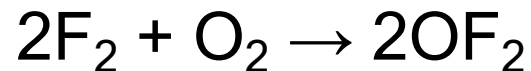
Відновники

- Відновники - донори електронів.

- Metали - прості речовини:



- елементи з меншою ВЕН:



O_2 - ВЕН 3.44, F_2 - ВЕН 3.98.

- Молекули або іони, які містять елементи з меншою ВЕН:



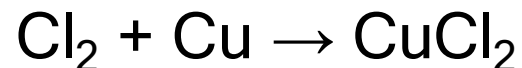
C - ВЕН 2.51.

Окисники



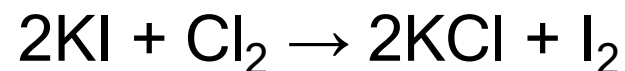
- Окисники - акцептори електронів

- Неметали з високою ВЕН:



Cl_2 - ВЕН 3.16, Cu - ВЕН 1.90.

- Молекули або іони, які містять елементи з більшою ВЕН:



I - ВЕН 2.66.

Електронегативність елементів



| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| H 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | He 3.89 |
| Li 0.98 | Be 1.57 | | | | | | | | | | | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 3.98 | Ne 3.67 |
| Na 0.93 | Mg 1.31 | | | | | | | | | | | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 | Ar 3.3 |
| K 0.82 | Ca 1.00 | Sc 1.36 | Ti 1.54 | V 1.63 | Cr 1.66 | Mn 1.55 | Fe 1.83 | Co 1.88 | Ni 1.91 | Cu 1.90 | Zn 1.65 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 | Kr 3.00 |
| Rb 0.82 | Sr 0.95 | Y 1.22 | Zr 1.33 | Nb 1.6 | Mo 2.16 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.28 | Pd 2.20 | Ag 1.93 | Cd 1.69 | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.1 | I 2.66 | Xe 2.67 |
| Cs 0.79 | Ba 0.89 | * | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 2.36 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.20 | Pt 2.28 | Au 2.54 | Hg 2.00 | Tl 1.62 | Pb 2.33 | Bi 2.02 | Po 2.0 | At 2.2 | Rn 2.2 |
| Fr 0.7 | Ra 0.9 | ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Uub | Uut | Uuq | Uup | Uuh | Uus | Uuo |
| * | La 1.1 | Ce 1.12 | Pr 1.13 | Nd 1.14 | Pm 1.13 | Sm 1.17 | Eu 1.2 | Gd 1.2 | Tb 1.1 | Dy 1.22 | Ho 1.23 | Er 1.24 | Tm 1.25 | Yb 1.1 | Lu 1.27 | | |
| ** | Ac 1.1 | Th 1.3 | Pa 1.5 | U 1.38 | Np 1.36 | Pu 1.28 | Am 1.13 | Cm 1.28 | Bk 1.3 | Cf 1.3 | Es 1.3 | Fm 1.3 | Md 1.3 | No 1.3 | Lr 1.291 | | |

A periodic table of redox behavior

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| He | Li | Be | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Ne | Na | Mg | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| Ar | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | |
| Kr | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ar | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | |
| Xe | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | |
| Rn | Fr | Ra | Ac | Th | Pa | U | | | | | | | | | | | | | | |

Atoms with **positive** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **oxidized** relative to their elemental condition.

Atoms with **negative** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **reduced** relative to their elemental condition.



Elements that exist in nature in just one **positively** charged state

For example, K^+ and Ca^{2+} .



Elements that exist in nature in more than one **positively** charged state

For example, Mo^{6+} , Mo^{4+} , & Mo^{2+} .



Elements that exist in nature in elemental (uncharged) form and in at least one **positively** charged state

For example, Fe^{3+} , Fe^{2+} , & Fe .



Elements that exist in nature in states ranging from **positively** charged to **negatively** charged

For example, S^{6+} to S^{2-} .



Elements that exist in nature in elemental (uncharged) form and in at least one **negatively** charged state

For example, O_2 to O^{2-} .



Elements that exist in nature in just one **negatively** charged state

For example, F^- and Cl^- .



Elements that exist in nature in no charged state at all (the noble gases)

Elements with no redox chemistry in nature

Elements with at least some redox chemistry in nature
 (and thus with multiple forms that can't be shown on a one-cell-per-element table like this one, but shown in their multiple forms on the Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions)

Elements with no redox chemistry in nature



Безумовні відновники

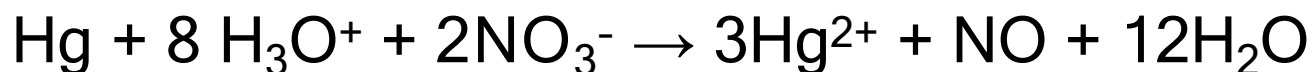
- **Лужні та лужно-земельні метали** відновлюють H_2 з H_2O :



- Більшість металів (Fe, Zn) відновлюють іони H^+ з кислот:



- Благородні та напівблагородні метали окиснюються тільки сильними окисниками (HNO_3):





Безумовні окисники

- Всі прості галогени, F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 :



- окисна здатність падає в ряду



- Фтор здатний окислювати кисень води:



- O_2 за окисною здатністю поступається тільки F_2 .

- **Оксоаніони та оксокислоти**, центральний атом яких знаходиться у найвищому ступені окиснення:



Ступень окиснення елемента у речовині



| | Mn | MnO | MnOOH | MnO ₂ | K ₂ MnO ₄ | KMnO ₄ | |
|-------------------------------------|--|-----------------|-------|-------------------|---------------------------------|---|-------------------------------------|
| 3d⁵4s² | 0 | +2 | +3 | +4 | +6 | +7 | 3d⁰4s⁰ |
| | HCl | Cl ₂ | KClO | KClO ₂ | KClO ₃ | KClO ₄ | |
| 3s²3p⁶ | -1 | 0 | +1 | +3 | +5 | +7 | 3s⁰3p⁰ |
| | <p>min CO ТІЛЬКИ ВІДНОВНИК</p> | | | | | <p>max CO ТІЛЬКИ ОКИСНИК</p> | |
| | <p>проміжний CO ОКИСНО-ВІДНОВНА ПОДВІЙНІСТЬ</p> | | | | | | |



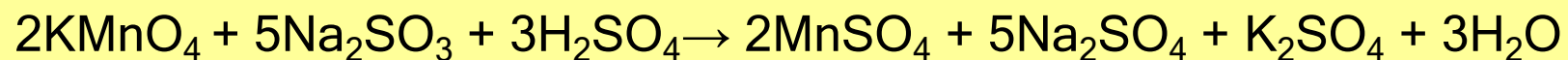
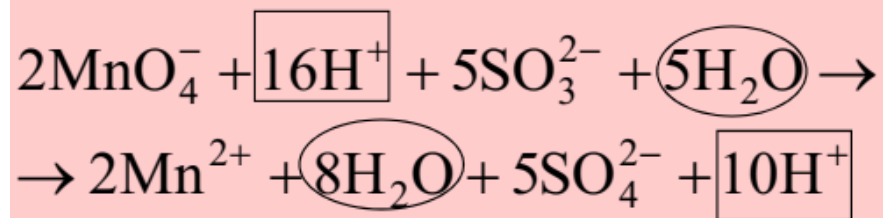
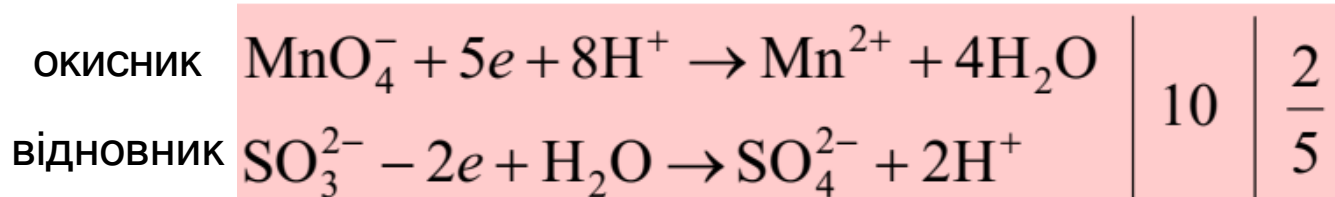
Ступень окиснення елемента у речовині

- *co* 0: $\text{Mn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2$; $\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{ClF}_3$
- *co* +4: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- **диспропорціонування**
 $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$
 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$
- *co* +7
 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $2\text{MnSO}_4 + 5\text{KClO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$



pH середовища (метод напівреакцій)

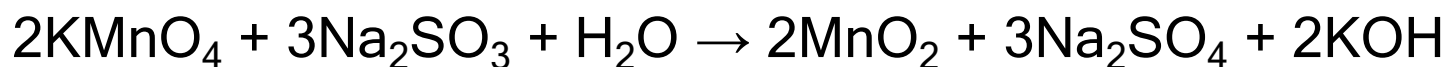
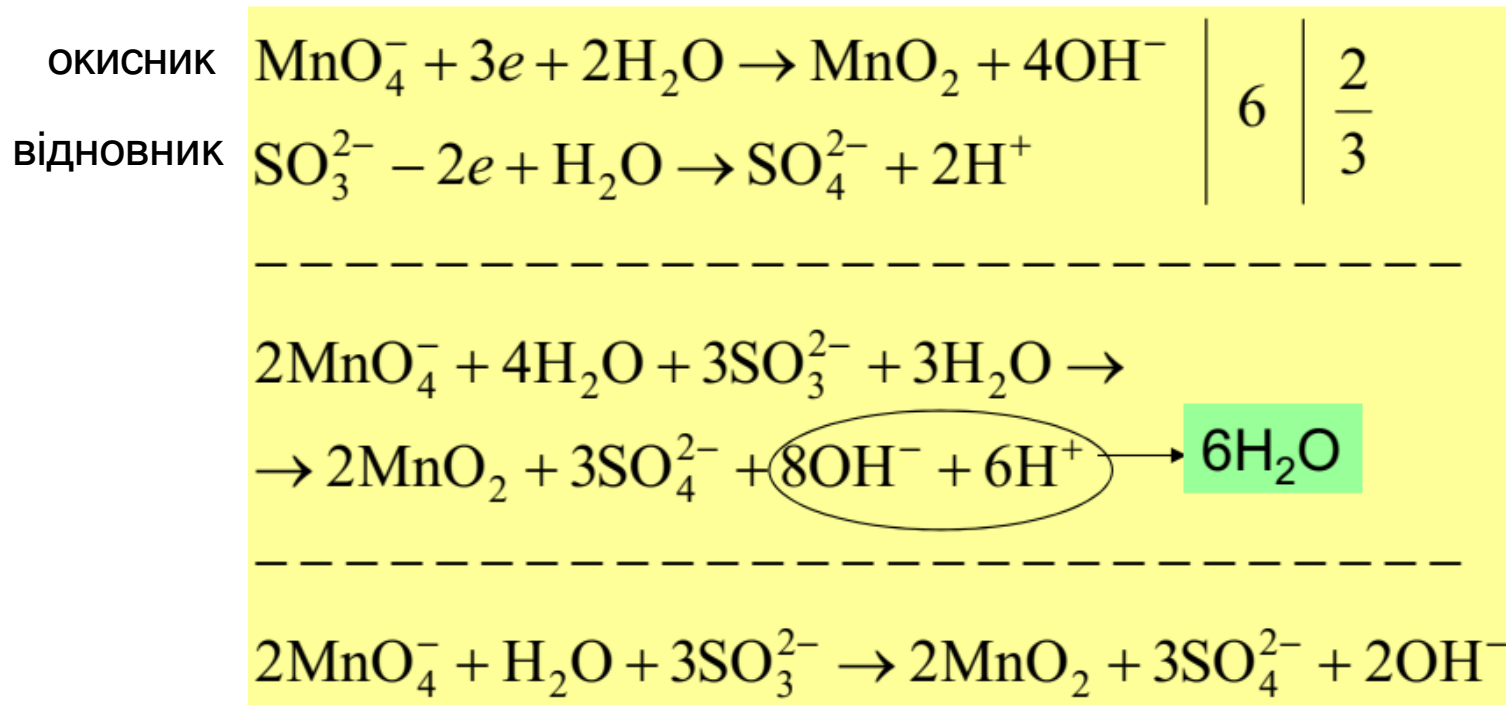
Кисле (pH < 7) H⁺, H₂O: KMnO₄ + Na₂SO₃ + H₂SO₄ →





pH середовища (метод напівреакцій)

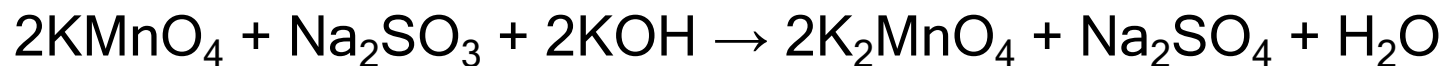
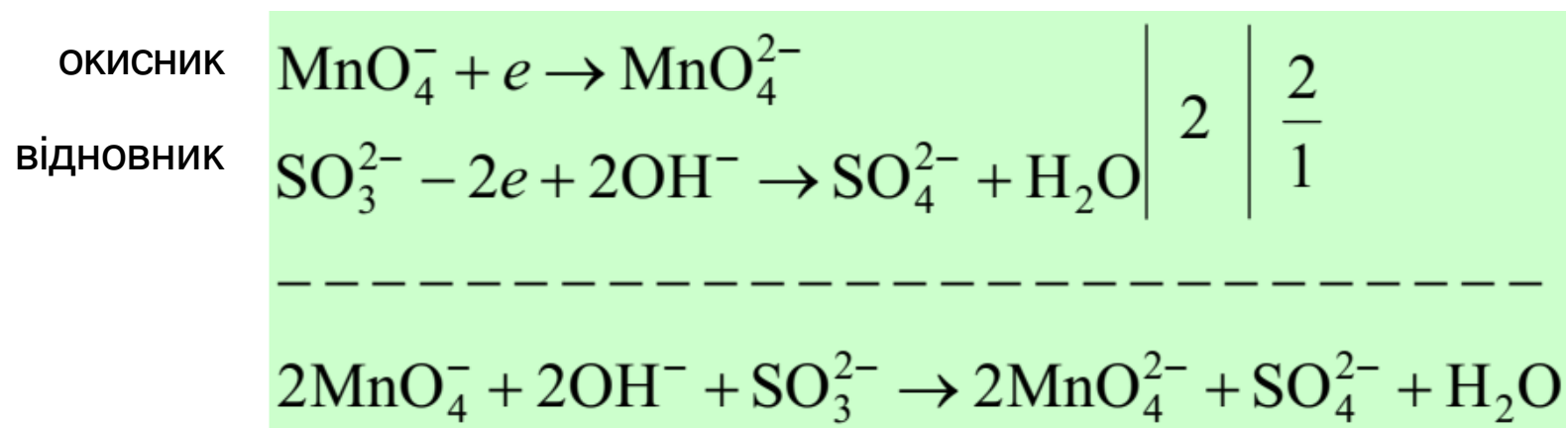
Нейтральне (pH = 7) H₂O: KMnO₄ + Na₂SO₃ + H₂O →





рН середовища (метод напівреакцій)

Лужне (рН > 7) OH^- , H_2O : $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$





Іонний баланс ОВР

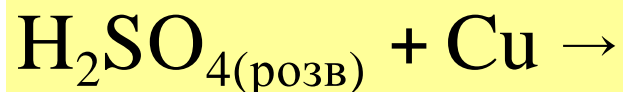
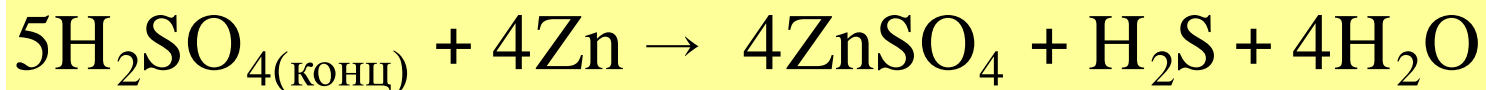
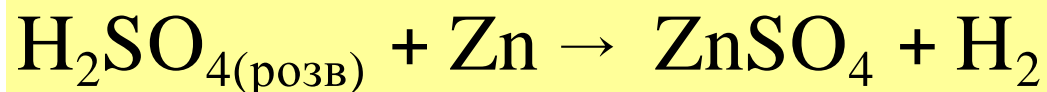
- Метод електронно-іонного балансу враховує реальний склад частинок у водному середовищі та включає H^+ , OH^- , H_2O , *со* елементів у яких **не змінюється**.

| середовище | донор $[\text{O}^{-2}]$ | акцептор $[\text{O}^{-2}]$ |
|------------|---|---|
| кисле | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{O}^{-2}] + 2\text{H}^+$ | $[\text{O}^{-2}] + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| нейтральне | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{O}^{-2}] + 2\text{H}^+$ | $[\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ |
| лужне | $2\text{OH}^- \rightarrow [\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O}$ | $[\text{O}^{-2}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ |



Концентрація речовини

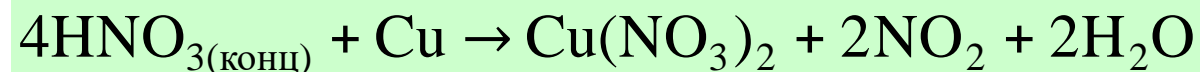
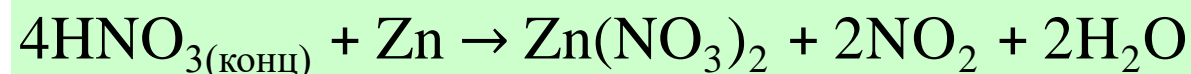
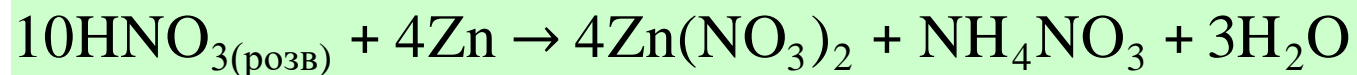
- Сульфатна кислота
 - Розведена ($\omega < 20\%$)
 - Концентрована ($\omega > 30\%$)





Концентрація речовини

- Нітратна кислота
 - Розведена ($\omega < 15\%$)
 - Концентрована ($\omega > 20\%$)





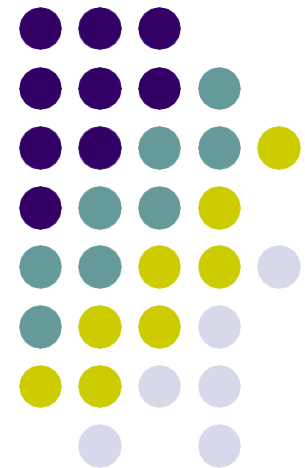
Температура

- Концентрована нітратна кислота ($\omega > 30\%$)
 - **холодна** $T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - **нагрівання** $T > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$



Термодинаміка ОВР

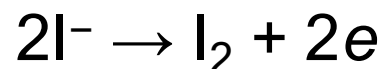
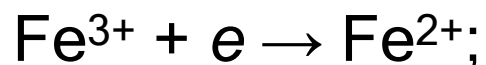
- ОВ пари
- ОВ потенціали



ОВ пара



- Окиснена і відновлена форми одного елемента в ОВР утворюють **ОВ пару**: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



- Кожна з напівреакцій характеризується стандартним ОВ потенціалом E^0 :

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = +0,77 \text{ В};$$

$$E^0_{2\text{I}^-/\text{I}_2} = +0,54 \text{ В.}$$



ОВ потенціал

- ОВ потенціал речовини пов'язаний з вільною енергією:

$$E_{\text{в/о}}^0 = -\Delta G / zF ,$$

де в - відновлена форма;

о - окиснена форма;

ΔG – зміна вільної енергії;

z - число електронів у напівреакції;

F - число Фарадея, $1F = 96495 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.



ОВ потенціал

- Чим **більший** E^0 , тим вище окиснювальна здатність окисленої форми речовини.
- Чим **менше** E^0 , тим вище відновлювальна здатність відновленої форми речовини.



ОВ потенціал

- Змінення вільної енергії ОВР залежить від різниці потенціалів окисника $E_{\text{ок}}$ і відновника $E_{\text{в}}$:

$$\Delta G^0 = -zF\Delta E^0, \text{ де } \Delta E^0 = E_{\text{ок}} - E_{\text{в}}$$

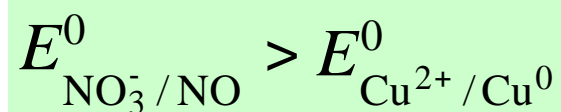
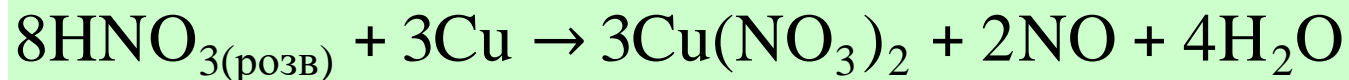
- Для самочинних ОВР $\Delta G^0 < 0$, тому різниця потенціалів має бути позитивною

$$\Delta E^0 > 0$$

- Отже потенціал окисника завжди має перевищувати потенціал відновника:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{в}}$$

ОВ потенціали



NO_3^- - окисник; Cu - відновник

але $\text{HCl} + \text{Cu} \rightarrow$ реакція не перебігає



оскільки $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$