**ОВР. Поняття про процеси окиснення-відновлення.**

**Типові окисники та відновники**

**План**

1. Загальні поняття про окиснювально-відновні реакції (ОВР).
2. Окисники та відновники.
3. Складання рівнянь ОВР.
4. Класифікація ОВР.
5. Електродні потенціали.
6. .Напрямок і послідовність окиснювально-відновних реакцій

**1.** Всі ***реакції*** поділяються на: ГФК табл.18

- реакції, що відбуваються ***без зміни ступеня окиснення***:

CaCO3 → СaO + CO2;

- реакції, що відбуваються ***зі зміною ступеня окиснення***:

С + О2 → CO2

Окисно-відновними реакціями (ОВР) називаються реакції, які проходять зі зміною ступеня окиснення елементів, що входять до складу реагуючих речовин.

(ГФК) табл.2 - Ступінь окиснення (СО) – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений виходячи з припущення, що  вона складається з  іонів.

***Величину   ступеня окиснення визначають, виходячи з таких положень***:

- у молекулі алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю;

- фтор, як найбільш електронегативний елемент, має в усіх сполуках ст. ок. -1-;

- ступінь окиснення металів завжди позитивний;

- ступінь окиснення кисню у більшості сполук дорівнює -2. ***Виняток:*** пероксиди Н2О2, Nа2О2, (О -1), Фториди кисню ОF2;

- водень має ступінь окиснення +1 в усіх сполуках, крім сполук з металами. ***Виняток:***гідридах металів (СаН2, NаН ін.) ст. ок. водню дорівнює -1;

- ступінь окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю;

- ступінь окиснення металів у солях рахується за зарядом кислотного залишку;

- вищий- ст. ок. елемента у сполуках дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться елемент (виняток – елементи ІІ періоду, які не мають d-підрівня – О, F, метали підгрупи міді, метали восьмої групи);

- мінімальний ст. ок. неметалів негативний і дорівнює (8 - N групи), в якій знаходиться елемент.

Загальне правило при написанні окиснювально-відновних реакцій таке: кількість електронів, що віддаються молекулами (атомами, іонами) відновника, повинна дорівнювати числу електронів, які приєднуються молекулами (атомами, іонами) окиснювача:

2Fe3+ +Sn2+ = Sn 4+ + 2Fe2+

+2 e -2e

В молекулярній формі ця реакція має вигляд:

2FeCl + SnCl= FeCl+ SnCl

***2. ОВР*** складаються із двох взаємозв’язаних процесів:

- ***окиснення*** – процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном;

- ***відновлення-*** процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном.

Атоми, молекули або іони, що віддають електрони, називають ***відновниками***.

Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони, називають ***окисниками.***

*Найчастіше у ролі окисників і відновників виступають не прості речовини, а атоми у різних ступенях окиснення. Елементарні іони можуть мати такі ступені окиснення: ─4, ─3, ─2, ─1, +1, +2, +3, +4. Але чотири- та тризарядні вільні аніони можуть існувати лише у кристалічних решітках бінарних сполук типу силіцидів (Mg2+)2(Si4─), карбідів (АlЗ+)4(С4─)3, боридів (Са2+)3(ВЗ─)2, фосфідів (Са2+)3(РЗ─)2, нітридів (Li3+ N3-). Деякі з них, такі як N3─ і Р3─- іони, можуть перебувати також у неводних розчинах ─ розплавах та деяких молекулярних рідинах, зокрема у рідкому аміаку. У водних розчинах чотири- та тризарядні іони існувати не можуть, вода перетворює їх у леткі гідрани типу GeH4, SiH4, СН4, В2Н6 та гідрини ─ NH3, РН3. Інші елементарні іони типу S2─, J─, К+, Zn2+, Аl3+, Th4+ та їм подібні можуть перебувати у вільному стані у твердих кристалах солей, а в розчинах у сольватованому (найчастіше гідратованому) вигляді.*

***Типові окисники***:

- більшість неметалів у елементному стані: F2, Cl2, Вr2, J2, O2, N2, S та ін.;

- сполуки, що містять атоми елементів з максимальним ступенем окиснення:

KMnO4, K2Cr2O7, HNO3, PbO2, H2SO4конц., HClO4 та ін.

***Типові відновники***:

- всі метали в елементному стані: K, Na, Ba, Ca, Fe, Zn, Mn та ін.;

- сполуки, що містять атоми елементів з мінімальним ступенем окиснення: HJ, HBr,

HCl, H2S, NH3, KJ, NaBr, Na2S, FeSO4, MnSO4, Cr2(SO4)3 та ін.;

- деякі неметали в елементному стані: H2, C, S, P, B та ін.

Процеси окиснення-відновлення взаємозв’язані. Число електронів, які віддає відновник, дорівнює числу електронів, які приєднує окисник.

**3**. ***Складання рівнянь ОВР методом електронного балансу*** можливі два випадки:

1)         коли продукти ОВР відомі;

2)         коли продукти ОВР невідомі.

В першому випадку дотримуються такої послідовності:

- визначають ступінь окиснення кожного з атомів вихідних сполук і продуктів реакції;

- зазначають атоми, що змінюють ступінь окиснення під час реакції;

- складають схему перерозподілу електронів;

- до схеми перерозподілу електронів складають електронний баланс і розраховують

коефіцієнти;

- переносять коефіцієнти у рівняння реакції і урівнюють її.

2) Складання ОВР, коли продукти реакції невідомі. Продукти ОВР залежать від середовища. Прикладами таких реакцій є реакції за участю KMnO4 і K2Cr2O7:

***KMnO4 в кислому середовищі***: Mn7+ + 5e → Mn2+ , утворюються солі Mn2+ KMnO4 + NaJ + H2SO4 → MnSO4 + J2 + K2SO4 + Na2SO4 + H2O

***KMnO4 в нейтральному середовищі***: Mn7+ + 3e → Mn4+ , утворюється MnО2: KMnO4 + Na2S + H2O → MnO2 + S + KOH + NaOH

***KMnO4  в  лужному середовищі***: Mn7+   +  1e  →  Mn6+ ,  утворюються солі кислоти MnО42-:

KMnO4 + NaNO2 + KOH → K2MnO4 + NaNO3 + H2O

*K2Cr2O7     в кислому середовищі: Сr6+  + 3e → Сr3+ , утворюються солі Сr3+ та кислотного залишку тієї кислоти, яка визначає середовище:*

*K2Cr2O7 + FeSO4 + H2SO4 → Fe2(SO4)3 + Cr2(SO4)3 + K2SO4 + H2O*

*Сполуки Сr3+  в лужному середовищі: Сr3+  - 3e → Сr6+ , утворюються солі кислоти Н2СrО4 та луги, що визначає середовище:*

*CrCl3 + Br2 + KOH → K2CrO4 + KBr + KCl + H2O*

***4. Класифікація ОРВ***

**Розрізняють три типи ОВР:**

 - ***міжмолекулярні*** – окисник і відновник входять до складу різних речовин:

2KMnO4 + 5Na2S + 8H2SO4 = 2MnSO4 + 5S + K2SO4 + Na2SO4 + 8H2O

Mn7+ + 5e → Mn2+ │2 │ окисник, процес відновлення

S2- - 2e → S0 │5 │ відновник, процес окислення

 - ***внутрішньомолекулярні*** – окисник і відновник входять до складу однієї молекули, але є різними елементами:

 2KClO3 = 2KCl + 3O2

Cl5+ + 6e → Cl-         │ 4 │ 2 │ окисник, процес відновлення

2O2- - 4e → O20        │ 6 │ 3 │ відновник, процес окислення

 - ***реакції диспропорціювання*** ( самоокиснення-самовідновлення)-окисником і відновником є один і той же елемент:

Cl2 + H2O → HCl + HClO

Cl20 + 1e → Cl- │1│ окисник, процес відновлення

Cl20 – 1e → Cl+ │1│ відновник, процес окислення

1. Характеристикою окиснювально-відновних властивостей оборотної пари є її ***окиснювально-відновний потенціал (Е).***

***Самостійна робота за планом:***

1. поняття електродний потенціал
2. Стандартний електродний потенціал (Е)
3. електрохімічний ряд напруг металів
4. електрорушійна сила. як умова перебігу реакцій.

*Безпосередньо потенціали окремих окиснювально-відновних пар виміряти неможливо, але їх електродні потенціали можна легко отримати, якщо зібрати гальванічний елемент, комбінуючи досліджуваний електрод зі* ***стандартним водневим електродом*** *(СВЕ).*

*Останній являє собою платинову пластину, занурену в розчин H2SO4 [Н]= 1 моль/л, до якого підведений газоподібний водень з Р = 1 атм. Тут має місце електродна реакція:*

*Н = 2 Н + 2e*

*Потенціал СВЕ прийнято вважати рівним нулю при всіх температурах. Потенціал окиснювально-відновної системи - це електрорушійна сила (ЕРС) елемента, складеного з індикаторного і стандартного водневого електродів.*

***Стандартним окислювально-відновним потенціалом(Е) називають потенціал системи, в якій всі учасники напівреакції знаходяться, в стандартному стані, а всі розчинені речовини - в стандартному розчині.***

*Щоб виміряти потенціал пари ЕМеn+/ меm+, де (n > m), треба зібрати гальванічний елемент Pt0 (Me n+ Mem+) | | ( 2H+ / H02) Pt0.*

*Якщо в одну посудину налити розчини FeCl3, і FeCl2, тобто взяти пару Fe3+ / Fe2+ , для якої [Fe3+] = [Fe2+] = 1 моль/л, та занурити в розчин платиновий електрод і з'єднати посудину електролітичним містком з другою посудиною зі стандартним водневим електродом і підключити платиновий і стандартний водневий електроди через потенціометр, то на електродах відбуваються такі процеси:*

*СВЕ анод ( – ) : H°2 – 2е = 2 H+  окиснення*

*Pt° катод ( + ) : Fe3+ + е = Fe2+  відновлення*

*У ланцюзі з'явиться струм і електрони будуть рухатись в напрямку від водневого електрода до платинового. В такому разі, величина напруги вважається позитивною, що свідчить про вищу енергію спорідненості іонів Fe3+ до електрона ніж іонів Н+, тобто Fe3+ є сильнішим окиснювачем за Н+. Ця величина (0,77 В) і є стандартним потенціалом пари Fe3+ / Fe2+*

***Чим******більша величина окиснювально-відновного потенціалу, тим більша здатність окиснювальної форми приймати електрони і тим сильнішим окиснювачем є окиснювальна форма. І навпаки, чим менший окиснювально-відновний потенціал, тим більша здатність відновної форми віддавати електрони і тим сильнішим відновником є відновна форма.***

*Наприклад, нормальні окиснювально-відновні потенціали редокс-пар дорівнюють:*

*Е°= + 1,33 В;*

*Е°= + 0,54 В;*

*Е°= - 0,09 В;*

*Е°= +2,0 В;*

*Е°= - 0,76 В.*

*Серед п’яти наведених окиснювачів, найсильнішим є персульфат-іони, далі – калію дихромат. Найсильніші відновники: металічний цинк і тіосульфат-іони. Елементний йод належить до окиснювача середньої сили, а калій йодистий – до відновників середньої сили.*

*Залежність окиснювально-відновного потенціалу пари від концентрації окиснювача та відновника і температури описується рівнянням Нернста:*

*Е =Е +де*

*Е- стандартний окиснювально-відновний потенціал (В),*

*R – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К),*

*Т – абсолютна температура (К),*

*F – стала Фарадея 96500 Кл*

*n – число електронів, які приймають участь в електронному процесі,*

* - активності окисленої та відновленої форм речовини.*

*Для розведених розчинів, коли α ~ С, зручніше це рівняння використовувати в такому вигляді:*

*Е =Е +*

*Наприклад, для напівреакції Ag+ + е = Ag0 рівняння Нернста треба записати**так:*

*Е0= Е0+lg*

*Для відновлення перманганат-іонів в кислому середовищі:*

*MnO4-  + 8H+ + 5е = Mn + 4H2O*

*рівняння Нернста має такий вигляд:*

*Е= Е° + lg*

**На величину Евпливають такі фактори:**

а) сила окиснювача чи відновника, тобто природа сполуки (Е°);

б) температура;

в) концентрації окисленої і відновленої форм (для речовин у твердому стані вважається, що їх активність є стала величина);

г) рН розчину;

д) іонна сила розчину;

є) наявність осаджувачів чи лігандів, що змінюють С або C в рівновазі.

*Тобто, коли окиснена і відновлена форми не знаходяться в стандартному стані, застосовуються реальні потенціали пари Е. Реальний потенціал характеризує систему, для якої концентрації учасників реакції не завжди дорівнюють 1 моль/л і крім того, реальний потенціал є функцією умов проведення експерименту, тобто рН, іонної сили, наявності речовин, які можуть утворювати осад або комплекс з окисленою чи відновленою формами.*

**6. *Напрямок і послідовність окиснювально-відновних реакцій***

Напрямок реакцій можна передбачити на основі величин окиснювально-відновних потенціалів реагуючих речовин.

***В реакціях окислення-відновлення завжди реагують найсильніший* *окиснювач з найсильнішим відновником із утворенням більш слабких* *окиснювача та відновника. Напрямок окиснювально-відновної реакції можна також* *встановити, якщо визначити ЕРС реакції: якщо ця величина позитивна, то реакція прямує праворуч, якщо ж негативна, то ліворуч.***

***ЕРС =*** Е°oх - Е°red***=*** Е°oкисника - Е°відновника

***ЕРС › 0 реакція можлива***

***ЕРС ‹ 0 реакція принципово неможлива за будь-яких умов***

Наприклад, змішано розчини декількох окиснювачів та відновників: *Mn*, .

В якій послідовності відбудуться окиснювально-відновні реакції та які саме?

Щоб відповісти на це запитання, потрібно знайти та порівняти стандартні окислювально-відновні потенціали наведених систем:

Е= + 1,51 В

Е°= + 0,54 В;

Е°= + 1,33 В;

Е°= + 0,77 В;

Е=0,00В

В розчині два окиснювачі ,. і виходячи з величин Е°, тільки один з них, а саме  здатний окиснювати іони .

В першу чергу буде окиснюватися йодид, тому що він є більш сильний відновник ніж залізо (II).



Після цього окиснюється залізо:



Іони мангану (II) окиснюватись не будуть, тому що окиснена форма Мn04 є більш сильним окиснювачем ніж дихромат-іони. Така реакція неможлива. З цієї ж причини неможливе окиснення іонів Fе2+ і І- іоном водню.

**Якщо є суміш окиснювачів та відновників, то в першу чергу реагують найсильніший окиснювач з найсильнішим відновником.**