**Лекция №2**

**Тема «Окислительно-восстановительные процессы»**

План:

1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях. Понятие о степени окисления
2. Сущность окислительно-восстановительных реакций
3. Метод электронного баланса
4. Классификация окислительно-восстановительных реакций
5. Теоретические основы титриметрического анализа
6. Методы титриметрического анализа
7. Виды титрования

*Конспект лекции*

**1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях**

Окислительно-восстановительными реакциями называют процессы, сопровождающиеся переходом электроном от одного атома к другому, что ведёт к изменению степени окисления атомов элементов, участвующих в реакции. Это распространённый тип химических превращений, как в неорганической, так и в органической химии. Такие реакции составляют основу множества качественных и расчётных задач.

Важно представлять себе, что это – это условная величина, которая показывает заряд того или иного элемента в соединении при условии, что все составляющие его частицы представляют собой ионы.

Степень окисления принято обозначать арабскими цифрами со знаком + или – перед цифрой или «0» над элементом в формуле соединения или римскими цифрами после символа элемента, например СuCl2 (II).

Понятие с.о. отчётливо характеризует отличие атомов, входящих в состав простых и сложных веществ. Оно позволяет также показать разницу в свойствах соединений одного и того же элемента, в которых с.о. имеет неодинаковое значение

Н2S-2 – низшая с.о., восстановитель;

Н2S+6О4 – высшая с.о., окислитель;

Н2S+4О3 - промежуточная с.о., восстановитель и окислитель

С.о. выражается числом частично или полностью смещённых электронов от атома одного элемента к другому в соединении, т.е. происходит смещение связующего электронного облака.

В простых веществах отсутствуют какое – либо смещение электронов, поэтому степень окисления равна нулю. Элементы, от атомов которых оттягиваются электроны (или условимся говорить для удобства: атомы отдают электроны), приобретают положительную степень окисления, а элементы, к атомам которых электроны притягиваются (или говорим: принимают электроны), окисления равна заряду иона.

**Алгоритм вычисления степени окисления**

1. В молекулах простых веществ степень окисления атомов равна нулю.
2. У кислорода в соединениях степень окисления равна – 2, исключение составляет:
3. фторид кислорода ОF2, где с.о. +2
4. пероксиды Н2О2, Nа2О2, где с.о. – 1
5. У фтора, как наиболее электроотрицательного элемента, во всех соединениях степень окисления равна – 1
6. У водорода в соединениях с электроотрицательными элементами - НF, НСl, НВr, Н2О, Н2S – степень окисления равна +1, а в соединениях с металлами NаН, СаН2 его степень окисления – 1;

Степень окисления металлов всегда положительная и численно равна валентности металла в соединении.

1. Степень окисления щелочных и щелочноземельных металлов в соединениях равна, соответственно, +1 и +2.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.

*Например,* определим степень окисления серы в Н2SО4. На основе вышеизложенного составляем уравнение и решаем его относительно х:

(+1)∙ 2 + х + 2 ∙ 4 = 0 степень окисления = +6

Определим степень окисления азота в ионе аммония NН4+. Рассуждаем аналогично:

Х + (+1) ∙ 4 = +1; Х = +1 – 4 Х= - 3

Следовательно, степень окисления азота – 3.

Степень окисления углерода в ионе СО32-

Х +(-2) ∙ 3 = -2 Х – 6 = - 2 Х = +6 – 2 Х = +4

**2.** **Сущность окислительно-восстановительных реакций**

Особенно большое значение имеет понятие степени окисления при изучении окислительно-восстановительных процессов.

Окислительно-восстановительными реакциями называются такие химические процессы, при которых изменяются степени окисления некоторых элементов вследствие полного или частичного перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

В ходе окислительно-восстановительных реакций возрастание степени окисления одного атома обязательно сопровождается понижением степени окисления другого атома.

Процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления атома, называется *окислением,* процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления атома – *восстановлением.*

Оба процесса в системе протекают одновременно, причём число электронов, отданных в процессе окисления, равно общему числу электронов, присоединённых в процессе восстановления.

При составлении уравнений ОВР важно уверенно находить среди реагирующих веществ окислитель и восстановитель.

*Окислитель* – вещество, в состав которого входит элемент, способный принимать электроны.

*Восстановитель* – вещество, в состав которого входит элемент, отдающий электроны.

Для облегчения этой процедуры приведём классификацию окислителей и восстановителей, часто встречающихся в химических уравнениях.

Вещества, в состав молекул которых входят атомы элементов с высшей степенью окисления (S+6, Мn+7), обладают только окислительными свойствами, а сами восстанавливаются.

Распространённые окислители можно разделить на три основных типа:

неметаллы с высокой электроотрицательностью (присоединяют электроны, превращаясь в анионы):

Сl20 +2ē = 2Сl-

катионы (присоединяют электроны, образуя нейтральные атомы или молекулы):

Сu2+ +2ē =Сu0

ионы и молекулы, содержащие элемент с высокой степенью окисления (присоединяя электроны, этот элемент понижает свою степень окисления):

Мn+7 +5ē = Мn+2

Вещества в состав молекул, которых входят атомы элементов с низшей степенью элементов, отдают электроны, обладают только восстановительными свойствами в процессе окислительно-восстановительной реакции, а сами окисляются.

Распространённые восстановители можно разделить на три основных типа:

металлы (отдают электроны, превращаясь в катионы):

Ва0 - 2ē = Ва2+

неметаллы с высокой электроотрицательностью:

анионы (кислотные остатки бескислородных кислот) и некоторые гидриды:

2Вr- - 2ē =Вr20

Есть группа веществ, которые в зависимости от условий могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Признак такого вещества – наличие элемента с промежуточной степенью окисления.

**3. Метод электронного баланса**

Методика подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР основана на законах сохранения массы веществ и энергии. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Точно так же сумма зарядов исходных веществ тоже должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

Применяются два метода составления уравнений реакции: электронный и метод полуреакций (электронно-ионый метод).

Основное требование обоих методов: число отданных восстановителем электронов должно равняться числу электронов, присоединяемых окислителем.

**Последовательность действий при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций:**

1. В заданной схеме реакций проставьте степень окисления над химическим знаком каждого элемента в формулах веществ (если можете сразу определить элементы, у которых изменяется степень окисления, то выполняйте сразу действия, указанные в пункте 3).
2. Подчеркните элементы, у которых степень окисления изменяется в процессе реакции.
3. Определите окислитель и восстановитель
4. Запишите происходящие при реакции перемещения электронов в виде электронных уравнений. В них указывается изменение степени окисления элементов и количество электронов, отданных восстановителем и присоединённых окислителем.
5. Вынесите число отданных и принятых электронов за вертикальную черту.
6. Определите число отданных и присоединённых электронов всей молекулой восстановителя и окислителя.
7. Найдите наименьшее общее кратное (НОК) числа отданных и принятых электронов всей молекулой восстановителя и окислителя.
8. Найдите основные коэффициенты, они определяются делением НОК на число отданных восстановителем и принятых окислителем электронов.
9. Расставьте основные коэффициенты в схеме реакции перед восстановителем и окислителем в левой части и, соответственно, перед окисленной и восстановленной формами в правой части.
10. Уравняйте атомы элементов, которые не изменили степень окисления
11. Проверьте правильность расстановки коэффициентов, сравнивая число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения.

**ПРИМЕР 1.**

Составим уравнение реакции каталитического окисления аммиака кислородом.

Запишем схему реакции:

NH3 + O2→ NO + H2O

Расставляем степени окисления:

-3 0 +2 –2 -2

NH3 + O2→ NO + H2O

Находим окислитель и восстановитель:

- 3 +2 0 - 2

N→N ; О→ О

Считаем приобретаемые и отдаваемые электроны (не забывая, что в молекуле кислорода два атома):

- 3 +2

N→ - 5ē = N

0 - 2

О2 → +4ē = 2О

Находим наименьшее общее кратное (устно) и дополнительные множители:

- 3 +2

N→ - 5ē = N 4

0 - 2

О2 → +4ē = 2О 5

Дополнительные множители 4 и 5 будут коэффициентами в уравнении реакции:

один – при восстановителе, другой – при окислителе.

**4. Классификация окислительно-восстановительных реакций**

Различают несколько типов реакций окисления восстановления:

*1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.*

Окислитель и восстановитель входят в состав молекул разных веществ. Вышеприведённая реакция относится к этому типу. Разберём ещё пример:

2FeCl3 + 2HI→ 2FeCl2+I2+2HCl

Fe+3+ē→ Fe+2 1 2

2I-1 – ē\*2 → I20 2 1

2. *Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.*

Если в состав молекулы исходного вещества входят атомы одного и того же элемента с разной степенью элемента, то одна составная часть вещества служит окислителем, другая – восстановителем.

В таких реакциях переход электронов происходит внутри одной и той же молекулы.

NH4NO3→ N2O + 2H2O

-3 +1

N - 4ē→ N 4 1

+5 +1 4

N + 4ē→ N 4 1

3. *Реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления).* В этих реакциях участвуют вещества, в состав молекул которых входят атомы элемента с промежуточной степенью окисления.

3NaClO → NaClO3 + 2NaCl

+1 +5

Cl -4 →Cl 4 1

+1 -1 4

Cl +2 →Cl 2 2

**Значение ОВР**

Большинство химических процессов, протекающих в природе и осуществляемых человеком в его практической деятельности, представляют собой окислительно-восстановительные реакции. Например, процесс фотосинтеза:

6СО2 + 6Н2О → С6Н12О6 + 6О2

ОВР играют большую роль в биохимических процессах: дыхании, обмене веществ, нервной деятельности человека и животных. Проявление различных жизненных функций организма связано с затратой энергии, которую наш организм получает из пищи в результате окислительно-восстановительных реакций.

**5. Теоретические основы титриметрического анализа**

Титриметрический метод анализа это один из методов количественного химического анализа.

В титриметрическом анализе количественное определение вещества производится, исходя из объема раствора известной концентрации, затраченного на реакцию с определенным веществом.

ТИТРОВАНИЕ – это процесс определения содержания вещества или точной концентрации раствора объемно-аналитическим путем. Эта важнейшая операция заключается в том, что к исследуемому раствору медленно приливают другой раствор точно известной концентрации в количестве, эквивалентном количеству определяемого соединения.

Известно, что объемы растворов, количественно реагирующих между собой, обратно пропорциональны нормальным концентрациям этих растворов:

V1 N2

V2 N1 или V1\*N1= V2\*N2

Это положение лежит в основе титриметрического анализа.

Для того чтобы определить концентрацию одного из растворов, надо знать точно объемы реагирующих веществ, точную концентрацию другого раствора и момент, когда два вещества прореагируют в эквивалентных количествах.

Раствор с точно известной концентрацией называется – ТИТРАНТ, раствор, с помощью которого производится титриметрическое определение. Чтобы проводить определение с помощью титранта, надо знать его точную концентрацию.

Существует два способа приготовления титрованных растворов, т.е. растворов точно известной концентрации:

1. По точно взятой навеске (навеска берется на аналитичекисх весах и растворяется в мерной колбе) в этом случае растворы называются РАСТВОРАМИ С ПРИГОТОВЛЕННЫМ ТИТРОМ.
2. Раствор готовится приблизительно нужной концентрации, а точную определяют титрованием, имея другой раствор с приготовленным титром. Титрованные растворы, точную концентрацию которых находят в результате титрования, НАЗЫВАЮТСЯ РАСТВОРЫ С УСТАНОВЛЕННЫМ ТИТРОМ.

Для определения точной концентрации титранта пользуются так называемым ИСХОДНЫМ, или УСТАНОВОЧНЫМ, ВЕЩЕСТВОМ.

От свойств установочного вещества зависит точность определения титра титранта, а следовательно точность всех последующих анализов.

Для установки титра титранта из установочного вещества готовят точный раствор по точно взятой навеске или часто пользуются так называемыми фиксаналами, которые представляют собой запаянные стеклянные ампулы, с точными навесками реактивов.

Необходимым условием при определении содержания вещества титриметрически является точное установление того момента, когда заканчивается реакция между титруемым веществом и титрантом, т.е. фиксирование точки эквивалентности. Чем точнее определен конец реакции, тем точнее будет результат анализа.

Для определения конца реакции применяют особые реактивы, ИНДИКАТОРЫ. Действие индикаторов обычно сводится к тому, что они по окончании реакции между титруемым веществом и титрантом в присутствии небольшого избытка последнего претерпевают изменения и меняют окраску раствора.

Если в конечной точке изменение окраски индикатора происходит между близкими, трудно воспринимаемыми человеческим глазом переходами (например желтый-оранжевый-розовый), рекомендуется применение раствора – «свидетеля». Этот раствор должен иметь примерно такой же объем и состав, что и анализируемый раствор в конце титрования. Количество индикатора прибавленное в обеих случаях должно быть одинаковым. Имея такого «свидетеля» рядом с титруемым раствором, легко определить при титровании момент, когда окраска обоих растворов сравняется.

Титриметрическое определение занимает гораздо меньшее время, чем гравиметрическое. Вместо многих длительных операций гравиметрического анализа, при титриметрическом определении проводят всего одну – титрование.

Точность титриметрических определений несколько меньше точности гравиметрического анализа, однако разница невелика.

Для того чтобы та или иная реакция могла служить основой для титрования, она должна удовлетворять ряду требований:

1. Реакция должна проходить количественно по определенному уравнению без побочных реакций.
2. Окончание реакции следует точно фиксировать, чтобы количество реактива было эквивалентно количеству определяемого вещества.
3. Реакция должна протекать с достаточной скоростью и быть практически необратимой.

**6. Методы титриметрического анализа**

В титриметрии используются самые разнообразные реакции. В зависимости от того какая реакция лежит в основе титрования, различают следущие методы титриметрического анализа:

**Кислотно-основные методы,** в основе которых лежит реакция нейтрализации: H++ OH-→ H2O

Этим методом определяют количество кислот, оснований, а также некоторых солей.

Методы окисления – восстановления

Эти методы основаны на реакциях окисления-восстановления. При помощи раствора окислителя определяют количество восстановителя и наоборот.

Методы осаждения и комплексообразования

Основаны на соаждении ионов в виде труднорастворимых соединений и на связывании ионов в малодиссоциированный комплекс.

Различают следующие способы титрования:

1. прямое, когда при титровании происходит реакция между определяемым веществом и титрантом;
2. обратное, когда к определяемому раствору добавляют заведомо избыточный, но точно отмеренный объем раствора известной концентрации и избыток реактива оттитровывают титрантом;
3. титрование заместителя, когда титрантом титруют продукт реакции определяемого вещества с каким либо реактивом.

###### **Метод нейтрализации**

Для характеристики любого метода титриметрического анализа следуют плану:

1. Применение метода нейтрализации
2. Классификация методов анализа

3. Теоретические основы метода

а) основное уравнение

б) рабочие растворы

в) установочные вещества

г) условия проведения реакции

д) индикаторы

Кислотно-основный метод применяется для количественного определения кислот и щелочей, а также некоторых солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами (Na2CO3, Na2B4O7). В клинических лабораториях - для определения кислотности желудочного сока. В санитарно-гигиенических лабораториях этот метод используется при определении карбонатной жесткости воды, кислотности молочных продуктов, квашенной капусты и безалкогольных напитков.

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

АЛКАЛИМЕТРИЯ

АЦИДИМЕТРИЯ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | АЛКАЛИМЕТРИЯ | АЦИДИМЕТРИЯ |
| Основное уравнение | **Н+ + ОН-→ Н2О** | |
| Титрант | NaOH, KOH  При самом тщательном хранении растворы щелочей довольно быстро меняют свой титр. | HCl, H2SO4  Приготовить р-р кислоты точной концентрации из конц. Невозможно т.к. серная кислота гигроскопична, хлороводородная – выделяет хлороводород. |
| Установочное вещество | Н2С2О4\*2Н2О щавелевая кислота  Н2С4Н4О4 янтарная кислота | Na2B4O7\*10H2O бура  Na2CO3 химически чистая сода |
| При определении… | кислот | щелочей |

Достижение точки эквивалентности при реакции нейтрализации не сопровождается какими-либо внешними изменениями, поэтому для определения конца реакции применяют специальные индикаторы, которые изменяют цвет индикатора при изменении рН раствора – это так называемые кислотно-основные индикаторы или рН-индикаторы: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный.

Интервал перехода окраски у различных индикаторов находится при разных концентрациях ионов водорода. Область значения рН раствора, в которой происходит заметное изменение окраски индикатора, называется ОБЛАСТЬЮ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРА.

Область перехода окраски индикатора ***метилового оранжевого*** находится в пределах изменения рН от3,1 до 4,4.

При рН>4,4 метил оранж – желтый, при рН< 3,1 – розовый, в интервале от 3,1 до 4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в желтую.

***Фенолфталеин*** – при рН< 8 бесцветный, в интервале рН от 8-10 бледно-розовая окраска постепенно переходит в ярко-малиновую.

Метиловый красный – рН 4,4 – 6,2. При рН< 4,4 этот индикатор красный, при рН>6,2 – желтый.

В каждом случае титрование заканчивается в момент резкого изменения окраски индикатора. Значение рН, при котором происходит резкое изменение значения рН раствора и изменение индикатора называется ПОКАЗАТЕЛЕМ ТИТРОВАНИЯ. Следовательно, показатель титрования есть то значение рН, до которого мы титруем раствор с данным индикатором:

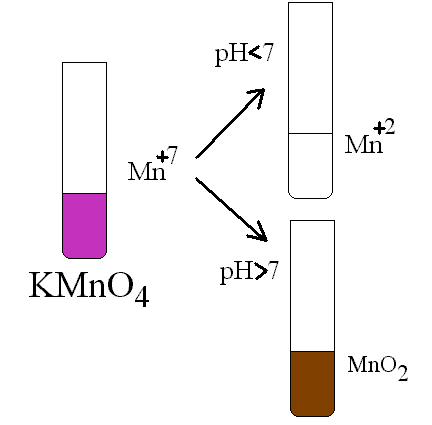
Показатель титрования для фенолфталеина – 9,0

Для метилового оранжевого – 4,0.

**Перманганатометрия**

В основе методов окислительно-восстановительного титрования лежат окислительно-восстановительные реакции. При помощи титрованных растворов окислителей определяют количественное содержание восстановителей и наоборот. К окис-вост методам относится перманганатометрия, йодометрия.

Эти методы широко применяются в клиническом, санитарно-гигиеническом анализе и при анализе фармацевтических препаратов. Методом перманганатометрии определяют количество кальция в крови. Этот метод применяется также для определения так называемой перманганатной окисляемости воды, т.е. определения количества KMnO4 , необходимого для окисления органических веществ в воде. В фармацевтическом анализе метод используется для определения содержания органических веществ в воде, для анализа солей железа (II), кальция в виде оксалата, щавелевой кислоты, меди (I), пероксида водорода.

Перманганатометрией называется титриметрический метод, в котором в качестве титранта применяется перманганат калия.

В зависимости от среды при восстановлении KMnO4 получаются различные конечные продукты.

В кислой среде ионы марганца +7 восстанавливаются до бесцветных ионов +2.

В нейтральной и щелочной среде – восстанавливаются до ионов +4, образуя темно-коричневый осадок.

Образование темного осадка затрудняет определение конца реакции, поэтому **титрование проводят в кислой среде**, прибавляя большой избыток кислоты.

Перманганат калия является сильным окислителем особенно в кислой среде.

Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной или нейтральной.

**Для подкисления применяют серную кислоту**. Хлороводородную кислоту применять нельзя, т.к. она вступает в окислительно-восстановительную реакцию с перманганатом калия и на нее расходовалось бы добавочное количество титранта, что естественно искажало бы результат титрования. Азотная кислота, сама является сильным окислителем и в методах оксидиметрии не применяется.

Основное уравнения метода: MnO4 + 8H+ + 5 ē→ Mn+2 + 4H2O

Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске приготовить нельзя т.к. он всегда содержит примеси, чаще оксида марганца +4, кроме того он восстанавливается под влиянием органических веществ которые присутствуют в воде. Вследствии этого концентрация раствора KMnO4 в первое время после приготовления уменьшается, поэтому раствор готовят приблизительной концентрации, а затем устанавливают его титр.

**Установочным веществом служит щавелевая кислота: Н2С2О4\*2Н2О.**

При титровании протекает следующая реакция:

2KMnO4+5 Н2С2О4+3 H2SO4→ 2 MnSO4+ K2SO4+ 10CO2+ 8H2O

Mn+7- +5ē → Mn+2

2C+3 - 1ē\*2→ 2C+4

Реакция щавелевой кислоты с KMnO4 проходит с небольшой скоростью. Поэтому **титрование проводят в нагретом растворе (700).** **Реакция ускоряется и за счет действия катализатора, роль которого выполняют ионы марганца +2.** Они образуются только в процессе титрования, а в самом начале титрования катализатор отсутствует, поэтому первые порции раствора KMnO4 реагируют медленно.

Ионы марганца +7 придают раствору KMnO4 малиновую окраску, в процессе титрования раствор обесцвечивается. В момент, когда в растворе не останется восстановителя, от прибавления одной капли KMnO4 титруемая смесь приобретает розовую окраску. Т.о. точка эквивалентности фиксируется при помощи самого же титранта и индикатор не используется.