

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



Лекция №6

Степень окисления

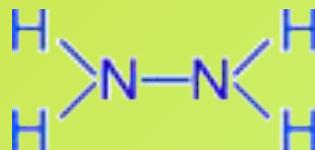
Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

Степень окисления - формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Например:

N_2H_4 (гидразин)



степень окисления азота – -2; валентность азота – 3.

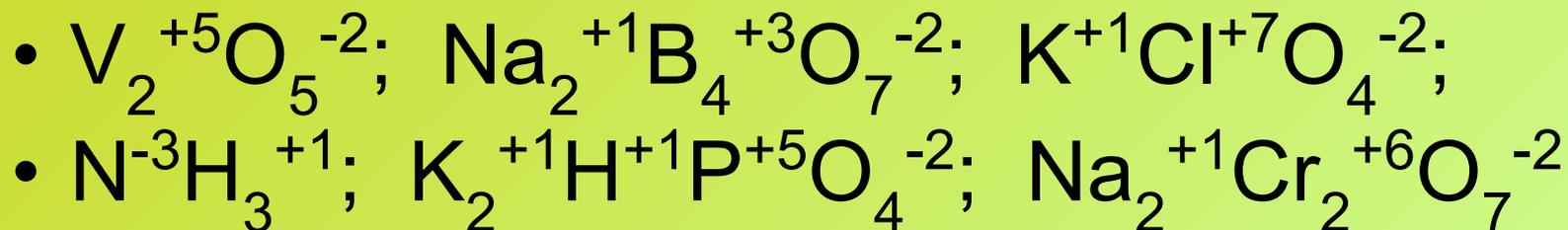
Расчет степени окисления

- Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:
 -
 - 1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
 -
 - 2. Постоянную степень окисления имеют атомы:
 - щелочных металлов (+1),
 - щелочноземельных металлов (+2),
 - водорода (+1) (кроме гидридов NaN , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1),
 - кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1).

Расчет степени окисления

3. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

- Примеры:



Реакции без и с изменением степени окисления

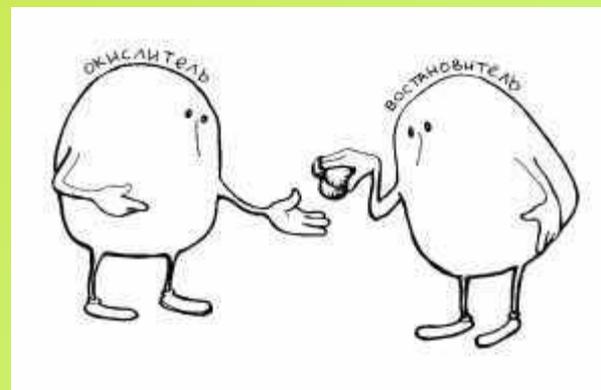
- Существует два типа химических реакций:
-
- **A** Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:
-
- Реакции присоединения
- $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3$
- Реакции разложения
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
- Реакции обмена
- $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$
- $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Реакции без и с изменением степени окисления

- **В** Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:
-
- $2\text{Mg}^0 + \text{O}_2^0 = 2\text{Mg}^{+2}\text{O}^{-2}$
- $2\text{KCl}^{+5}\text{O}_3^{-2} = 2\text{KCl}^{-1} + 3\text{O}_2^0$
- $2\text{KI}^{-1} + \text{Cl}_2^0 = 2\text{KCl}^{-1} + \text{I}_2^0$
- $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 4\text{HCl}^{-1} = \text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Такие реакции называются *окислительно - восстановительными*.

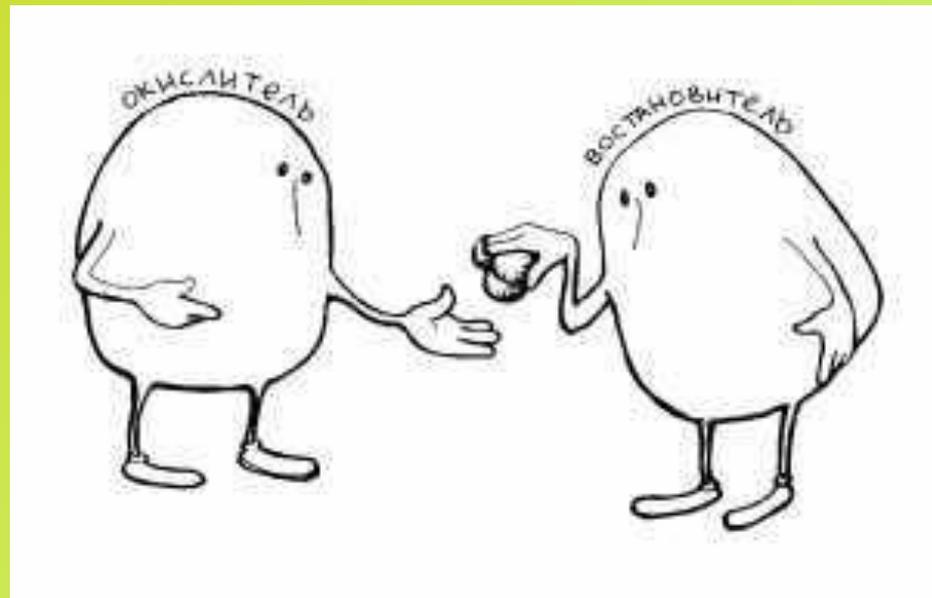
Окисление, восстановление

- В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов - *окисление*. При окислении степень окисления повышается:
- $\text{H}_2^0 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+$
- $\text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0$
- $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{+3}$
- $\text{Fe}^{+2} - \bar{e} = \text{Fe}^{+3}$
- $2\text{Br}^- - 2\bar{e} = \text{Br}_2^0$



- Процесс присоединения электронов – *восстановление*. При восстановлении степень окисления понижается.

-



- Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются *окислителями*, а которые отдают электроны - *восстановителями*.

Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

- Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны.
- Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент.
-
- Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами.
- Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - $(n-8)$ (где n - номер группы в периодической системе).
- Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие восстановители и окислители

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители

Металлы,
водород,
уголь.

Оксид углерода (II) (CO).

Сероводород (H_2S);

оксид серы (IV) (SO_2);

сернистая кислота H_2SO_3 и ее соли.

Галогеноводородные кислоты и их соли.

Катионы металлов в низших степенях окисления:

SnCl_2 , FeCl_2 , MnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Азотистая кислота HNO_2 ;

аммиак NH_3 ;

гидразин NH_2NH_2 ;

оксид азота(II) (NO).

Катод при электролизе.

Окислители

Галогены.

Перманганат калия (KMnO_4);

манганат калия (K_2MnO_4);

оксид марганца (IV) (MnO_2).

Дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

хромат калия (K_2CrO_4).

Азотная кислота (HNO_3).

Серная кислота (H_2SO_4) конц.

Оксид меди(II) (CuO);

оксид свинца(IV) (PbO_2);

оксид серебра (Ag_2O);

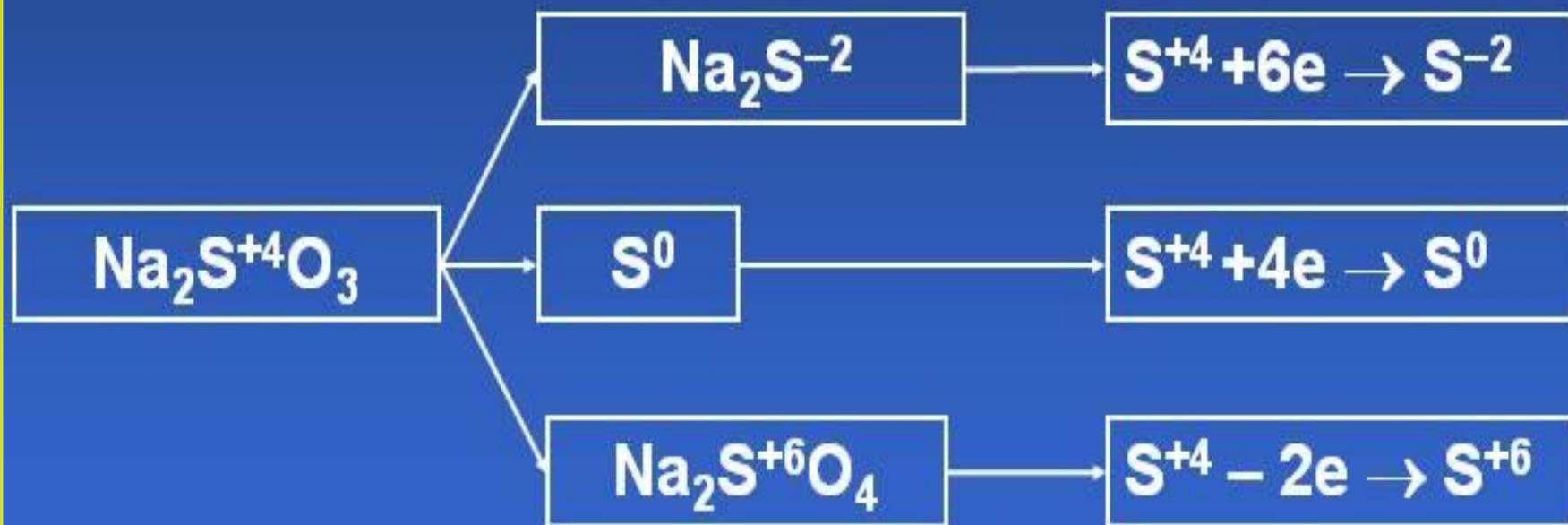
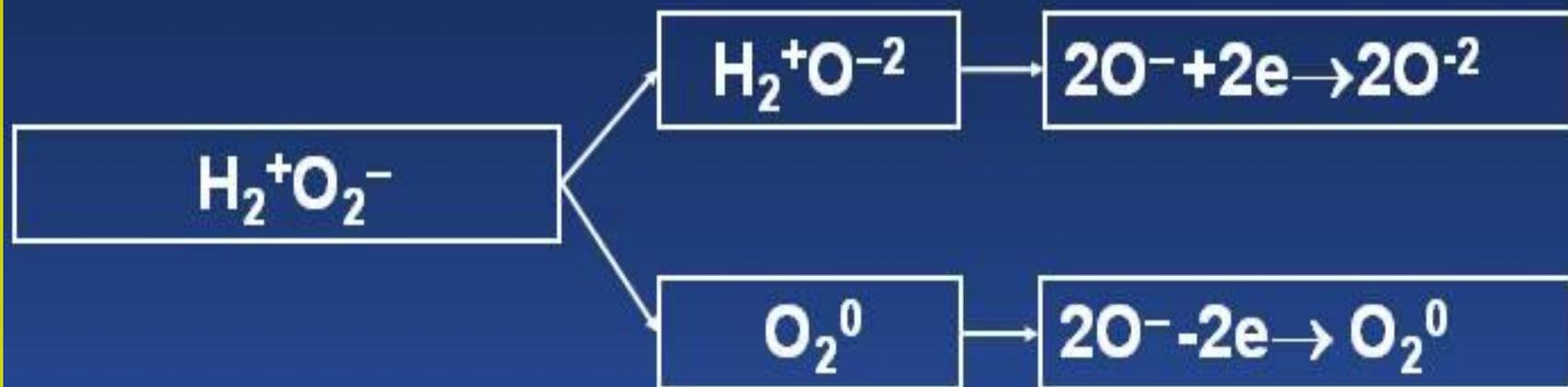
пероксид водорода (H_2O_2).

Хлорид железа(III) (FeCl_3).

Бертолетова соль (KClO_3).

Анод при электролизе.

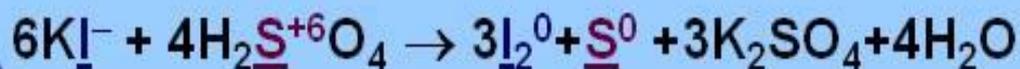
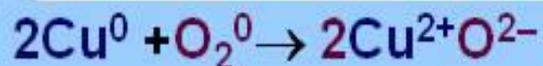
Элементы в промежуточной степени окисления



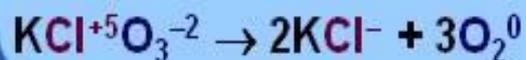
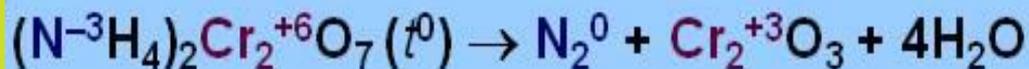
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Типы ОВР

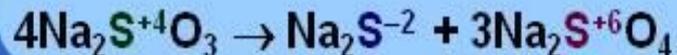
Межмолекулярные



Внутримолекулярные

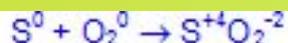


Диспропорционирование

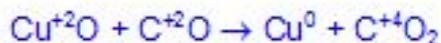


Классификация окислительно-восстановительных реакций

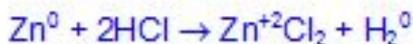
- **Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции**
- Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами



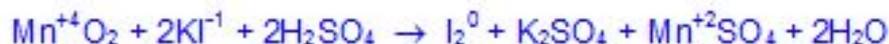
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

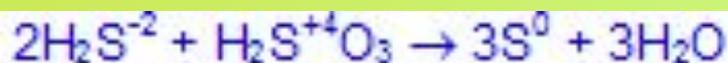


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



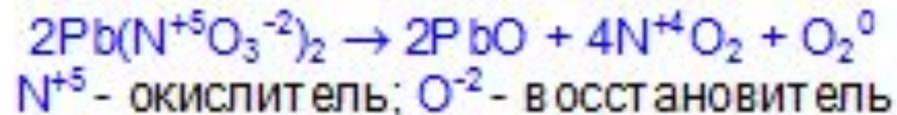
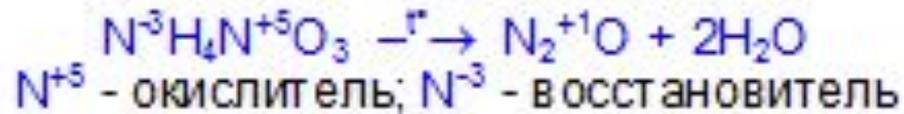
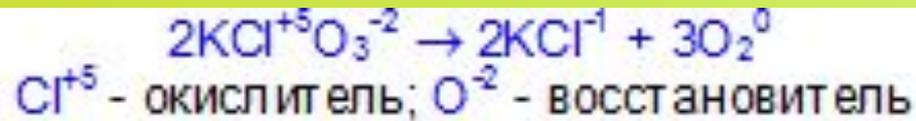
KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

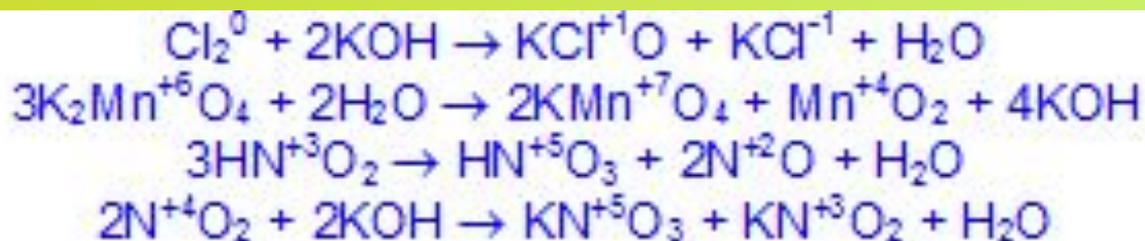


• Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

- Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в *одной и той же* молекуле.
- Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при *термическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель



- **Диспропорционирование** - окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

- **Электронный баланс** - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления.
- *Число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, получаемых окислителем*

Составление уравнений ОВР методом электронного баланса

Метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции и на балансировании числа электронов, смещенных от восстановителя к окислителю.

Метод применяется для составления уравнений реакций, протекающих в любых фазах. В этом универсальность и удобство метода.

Недостаток метода – при выражении сущности реакций, протекающих в растворах, не отражается существование реальных частиц.



Алгоритм составления уравнений ОВР методом электронного баланса

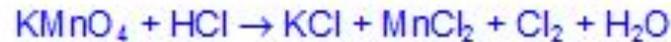
1. Составить схему реакции.
2. Определить степени окисления элементов в реагентах и продуктах реакции.
3. Определить, является реакция окислительно-восстановительной или она протекает без изменения степеней окисления элементов.
4. Подчеркнуть элементы, степени окисления которых изменяются.
5. Определить, какой элемент окисляется (его степень окисления повышается) и какой элемент восстанавливается (его степень окисления понижается) в процессе реакции.
6. В левой части схемы обозначить с помощью стрелок процесс окисления (смещение электронов от атома элемента) и процесс восстановления (смещение электронов к атому элемента)
7. Определить восстановитель и окислитель.
8. Сбалансировать число электронов между окислителем и восстановителем.
9. Определить коэффициенты для окислителя и восстановителя, продуктов окисления и восстановления.
0. Записать коэффициент перед формулой вещества, определяющего среду раствора.
1. Проверить уравнение реакции.



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Уравнение составляется в несколько стадий.

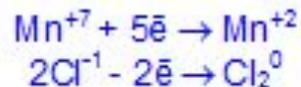
1. Записывают схему реакции.



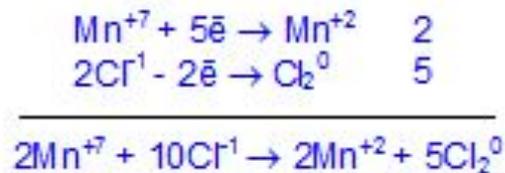
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.



5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

- **В Электронно-ионный баланс (метод полуреакций)** - метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды



Составление уравнений ОВР методом полуреакций или ионно-электронным методом

Метод основан на составлении ионно-электронных уравнений для процессов окисления и восстановления с учетом реально существующих частиц и последующим суммированием их в общее уравнение.

Метод применяется для выражения сущности окислительно-восстановительных реакций, протекающих только в растворах.

Достоинство метода:

1. В электронно-ионных уравнениях полуреакций записываются ионы, реально существующие в водном растворе, а не условные частицы.
2. Понятие «степень окисления» не используется.
3. При использовании этого метода не нужно знать все вещества: они определяются при выводе уравнения реакции.
4. Видна роль среды как активного участника всего процесса.

Алгоритм составления уравнения ОВР методом полуреакций

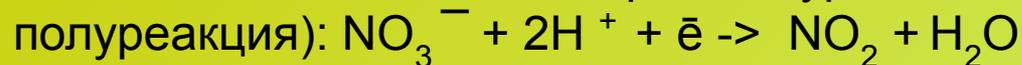
1. Записываем ионную схему процесса, которая включает только восстановитель и продукт его окисления и окислитель и продукт его восстановления:



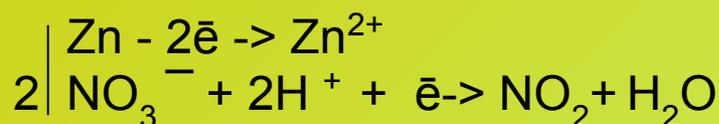
2. Составляем ионно-электронное уравнение процесса окисления (это I полуреакция):



3. Составляем ионно-электронное уравнение процесса восстановления (это II полуреакция):



4. Записываем уравнения полуреакций так, чтобы число электронов между окислителем и восстановителем было сбалансировано:



5. Суммируем почленно уравнения полуреакций. Составляем общее ионное уравнение реакции:

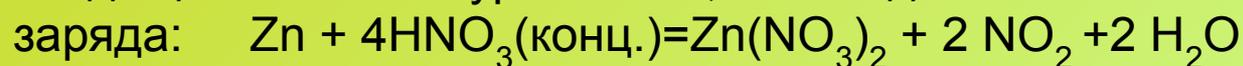


Проверяем правильность составления уравнения реакции в ионном виде:

а) число атомов элементов должно быть равно в левой и в правой частях уравнения.

б) общий заряд частиц в левой и правой частях ионного уравнения должен быть одинаков.

6. Записываем уравнение в молекулярной форме. Для этого добавляем к ионам, входящим в ионное уравнение, необходимое число ионов противоположного заряда:



ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

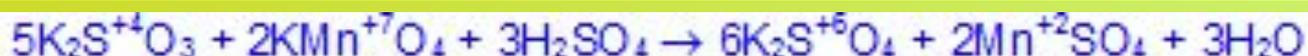
| СРЕДА РЕАКЦИИ | ИЗБЫТОК АТОМОВ КИСЛОРОДА | НЕДОСТАТОК АТОМОВ КИСЛОРОДА |
|--------------------|---|---|
| <i>кислая</i> | $\dots + 2n \text{H}^+ = n\text{H}_2\text{O} + \dots$ | $\dots + n\text{H}_2\text{O} = 2n\text{H}^+ + \dots$ |
| <i>нейтральная</i> | $\dots + n\text{H}_2\text{O} = 2n\text{OH}^- + \dots$ | $\dots + n\text{H}_2\text{O} = 2n\text{H}^+ + \dots$ |
| <i>щелочная</i> | $\dots + n\text{H}_2\text{O} = 2n\text{OH}^- + \dots$ | $\dots + 2n\text{OH}^- = n\text{H}_2\text{O} + \dots$ |

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

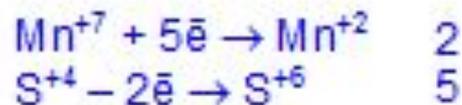
- Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

• Реакции в кислой среде

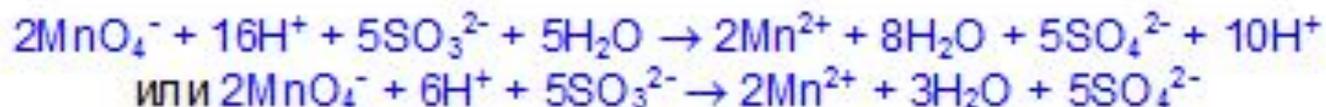
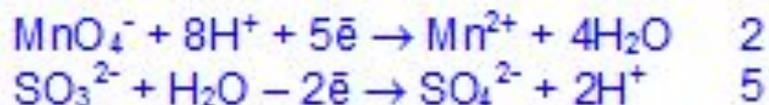
В кислой среде кислород отдают молекулы воды, а связывается он ионами водорода.



электронный баланс



метод полуреакций

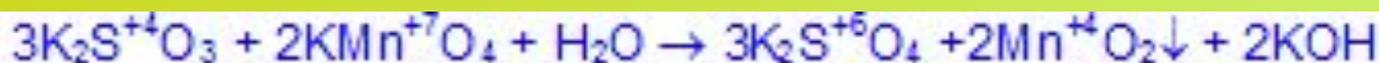


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

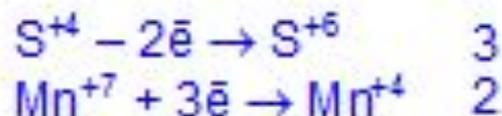
ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

• Реакции в нейтральной среде

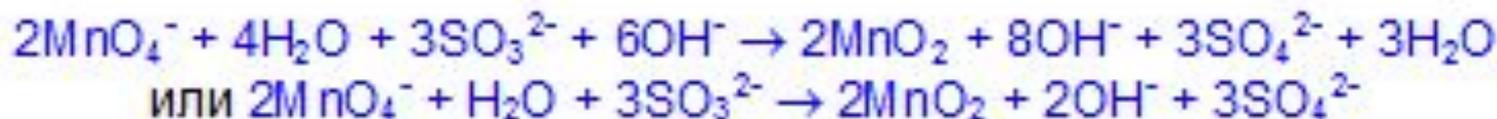
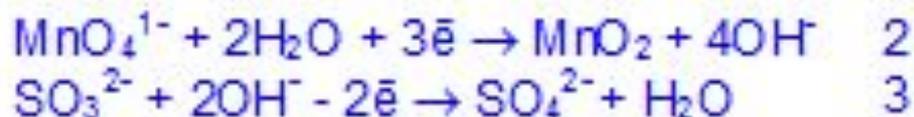
В нейтральной среде добавление и связывание атомов кислорода осуществляется только молекулами воды



электронный баланс



метод полуреакций:

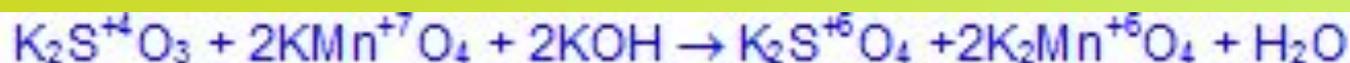


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка. 25

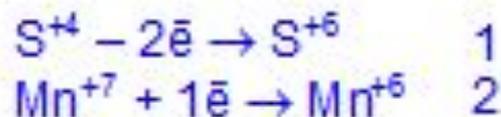
ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции в щелочной среде

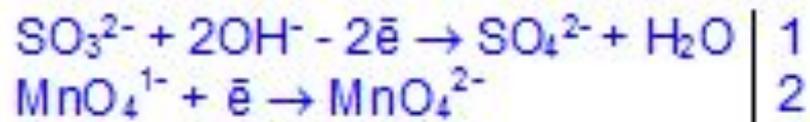
В щелочной среде кислород предоставляют ионы OH^- , а связывается он молекулами воды



электронный баланс



метод полуреакций:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ



Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций

При взаимодействии веществ, содержащих в своем составе элементы в промежуточных степенях окисления о направлении реакции судят по окислительно-восстановительными потенциалами, которые характеризуют работу, затрачиваемую на отрыв электронов при переходе вещества из восстановленной формы в окисленную.

Окислительно-восстановительный потенциал φ -
количественная характеристика окислительно-
восстановительной пары

Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций

Алгоритм действия:

- По таблице потенциалов определяют потенциалы окислителя и восстановителя
- Находят их алгебраическую сумму
- Если $\Sigma > 0$, то процесс возможен
Если $\Sigma < 0$, то процесс невозможен
Если $\Sigma = 0$, то химическое равновесие
- ***Реакция будет протекать в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал окислителя выше, чем восстановителя, а их разница больше нуля***

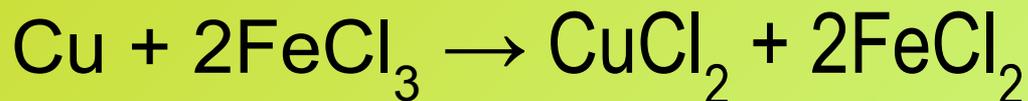
Примечание. Во всех справочниках φ^0 указаны для окислителей. Для восстановителей берут процесс в **обратном направлении с противоположным знаком**

Возможен ли процесс: $\text{Cu} + \text{FeCl}_3 \rightarrow ? + ?$

- Выписывают из справочника все варианты:



- Идет тот процесс, где алгебраическая сумма потенциалов наибольшая и >0 .
- Этому условию удовлетворяют варианты 1 и 3:



Окислительно-восстановительные системы

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В

| | |
|---|--------|
| $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^0$ | -2,714 |
| $\text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Mg}^0$ | -2,380 |
| $\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Al}^0$ | -1,663 |
| $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ | -0,760 |
| $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$ | -0,480 |
| $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ | -0,440 |
| $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ | -0,277 |
| $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ | -0,250 |
| $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$ | 0 |
| $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ | 0,151 |
| $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ | 0,340 |
| $\text{J}_2 \rightarrow 2\text{J}^-$ | 0,513 |
| $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | 0,600 |
| $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ | 0,771 |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | 0,810 |
| $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ | 0,870 |
| $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ | 0,799 |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,960 |
| $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$ | 1,060 |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,228 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,333 |
| $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$ | 1,350 |
| $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,380 |
| $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}$ | 1,420 |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,570 |
| $\text{Pb}^{+4} \rightarrow \text{Pb}^{+2}$ | 1,694 |