ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

План

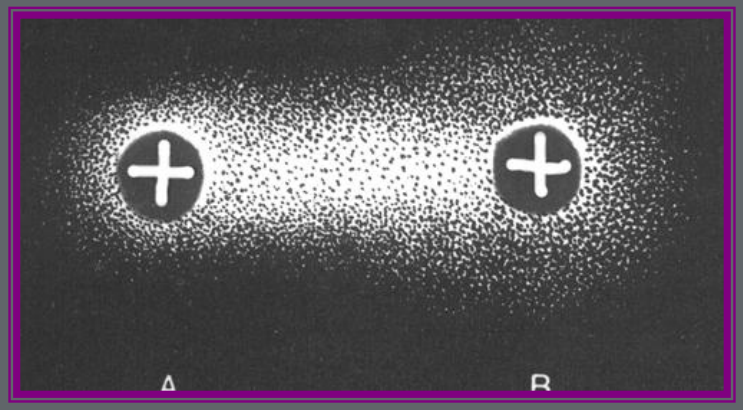
1. Ведение. Основные термины.
2. Расчет переменной степени окисления.
3. Окислители и восстановители.
4. Электронный баланс.

ТВ Судакова, СамГТУ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов (атомов).

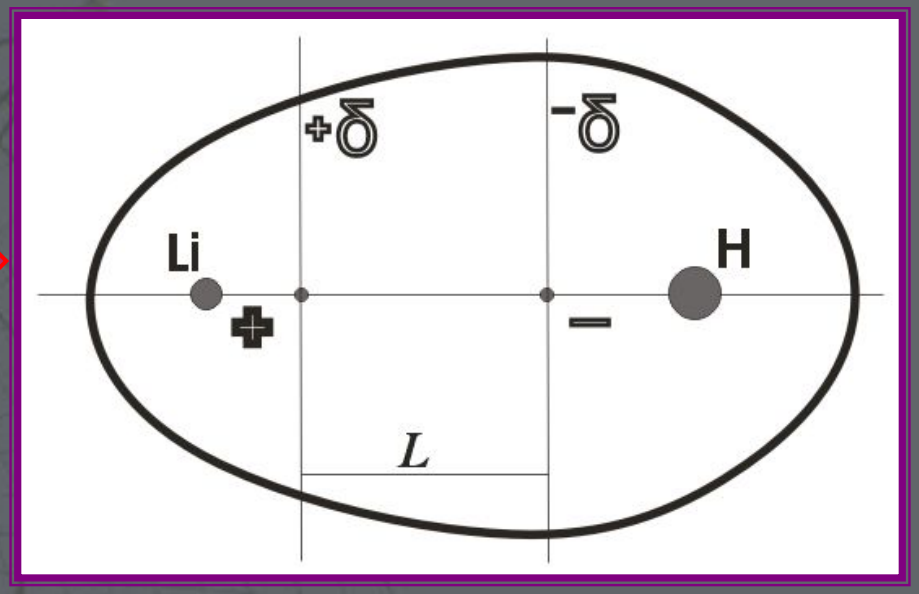
Степень окисления (СО) – условный электрический заряд, возникающий на атоме при образовании химической связи за счет смещения электронов к более электроотрицательному элементу.

АТОМЫ РАЗНЫЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬ-НОСТИ НЕ РАВНЫ



КОВАЛЕНТНАЯ ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

ЭО(Li)=1,0 < ЭО(H)=2,2



$Li^+ \rightarrow H^-$

МОЛЕКУЛА ПОЛЯРНАЯ

$^+\delta$ И $^-\delta$ – УСЛОВНЫЙ ЗАРЯД – СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

$$Mg^{0} + Ag^{+}N^{+5}O^{-2}_{3} \rightarrow$$

$$\rightarrow Mg^{+2}O + N^{0}_{2} + O_{2} + Ag^{0}$$

$$1)\ Mg^{0} + 2Ag^{+}NO_{3} = Mg^{+2}(NO_{3})_{2} + Ag^{0}$$

Mg^{0} - восстановитель Ag^{+} - окислитель

$$2)\ 2Mg(N^{+5}O^{-2}3)2 = 2MgO + 2N^{0}2 + 5O^{0}2$$

N^{+5} - окислитель O^{-2} - восстановитель

Элементы с постоянной СО: H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Zn^{+2}, Ag^{+}, Cd^{+2}, Ba^{+2}, Hg^{+2}, Al^{+3}, Si^{+4}, O^{-2}, F^{-} .

ИСЛЮЧЕНИЯ: гидриды $Li^{+}H^{-}$,

перекиси $H^{+} \rightarrow O^{-} - O^{-} \leftarrow H^{+}$

Переменная СО: $H^{+}_{2}S^{x}$, $H^{+}_{2}S^{x}O^{-2}_{3}$, $H^{+}_{2}S^{x}O^{-2}_{4}$

$(+1)\cdot 2 + x = 0$

$x = 0 - 2$

$x = -2$

$(+1)\cdot 2 + (-2)\cdot 3 + x = 0$

$x = 0 - 2 + 6$

$x = +4$

$(+1)\cdot 2 + (-2)\cdot 4 + x = 0$

$x = 0 - 2 + 8$

$x = +6$

Окисление – отдача электронов:

$Mg^{0} - 2\bar{e} \rightarrow Mg^{+2}$

$S^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow S^{0}$

восстановители

Восстановление – принятие электронов:

$Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag^{0}$

$N^{+5} + 5\bar{e} \rightarrow N^{0}$

окислители

ТВ Судакова, СамГТУ

Типы ОВР:

1. Межмолекулярные:

$$N^0_2 + 3H^0_2 = 2N^{-3}H^{+}_3$$

Ок-ль Вос-ль

2. Внутримолекулярные:

$$Pb(N^{+5}O^{-2}_3)_2 \rightarrow PbO + N^{+4}O_2 + O^0_2$$

Ок-ль Вос-ль

3. Диспропорционирование:

$$4H_3P^{+3}O_3 = 3H_3P^{+5}O_4 + P^{-3}H_3$$

Ок-ся и вос-ся

«Фараонова змея»:

$$2Hg(NCS)_2 = 2HgS + C_3N_4 + CS_2$$

$$CS^{-2}_2 + 3O^0_2 = CO^{-2}_2 + 2S^{+4}O_2$$

Электронный баланс:

2 | $S^{-2} - 6\bar{e} \rightarrow S^{+4}$ – окисление, восстановитель

3 | $O^0_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}$ - восстановление, окислитель

12 – наименьшее общее кратное

Для окисления или восстановления в стандартных условиях: $\Delta G^0 = - nF\phi^0$

n – кол-во ē; F = 96480 Кл/моль – const Фарадея; ϕ^0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции, В.

$Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$

$\Delta G^0 = - 1(96480)\ (+0,80) = -77184$ Дж/моль < 0

Р-ция самопроизвольно протекает в прямом направлении

$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe$

$\Delta G^0 = - 2(96480)\ (-0,41) = 79113$ Дж/моль > 0

Р-ция самопроизвольно НЕ протекает в прямом направлении

Направление самопроизвольного протекания ОВР:

Полуреакция с большим значением ϕ^0 – всегда ОКИСЛИТЕЛЬ!

Полуреакция с меньшим значением ϕ^0 – всегда ВОССТАНОВИТЕЛЬ!

$$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Pb^{2+} + 4H_2O$$

$$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$$

$$\phi^0 = 1{,}455В \quad > \quad \phi^0 = 1{,}065В$$

$$2Br^- + PbO_2 + 4H^+ = Pb^{2+} + Br_2 + 2H_2O$$

Вос-ль Ок-ль

Возможно ли протекание реакции в прямом направлении?

$$2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4$$

$$2Cl^- + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Cl_2$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$$

$$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$$

$$\phi^0 = 1{,}36\ В > \phi^0 = 0{,}77\ В$$

Cl_2 – окислитель!

Fe^{2+} - восстановитель!

$$2Cl^- + 2Fe^{3+} \neq$$