ЛЕКЦИЯ №10

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- Определение окислительно-восстановительных реакций
- Виды окислительно-восстановительных реакций
- Важнейшие окислители и восстановители
- Окислительно-восстановительная двойственность
- Метод электронного баланса
- Метод полуреакций

Окислительно-восстановительные реакции– это реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, другими словами – это реакции, в результате которых изменяются степени окисления элементов.

Степень окисления– это заряд атома элемента в соединении, вычисленный из условного предположения, что все связи в молекуле являются ионными.

Степень окисления принято указывать арабской цифрой над символом элемента со знаком плюс или минус перед цифрой. Например, если связь в молекуле HCl ионная, то водород и хлор ионы с зарядами (+1) и (–1).

Для того чтобы рассчитать степень окисления любого элемента, необходимо пользоваться **следующими правилами:**

- Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
- Степень окисления (+1) во всех соединениях имеют щелочные металлы (IA группа) и водород, за исключением гидридов активных металлов, где степень окисления водорода равна (–1)
- Степень окисления +2 во всех соединениях имеют щелочноземельные металлы (IIАгруппа).
- Кислород имеет степень окисления (–2), во всех соединениях, кроме пероксидов и фторида кислорода.
- Алгебраическая сумма степеней окисления всех частиц в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.
- Степень окисления иона элемента равна заряду иона.
- Не следует путать понятия «валентность» и «степень окисления». Так в N_2, NH_3, N_2H_4, NH_2OH валентность (ковалентность) азота равна трем, так как азот образует три ковалентные связи, а степень окисления различна.

Реакции окисления-восстановления делятся на следующие типы:

- межмолекулярного окисления-восстановления;
- самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)
- внутримолекулярного окисления – восстановления.

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления – это реакции, когда окислитель находится в одной молекуле, а восстановитель – в другой.

Пример: При окислении гидроксида железа во влажной среде происходит следующая реакция:

$$\underset{\text{восстановитель}}{\overset{+2}{\underline{Fe}}(OH)_2} + \underset{\text{окислитель}}{\overset{0}{\underline{\underline{O_2}}}} + H_2O \Rightarrow \overset{+3}{\underline{Fe}}(\overset{-2}{\underline{\underline{O}}}H)_3$$

$4Fe(OH)_2 + OH^- - 1\bar{e} = Fe(OH)_3$ – процесс окисления;

$1\ O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$ – процесс восстановления.

Для того чтобы убедиться в правильности записи электронно-ионных систем необходимо произвести проверку: левая и правая части полуреакций должны содержать одинаковое количество атомов элементов и зарядность. Затем, уравнивая количество принятых и отданных электронов, суммируем полуреакции:

$4Fe(OH)_2 + 4OH^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4OH^-$

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$

Реакции самоокисления-самовосстановления (реакции диспропорционирования) – это реакции, в ходе которых часть общего количества элемента окисляется, а другая часть – восстанавливается, характерно для элементов, имеющих промежуточную степень окисления.
Пример: При взаимодействии хлора с водой получается смесь соляной и хлорноватистой (HClO) кислот:

$$\overset{0}{\underline{\underline{\underline{Cl_2}}}} + H_2O \Rightarrow H\overset{-1}{\underline{Cl}} + H\overset{+1}{\underline{\underline{ClO}}}$$

окислитель
восстановитель

Здесь и окисление и восстановление претерпевает хлор:
1 C I_2+ $2H_2O$– 2ē = 2HClO+$2H^+$– процесс окисления;
1 Cl_2+ 2ē = $2Cl^-$– процесс восстановления.

$\overset{+}{4}$ $\overset{-}{2}$

Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления – это процесс, когда одна составная часть молекулы служит окислителем, а другая – восстановителем. Примерами внутримолекулярного окисления-восстановления могут быть многие процессы термической диссоциации.

Пример: Термическая диссоциация NH_4NO_2:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \Rightarrow \underline{\underline{\overset{0}{N}_2}} + 4H_2O$$

в–ль ок–ль

Здесь ион NH_4^+ окисляется, а ион NO_2^- восстанавливается до свободного азота:

$NH_4^+ - 6\,\bar{e} = N_2 + 8H^+$ | 1

$NO_2^- + 8H^+ + 6\,\bar{e} = N_2 + 4H_2O$ | 1

К типичным окислителям относят:

1) Элементарные вещества – Cl_2,Br_2,F_2,I_2,O,O_2.

2) Соединения, в которых элементы проявляют высшую степень окисления (определяется номером группы) –

$K\overset{+7}{Mn}O_4$, $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7$, $H_2\overset{+6}{S}O_4$, $H\overset{+5}{N}O_3$, $K\overset{+5}{Cl}O_3$, $K\overset{+7}{Cl}O_4$,

$K\overset{+7}{I}O_4$, $K\overset{+5}{I}O_3$ и т.д.

3) Катион H^+и ионы металлов в их высшей степени окисления –Sn^{4+},Cu^{2+},Fe^{3+}и т. д.

К типичным восстановителям относят:

1) Элементарные вещества – металлы (наибольшая восстановительная способность у щелочных металлов), H_2, C, CO.

2) Соединения, в которых элементы проявляют низшую степень окисления:

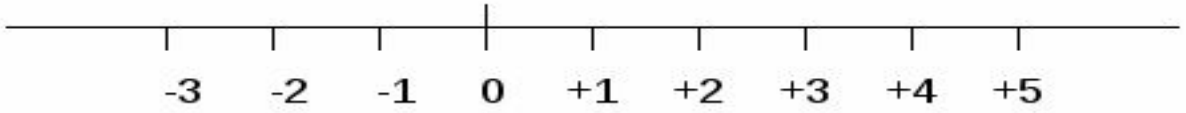
$$\overset{-3}{N}H_3,\ H_2\overset{-2}{S},\ H\overset{-1}{I},\ H\overset{-1}{Cl},\ K_2\overset{-2}{S}\ \text{и т.д.}$$

3) Ионы металлов низшей степени окисления – Sn^{2+}, Cu^{+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}.

Окислительно-восстановительная двойственность.

Соединения высшей степени окисления, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисления элемента может в этом случае только понижаться. *Соединения низшей степени окисления*могут быть, наоборот, только восстановителями; здесь степень окисления элемента может только повышаться. Если же элемент находится в промежуточной степени окисления, то его атомы могут, в зависимости от условий, принимать электроны, выступая в качестве окислителя или отдавать электроны, выступая в качестве восстановителя.

Так, например, степень окисления азота в соединениях изменяется в пределах от (– 3) до (+5)



Соединения с промежуточными степенями окисления азота могут выступать в качестве окислителей, восстанавливаясь до низших степеней окисления, или в качестве восстановителей, окисляясь до высших степеней окисления

Метод электронного баланса

$$\underset{\text{вос-ль}}{\overset{0}{\underline{Fe}}} + \underset{\text{ок-ль}}{\overset{0}{\underline{\underline{O_2}}}} \Rightarrow \overset{+3}{\underline{Fe_2}}\,\overset{-2}{\underline{\underline{O_3}}}$$

$Fe^0 - 3\bar{e} = Fe^{+3}$ | 4 - процесс окисления;

$O_2 + 4\bar{e} = 2O^{-2}$ | 3 - процесс восстановления.

МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ

Метод полуреакций применяется для уравнивания реакций, протекающих в растворах электролитов. В таких случаях в реакциях принимают участие не только окислитель и восстановитель, но и частицы среды: молекулы воды (H_2O), H^+и OH^-– ионы. Более правильным для таких реакций является применение электронно-ионных систем (полуреакций). При составленииполуреакций в водных растворах вводят, при необходимости, молекулы H_2O и ионы H^+или OH^-, учитывая среду протекания реакции. Слабые электролиты, малорастворимые (Приложение Б) и газообразные соединения в ионных системах записываются в молекулярной форме

Кислая среда

$$K\overset{+7}{\underline{Mn}}O_4 + K_2\overset{+4}{\underline{\underline{S}}}O_3 + H_2SO_4 \Rightarrow \overset{+2}{\underline{Mn}}SO_4 + K_2\overset{+6}{\underline{\underline{S}}}O_4 + H_2O$$

окислитель восстановитель

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} = SO_4^{2-} + 2H^+$$

2 – процесс восстановления

5 –процесс окисления

$$K\underbrace{\overset{+7}{Mn}O_4}_{\text{окислитель}} + K_2\underbrace{\overset{+4}{S}O_3}_{\text{восстановитель}} + KOH \Rightarrow K_2\underline{\overset{+6}{Mn}O_4} + K_2\underline{\underline{\overset{+6}{S}O_4}} + H_2O$$

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

$$MnO_4^- + 1\bar{e} = MnO_4^{2-}$$ 2 – процесс восстановления

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} = SO_4^{2-} + H_2O$$ 1 – процесс окисления

Спасибо за внимание!