Лекция

Окислительно-восстановительные реакции

Химические реакции:

- без изменения степени окисления:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

- С изменением степени окисления:

$$\overset{+1}{2Ag_2}\overset{-2}{O} = \overset{0}{4Ag} + \overset{0}{O_2}$$

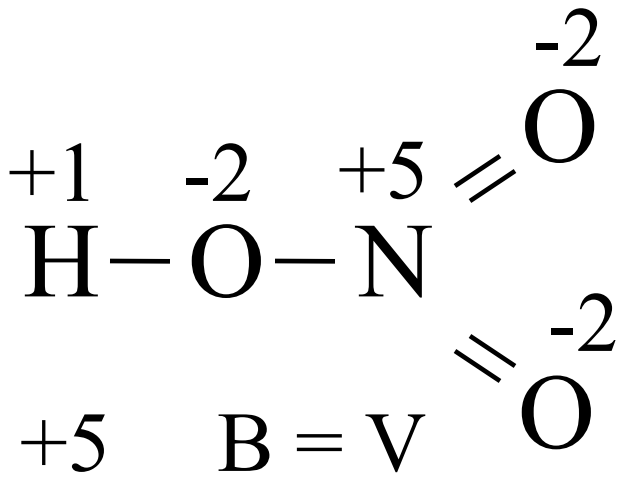
Степень окисления – это условный заряд атома элемента в соединении, вычисленный из предположения, что валентные электроны переходят к атомам с большей относительной элеткроотрицательностью (ОЭО) и что все связи между атомами в молекуле ионные.

Принимает положительные, отрицательные и нулевое значения.

Валентность характеризует способность атомов образовывать химические связи с атомами других элементов.

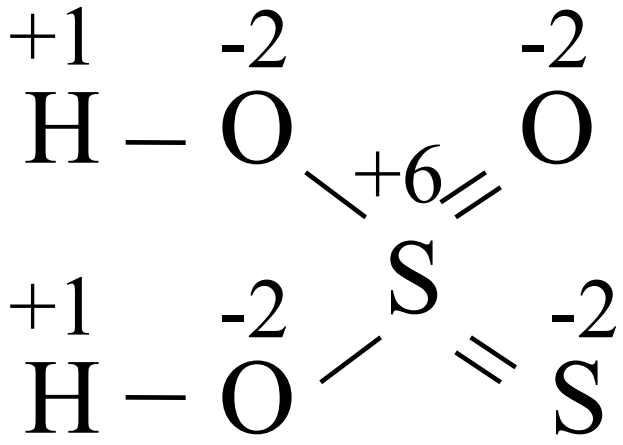
Имеет всегда положительное значение и изображается чертой (одна электронная пара).

HNO_3



с.о. N = +5 В = V

Валентность совпадает со степенью окисления



с.о. S = +6 B=6

= -2 B=2

Σс.о.(S) = +2

Валентность не совпадает с суммарной степенью окисления серы.

Постоянную степень окисления имеют:

- атомы щелочных металлов +1;
- атомы щелочноземельных металлов +2;
-водород +1;
-водород в гидридах –1;
-кислород –2 ;
-кислород в перикисях (–О–О–) –1;
- галогены в бинарных соединениях с металлами и водородом –1.

Окислением называется процесс отдачи электронов атомами, ионами, молекулами. Частицы, отдающие электроны, называются **восстановителями**

Окисление:

$Cr^{+3} - 3e \rightarrow Cr^{+6}$; $Al^{0} - 3e \rightarrow Al^{+3}$;

$Cl^{-} - 6e \rightarrow Cl^{+5}$

Восстановление – процесс присоединения электронов атомами, ионами, молекулами. Частицы, присоединяющие электроны, называются **окислителями.**

Восстановление:

$Cl^o + 1e \rightarrow Cl^-$; $S^o + 2e \rightarrow S^{-2}$;

$N^o + 3e \rightarrow N^{-3}$

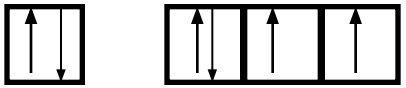
Число электронов, отданных восстановителем, = числу электронов, принятых окислителем.

Основные окислители и восстановители

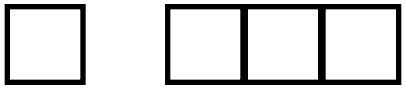
Элементы в **высших с.о.** являются **окислителями** (могут только принимать электроны)

$$H_2\overset{+6}{S}O_4$$

$\overset{0}{S}$ $2s^2\ 2p^4$



$\overset{+6}{S}$ $2s^0\ 2p^0$

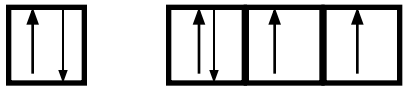


Примеры: HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Fe(OH)_3$

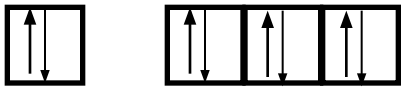
Элементы в **низших с.о.** являются **восстановителями**
(могут только отдавать электроны)

$$H_2\overset{-2}{S}$$

$\overset{0}{S}$ $2s^2\ 2p^4$



$\overset{-2}{S}$ $2s^2\ 2p^6$



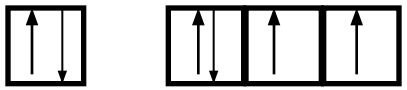
Примеры: NH_3, KCl, NaBr, PH_3
Металлы - Ca, Zn, Al, Fe

Элементы в **промежуточных с.о.** являются проявляют **окислительно-восстановительную двойственность**

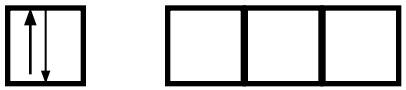
(могут и отдавать и принимать электроны)

$$H_2\overset{+4}{S}O_3$$

$\overset{0}{S}$ $2s^2\ 2p^4$



$\overset{+4}{S}$ $2s^2\ 2p^0$



Примеры: HNO_2, K_2SO_3, $HClO_3$, $Fe(OH)_2$

H_2, S, N_2, Cl_2

Основные окислители и восстановители

Восста-новители	Простые вещества: - металлы Zn, Al, Fe и т.д. - неметаллы H_2, Cl_2
	Оксиды неметаллов SO_2, NO,
	Оксикислоты с промежуточной степенью окисления и их соли H_2SO_3, HNO_2, H_3PO_3, HClO
	Бескислородные кислоты и их соли HJ, HBr, HCl, H_2S
	Соли металлов не высших степеней окисления Sn (II), Fe (II), Cr (III), Mn (II)
	Пероксид водорода H_2O_2, аммиак NH_3
Окислители	Простые вещества – неметаллы Cl_2, O_2, I_2, N_2
	Оксиды металлов в высших степенях окисления PbO_2, Pb_3O_4, MnO_2
	Оксокислоты и их соли HNO_2, HNO_3, H_2SO_4, H_2SO_3, H_3PO_3, K_3PO_4, $HClO_3$, $KMnO_4$
	Соли металлов в высших степенях окисления $CuSO_4$, $AgNO_3$
	Пероксид водорода H_2O_2

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Метод электронного баланса

$$NaNO_2+H_2SO_4+KMnO_4 \rightarrow NaNO_3+MnSO_4+K_2SO_4+H_2O$$

1) определяют элементы, меняющие степень окисления в левой и правой частях

$$Na\,N^{+3}O_2+H_2SO_4+KMn^{+7}O_4 \rightarrow NaN^{+5}O_3+Mn^{+2}SO_4+$$
$$+K_2SO_4+H_2O$$

2) составляют электронные уравнения

$$N^{+3} - 2\,\bar{e} \rightarrow N^{+5}$$
$$Mn^{+7} + 5\,\bar{e} \rightarrow Mn^{+2}$$

3) находят дополнительные множители и указывают характер процессов

$N^{+3} - 2 \rightarrow N^{+5}$	5 восст-ль, ок-е
$Mn^{+7} + 5 \rightarrow Mn^{+2}$	2 ок-ль, восст-е

4) полученные множители переносят в общее уравнение

$$5NaN^{+3}O_2 + H_2SO_4 + 2KMn^{+7}O_4 \rightarrow 5NaN^{+5}O_3 + \\ +2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

5) остальные коэффициенты подбираются в последовательности:

-уравнивается число атомов металлов (кроме окислителя и восстановителя);
- уравнивается число атомов неметаллов (кроме окислителя и восстановителя);
- уравнивается число атомов водорода;
- проверка по кислороду – число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

$$5Na\,N^{+3}O_2 + 3H_2SO_4 + 2KMn^{+7}O_4 \rightarrow 5NaN^{+5}O_3 + 2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

30 [O] = 30[O]

Типы ОВР

1) **Межмолекулярная ОВР** – реакция, в которой в качестве окислителя и восстановителя выступают частицы разных веществ.

$$Mn^{+4}O_2 + 4HBr^{-1} = Mn^{+2}Br_2 + Br_2 + 2H_2O$$

ок-ль в-ль

2) **Реакция диспропорционирования** (самоокисления-самовосстановления) – ОВР, в которой в качестве окисления и восстановления выступают атомы одного и того же элемента, входящие в состав разных молекул одного и того же вещества

$$N^{+4}O_2 + H_2O \rightarrow HN^{+3}O_2 + HN^{+5}O_3$$

$$N^{+4} + 1\,\overline{e} = N^{+3} \quad \text{(ок-ль)}$$

$$N^{+4} - 1\,\overline{e} = N^{+5} \quad \text{(в-ль)}$$

3) Внутримолекулярная ОВР – реакция, в которой в качестве окислителя и восстановителя выступают атомы разных элементов одной и той же молекулы вещества.

$$2KCl^{+5}O_3^{-2} = 2KCl^{-1} + O_2^{0}$$

ок-ль в-ль

ОВР с участием

Азотная кислота HNO_3

$HN^{+5}O_3$ конц. →

- активн. Me (Li - Al) → $Me^{+n}(NO_3)_n + N_2O\uparrow(N_2^0) + H_2O$
- Me сред. актив. (Mn - до H) → $Me^{+n}(NO_3)_n + N^{+2}O\uparrow + H_2O$
- неактив. Me (Me после H) → $Me^{+n}(NO_3)_n + N^{+4}O_2\uparrow + H_2O$

$$HN^{+5}O_3 \xrightarrow{\text{разбав.}}$$

- $\xrightarrow{\text{актив. Me (Li - Al)}}$ $Me^{+n}(NO_3)_n + N^{-3}H_4NO_3 + H_2O$
- $\xrightarrow{\text{Me сред. актив. (Mn - до H)}}$ $Me^{+n}(NO_3)_n + N_2^{+}O\uparrow(N_2^{0}) + H_2O$
- $\xrightarrow{\text{неактив. Me (Me после H)}}$ $Me^{+n}(NO_3)_n + N^{+2}O\uparrow + H_2O$

Серная кислота H_2SO_4

- Разбавленная серная кислота
  $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$

- Концентрированная серная кислота

$H_2S^{+6}O_4$ конц. →

- активн. Ме (до Mg) → $H_2S^{-2}\uparrow$ +
- Ме сред. актив. (Zn - H) → $S^0\downarrow$
- неактив. Ме (от H до Au) → $S^{+4}O_2\uparrow$ +

Перманганат калия $KMnO_4$.

В зависимости от среды перманганат-ион восстанавливается:

$$MnO_4^- \xrightarrow{H^+} Mn^{+2}$$

Бесцветный ион

$$MnO_4^- \xrightarrow{H_2O} MnO_2$$

Нерастворимый оксид бурого цвета

$$MnO_4^- \xrightarrow{OH^-} MnO_4^{-2}$$

Манганат-ион зеленого цвета