

ХИМИЯ

Лекция 11

Окислительно-восстановительные реакции

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



Окислительно-восстановительные реакции – это реакции с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих молекул.

Степень окисления – это заряд атома элемента в молекуле, определенный исходя из предположения об ионном строении вещества и электронейтральности молекулы.

Степень окисления показывают цифрой с зарядом над элементом: $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$.

Рисунок 11.1 Горение белого фосфора – окислительно-восстановительная реакция

ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Таблица 11.1

Элемент, в составе сложного вещества	Степень окисления	Исключения
Li, Na, K, Rb, Cs	+1	-
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn	+2	-
Al	+3	-
F	-1	-
H	+1	гидриды металлов MeH_x^{-1}
O	-2	пероксиды $H_2O_2^{-1}$, $Na_2O_2^{-1}$, надпероксиды $NaO_2^{-1/2}$, супероксиды $KO_3^{-1/3}$, фторид кислорода $O^{+2}F_2$

В простом веществе степень окисления элементов равна нулю: N_2^0 , Fe^0 , P_4^0

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА В СЛОЖНОМ ВЕЩЕСТВЕ ИЛИ ИОНЕ И ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ФОРМУЛЕ ЭЛЕМЕНТА

Таблица 11.2

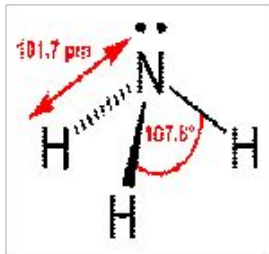
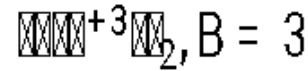
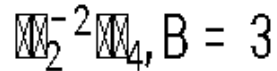
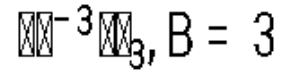
Формульная единица	Порядок определения	Степень окисления хрома
Cr_2O_3	$(\text{Cr}_2\text{O}_3)^0: 2 \cdot x + 3 \cdot (-2) = 0$	$x = +3$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})^{2-}: 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = -2$	$x = +6$
H_2CrO_4	$(\text{H}_2\text{CrO}_4)^0: 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$	$x = +6$
Cr	$1 \text{Cr}^2 2 \text{Cr}^3$	от -3 до +5
Cr	$1 \text{Cr}^2 2 \text{Cr}^3 3 \text{Cr}^6 3 \text{Cr}^4$	от -2 до +6

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ И ВАЛЕНТНОСТЬ

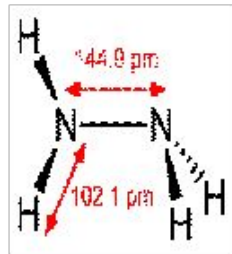
Степень окисления для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома элемента в соединении.

Принимаемые степени окисления NH_3^{+1} , NH_4^{+1} ; реальные степени окисления $\text{NH}_3^{+0.8}$, $\text{NH}_4^{+0.2}$.

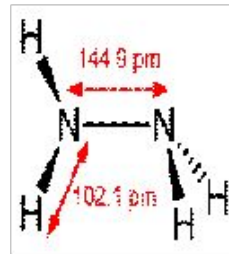
Валентность (V) – это число химических связей атома, которыми он соединён с другими атомами. Валентность не может иметь знака и равняться нулю.



аммиак

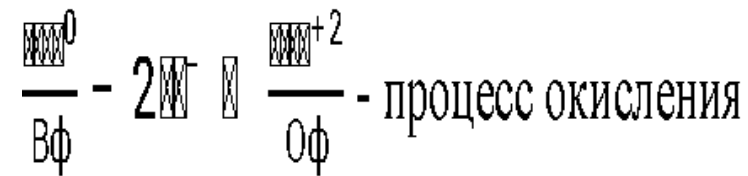
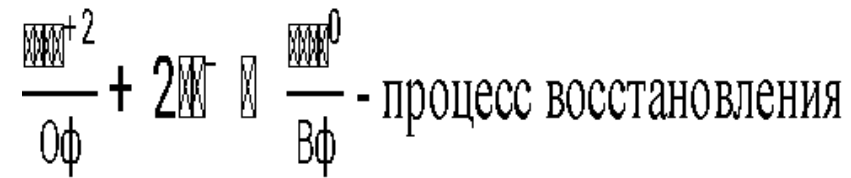


гидразин

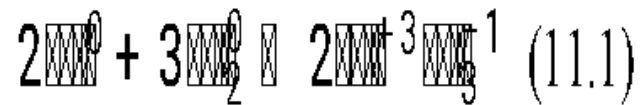


азотистая кислота

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ



Of – окисленная форма, Vf – восстановленная форма



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ (ОВ) СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Таблица 11.3

Типичные окислители	Типичные восстановители	Вещества с ОВ двойственностью
Вещества с элементами в высшей степени окисления: HN^{+5}O_3 , $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$	Вещества с элементами в низших степенях окисления: HI , H_2S^{-2} , N^{-3}H_3	Вещества, содержащие элементы с промежуточными степенями окисления: KN^{+3}O_2 , $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, Mn^{+4}O_2
Неметаллы: S , Cl_2 , O_2	Металлы: Na , Mg , Zn	
Ионы металлов в высших степенях окисления: Fe^{+3} , Au^{+3}	Ионы металлов в низших степенях окисления: Sn^{+2} , Fe^{+2}	
	Гидриды металлов: NaH , CaH_2	

Типы окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные реакции

- $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 4\text{HCl}^{-1} \rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ (11.2)
- Mn^{+4} - окислитель, Cl^{-1} - восстановитель

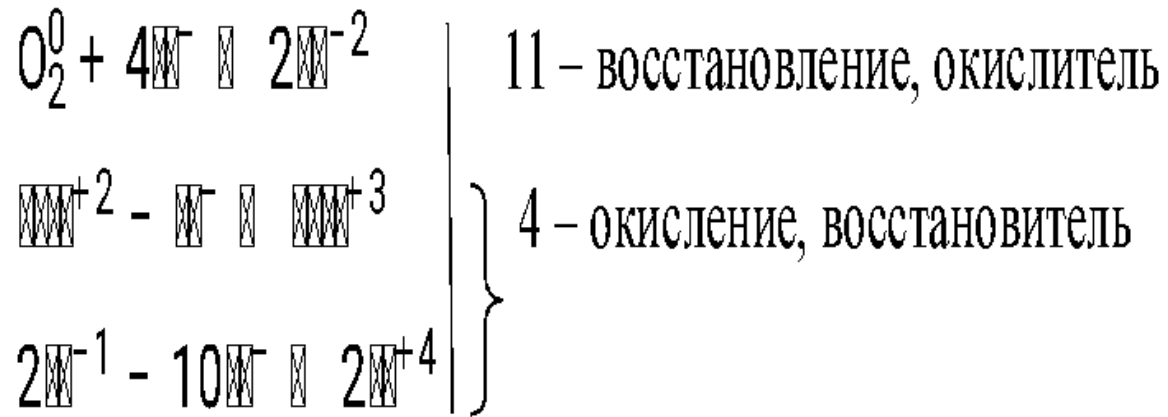
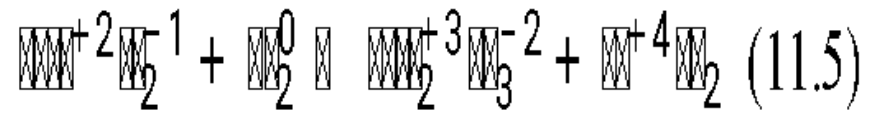
Внутримолекулярные реакции

- $\text{KCl}^{+7}\text{O}_4^{-2} \rightarrow \text{KCl}^{-1} + 2\text{O}_2^0$ (11.3)
- Cl^{+7} - окислитель, O^{-2} - восстановитель

Диспропорционирование

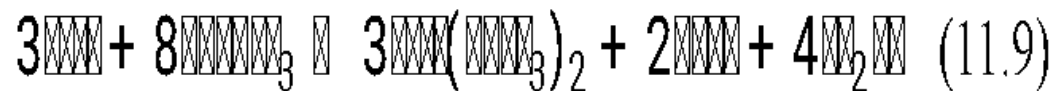
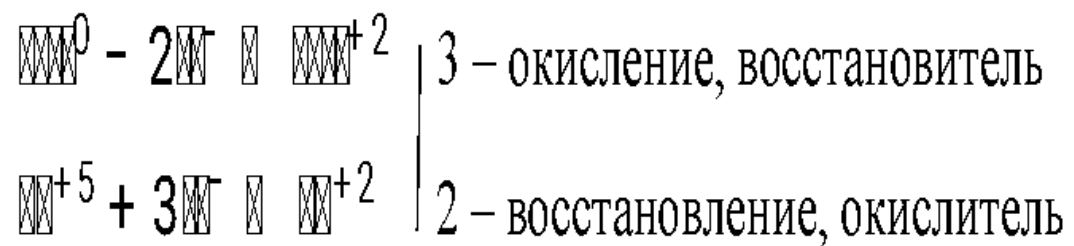
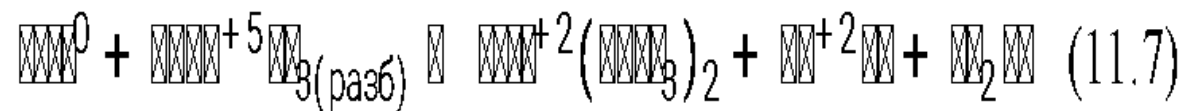
- $3\text{Cl}_2^0 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KCl}^{-1} + \text{KCl}^{+3}\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (11.4)
- Cl_2^0 - окислитель, Cl_2^0 - восстановитель

. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА



Проверка по кислороду: $11 \cdot 2 = 2 \cdot 3 + 8 \cdot 2$; $22 = 22$

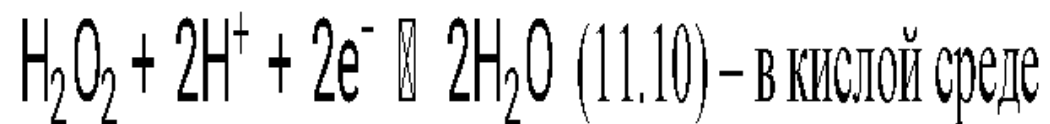
МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА



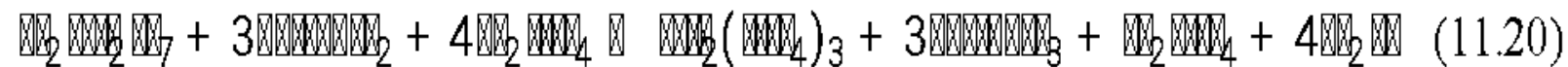
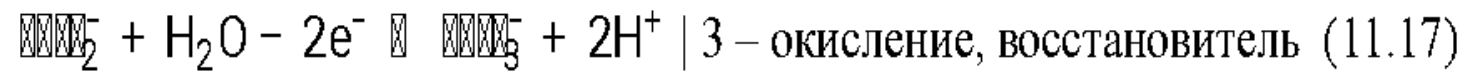
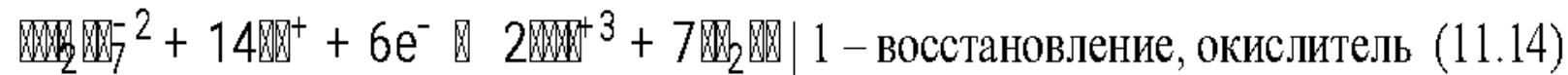
Проверка по кислороду: $8 \cdot 3 = 3 \cdot 3 \cdot 2 + 2 + 4$; $24 = 24$

МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ

Метод полуреакций учитывает изменения с реально существующими в растворах молекулами и ионами, а также показывает роль среды как активного участника всего процесса. В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции.

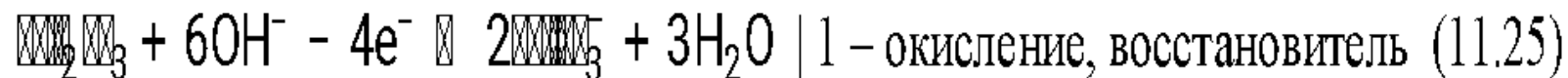


МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ



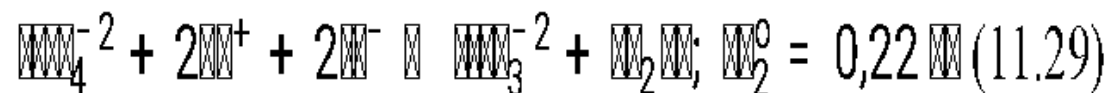
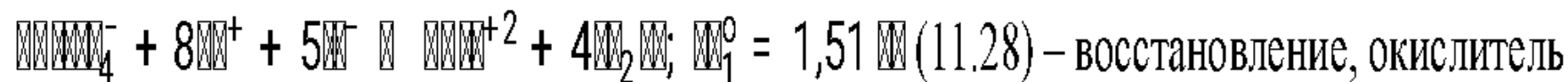
Проверка по кислороду: $7 + 3 \cdot 2 + 4 \cdot 4 = 3 \cdot 4 + 3 \cdot 3 + 4 + 4$; $29 = 29$

МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ

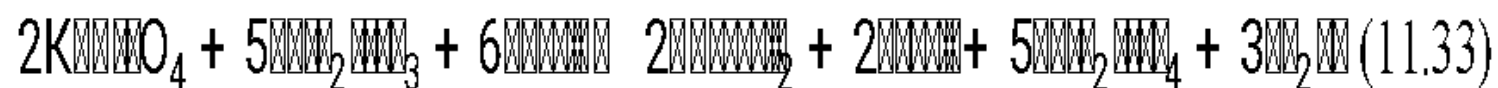
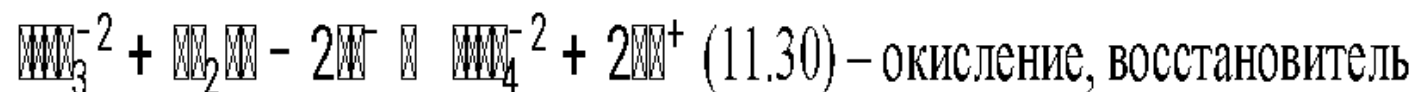


Проверка по кислороду: $3 + 6 = 2 \cdot 3 + 3$; $9 = 9$

НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ



$E_1^0 > E_2^0$, следовательно, 11.28 протекает в прямом направлении, а 11.29 – в обратном



Проверка по кислороду: $2 \cdot 4 + 5 \cdot 3 = 5 \cdot 4 + 3$; $23 = 23$

РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

$$\Delta E^0 = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 \quad (11.34)$$



$$E^0 \left[\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}} \right] = 1,51 \text{ В} - \text{окислитель}; \quad E^0 \left[\frac{\text{SO}_3^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}} \right] = 0,22 \text{ В} - \text{восстановитель}$$

$$\Delta E^0 = 1,51 - 0,22 = 1,29 \text{ В}$$

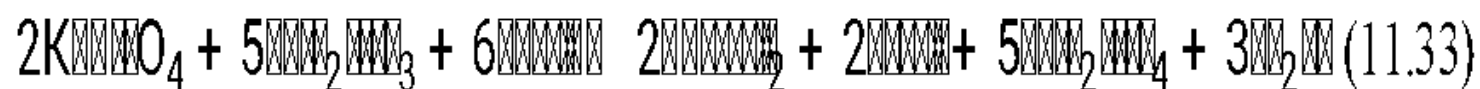
Реакция возможна, если $\Delta E^0 > 0$ (11.35)

ЭКВИВАЛЕНТ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ



$$M_{\text{Э}} = \frac{M}{n}, \text{ г/моль} \quad (11.37)$$

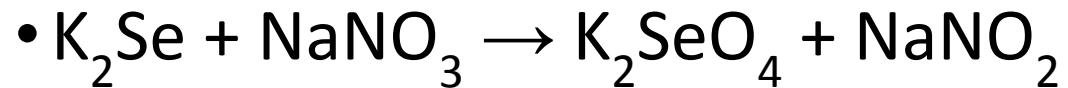
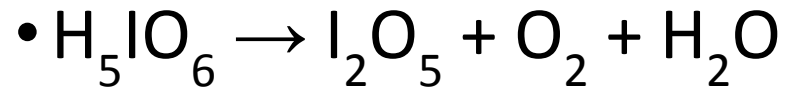
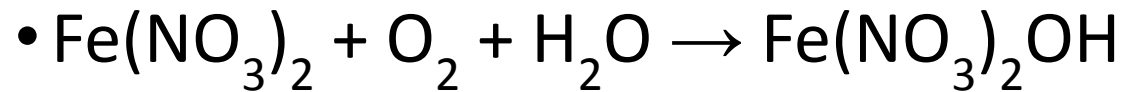
где M – молярная масса, г/моль; n – количество принятых или отданных электронов



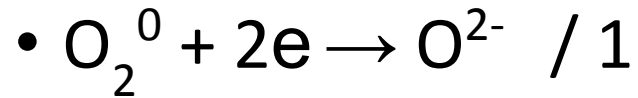
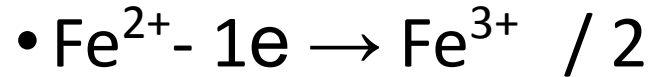
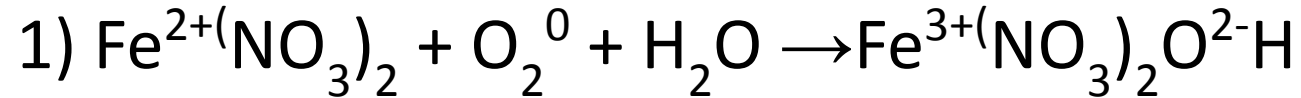
$$\text{Э}[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = \frac{1}{5} \text{ моль}, M_{\text{Э}} = \frac{155}{5} = 31 \text{ г/моль}$$

Примеры решения задач

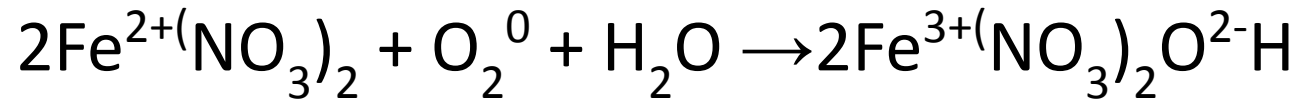
Пример 1. Подберите коэффициенты методом электронного баланса в уравнениях реакций:



Решение



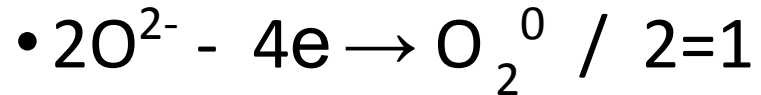
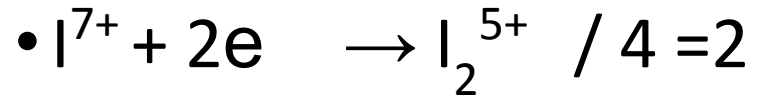
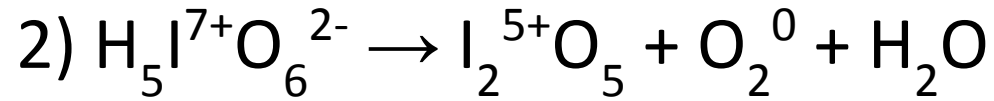
Расставляем коэффициенты



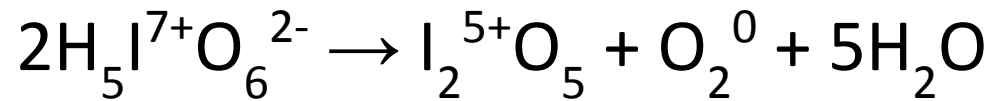
Проверка по кислороду:

$$3 \cdot 2 \cdot 2 + 2 = 2 (3 \cdot 2 + 1); \quad 14 = 14.$$

Решение



Расставляем коэффициенты:

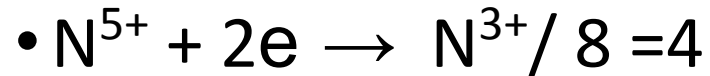
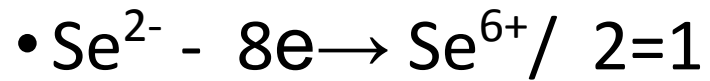
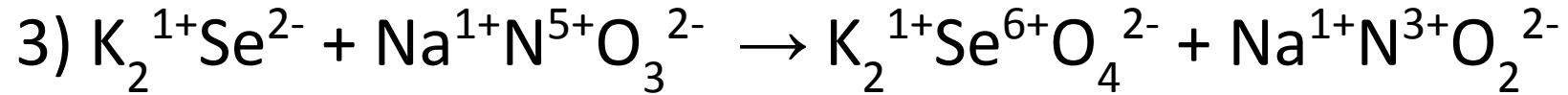


Уравниваем водород.

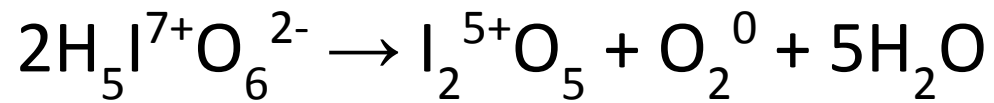
Проверка по кислороду:

$$6 * 2 = 5 + 2 + 5; \quad 12 = 12.$$

Решение



Расставляем коэффициенты:



Проверка по кислороду:

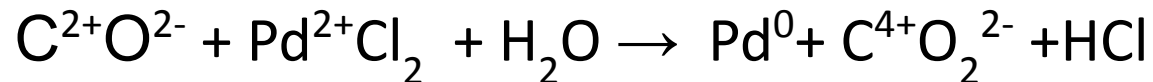
$$3 \cdot 4 = 4 + 2 \cdot 4; \quad 12 = 12.$$

Примеры решения задач

Пример 2. Составьте уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронного баланса:

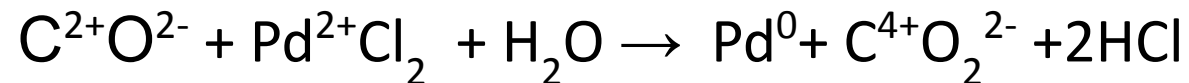
- монооксид углерода + хлорид палладия (II) + вода → палладий + диоксид углерода + ...

Решение.



- $\text{C}^{2+} - 2\text{e} \rightarrow \text{C}^{4+} / 2=1$
- $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd}^0 / 2=1$

Расставляем коэффициенты, уравниваем хлор и водород:

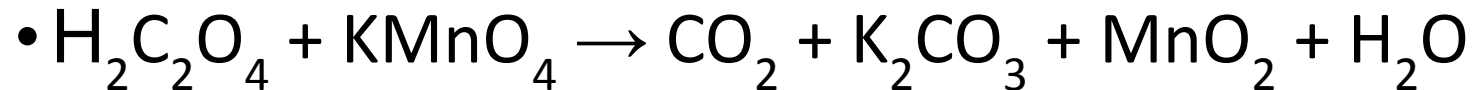
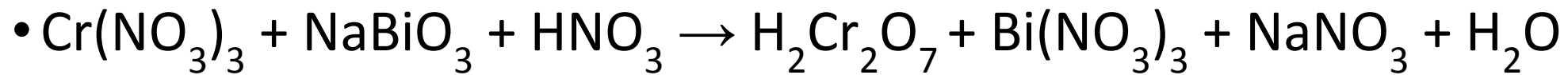
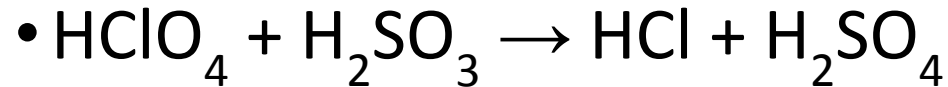


Проверка по кислороду:

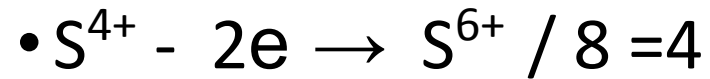
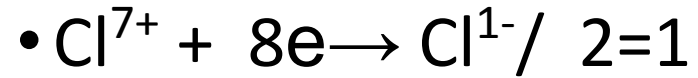
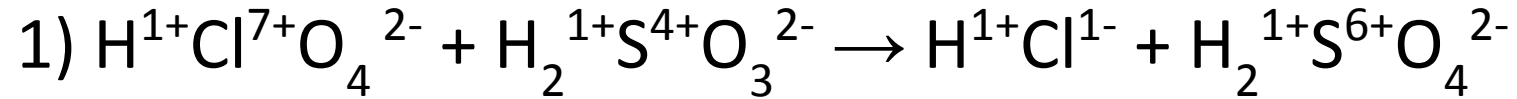
$$1+1= 2; \quad 2=2.$$

Примеры решения задач

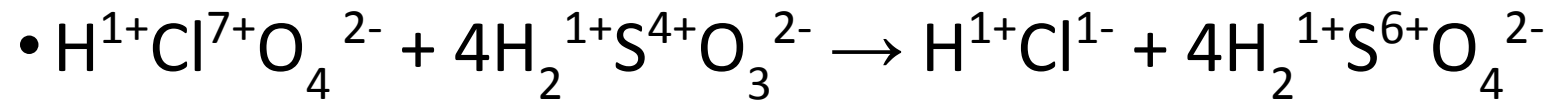
Пример 3. Уравнять окислительно-восстановительные реакции методом электронного баланса. Определить тип окислительно-восстановительной реакции:



Решение



Расставляем коэффициенты:

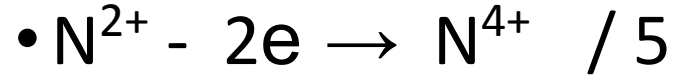
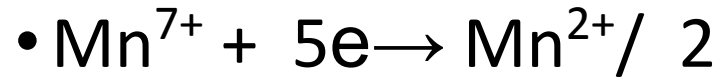
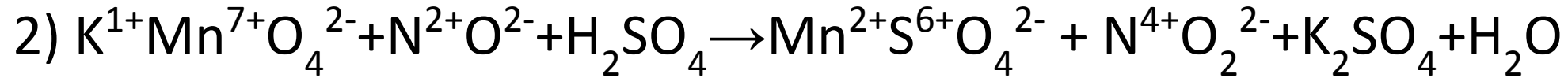


Проверка по кислороду:

$$4+3*4= 4*4; 16=16.$$

• Межмолекулярная реакция.

Решение



Расставляем коэффициенты:



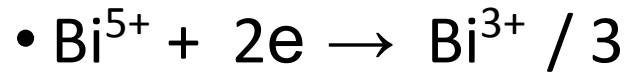
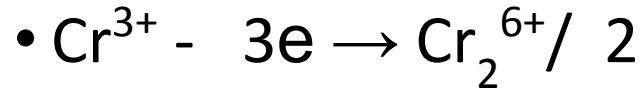
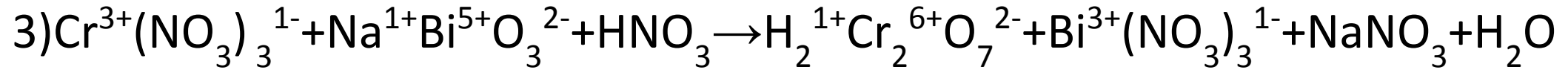
Уравниваем серу и водород.

Проверка по кислороду:

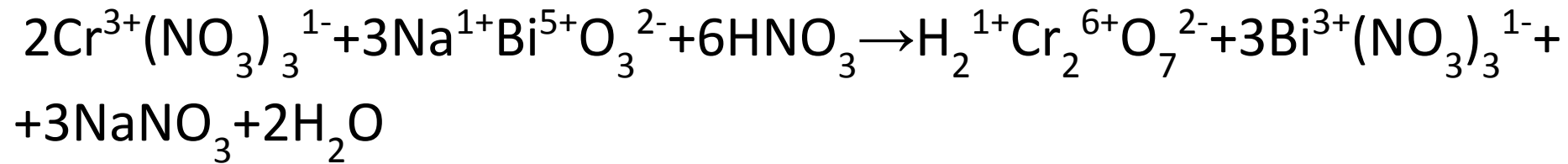
$$4 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 4 \cdot 3 = 4 \cdot 2 + 2 \cdot 5 + 4 + 3; \quad 25 = 25.$$

- Межмолекулярная реакция.

Решение



Расставляем коэффициенты:



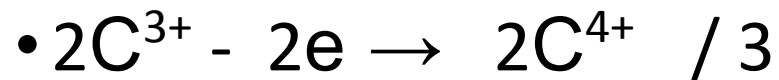
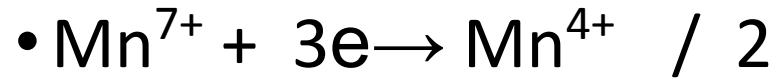
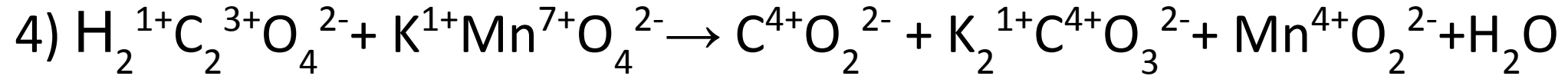
Уравниваем натрий и нитрат-ионы, потом водород

Проверка по кислороду:

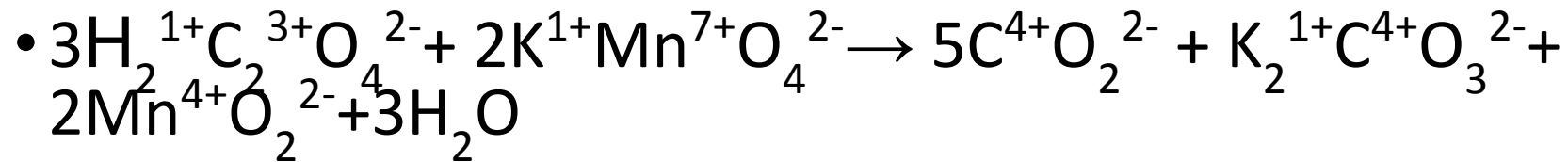
$$3 \cdot 3 \cdot 2 + 3 \cdot 3 + 3 \cdot 6 = 7 + 3 \cdot 3 \cdot 3 + 3 \cdot 3 + 2; \quad 45 = 45.$$

- Межмолекулярная реакция.

Решение



Расставляем коэффициенты:



Уравниваем углерод и водород.

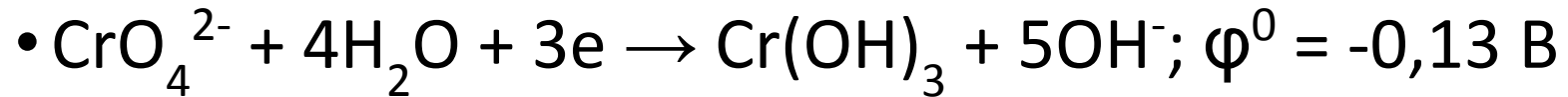
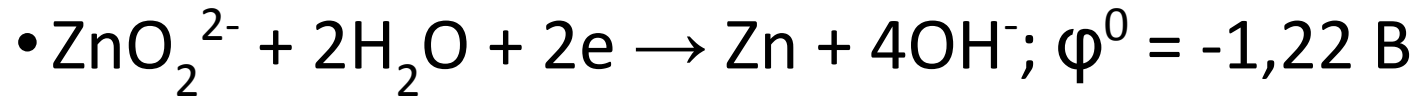
Проверка по кислороду:

$$4 \cdot 3 + 4 \cdot 2 = 2 \cdot 5 + 3 + 2 \cdot 2 + 3; \quad 20 = 20.$$

• Межмолекулярная реакция

Пример решения задач

Пример 5. Определить направление окислительно-восстановительной реакции, описанной следующими полуреакциями, и составить уравнение:



Решение.

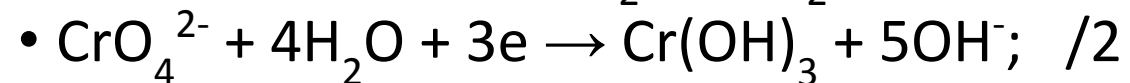
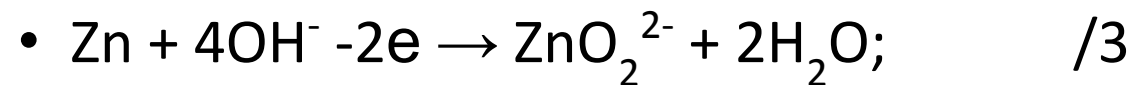
$$\varphi^0 = -0,13 \text{ В} > \varphi^0 = -1,22 \text{ В}.$$

Прямая реакция 2.

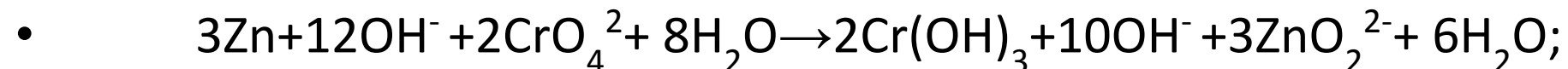
Обратная реакция 1.

Решение

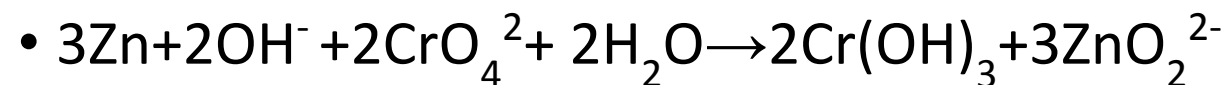
Уравниваем суммы зарядов продуктов реакции, переписав 1 реакцию в обратном направлении:



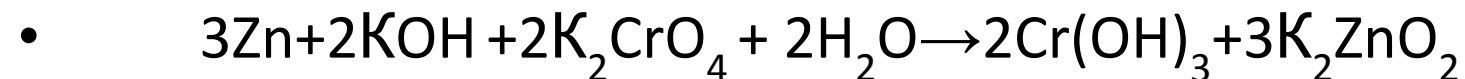
После умножения всех членов реакции на коэффициенты складываем оба уравнения:



Сокращаем одинаковые ионы и молекулы в левой и правой частях уравнения, получаем суммарное уравнение электронно-ионного баланса:



Подбираем катионы, записываем молекулярное уравнение:



Проверка по кислороду:

$$2 + 4 \cdot 2 + 2 = 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3; \quad 12 = 12$$

Вопросы тестов:

Степень окисления азота в ионе NH_4^+

а) +3

• б) -3

в) +4

г) -4

Заряд + показывает, что в ионе неуравновешены электроны, поэтому $\text{N}^{3-}\text{H}_4^{4+}$

Вопросы тестов:

Только восстановительные свойства проявляет:

а) фосфор (P^3-H_3 , $\text{P}^{5+}_2\text{O}_5$, $\text{P}^{3+}_2\text{O}_3$)

б) бром (HBr^{1-})

в) цинк (Zn^0 , Zn^{2+}O) всегда степень окисления +2.

г) сера (S^{6+}O_3 , S^{4+}O_2)

Восстановитель – частица, отдающая электроны.

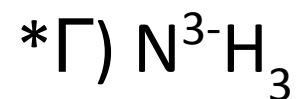
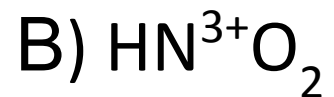
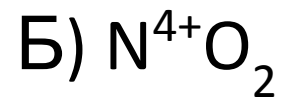
Вопросы теста

Окислителями являются атомы или ионы в таких степенях окисления, в которых они способны:

- А) присоединять электроны
- Б) отдавать электроны
- В) присоединять протоны
- Г) отдавать гидроксид-ионы

Вопросы теста

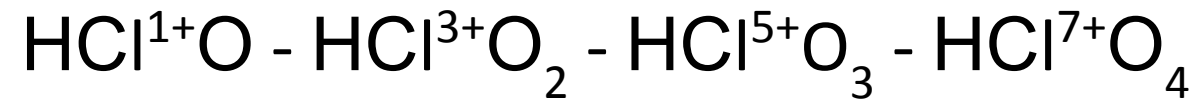
Вещество, в котором азот может быть только восстановителем:



Восстановитель – частица, отдающая электроны.

Вопросы теста

Окислительные свойства в ряду



*А) увеличиваются

Б) уменьшаются

В) не изменяются

Вопросы теста

В реакции $\text{Cl}_2^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl}^{1-} + \text{HCl}^{1+}\text{O}$ хлор выполняет роль:

А) окислителя

Б) восстановителя

*В) окислителя и восстановителя

Вопросы теста

Реакция $2\text{K}^{1+}\text{C}1^{3+}\text{O}_2^{2-} = 2\text{KC}1^{1-} + 3\text{O}_2^0$ является

а) межмолекулярной

Б) диспропорционированием

* В) внутримолекулярной

Г) контрпропорционированием

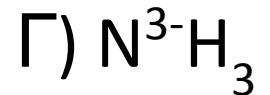
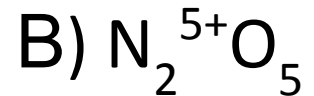
Вопросы теста

Реакция, протекающая с изменением степеней окисления:

- А) диоксид марганца + соляная кислота
- Б) хлорид натрия + концентрированная серная кислота
- В) оксид натрия + триоксид серы
- Г) хлорид натрия + нитрат серебра

Вопросы теста

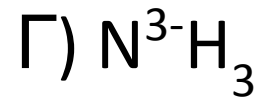
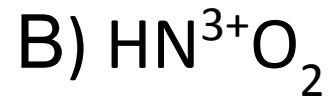
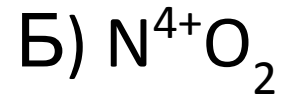
Соединения азота, обладающие окислительно-восстановительной двойственностью:



Восстановитель – частица, отдающая электроны,
окислитель - принимающая электроны

Вопросы теста

Вещество, в котором азот может быть только окислителем:



Окислитель – частица, принимающая электроны.

Вопросы теста

Процесс восстановления имеет место в том случае, когда:

- А) нейтральные атомы превращаются в отрицательно заряженные ионы
- Б) нейтральные атомы превращаются в положительно заряженные ионы
- В) положительный заряд иона увеличивается
- Г) заряд иона не изменяется

Вопросы теста

Степень окисления фосфора в фосфате кальция $\text{Ca}_3^{2+}(\text{P}^{\text{O}_4})_2$:

А) +2

Б) +5

В) +4

Г) +3

$$2 \cdot 4 \cdot 2 - 2 \cdot 3 = 10 / 2 = 5$$