

Химия

Для студентов I курса специальностей: 2080165 — экология, 08040165 — товароведение и экспертиза товаров, 260800 — технология, конструирование изделий и материалы легкой промышленности

ИИИБС, кафедра ЭПП

к.х.н., доцент А. Н. Саверченко

Окислительно-восстановительные реакции

Студент должен:

Знать:

Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций

Уметь:

Составлять уравнения, расставлять коэффициенты, определять окислитель и восстановитель

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

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный на основании предположения, что молекула состоит только из ионов.

Следует различать понятия «степень окисления» и «валентность».

Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне атома (для *s*- и *p*-элементов) или на внешнем и предвнешнем незавершенном уровне атома (для *d*-элементов). Это число электронов атома, участвующих в образовании валентных связей.

Степень окисления в отличие от валентности имеет положительное, отрицательное и нулевое значение. Часто степень окисления атома численно равна валентности, например, в молекуле HCl валентность атома хлора равна 1, а степень окисления – 1, но иногда может и не совпадать, так, в молекуле Cl валентность хлора равна 1, а степень окисления – нулю.

Для правильного составления уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо правильно определять величину и знак степени окисления любого атома в молекуле. Для этого следует руководствоваться следующими положениями:

а) степень окисления атома элемента в молекуле простого вещества равна нулю;

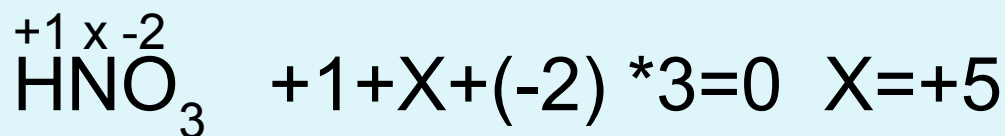
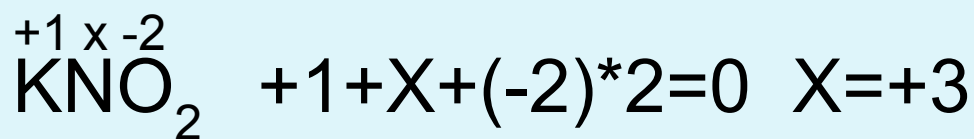
б) степень окисления атома водорода во всех соединениях, кроме гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов, равна +1;

в) степень окисления атома кислорода во всех соединениях, кроме пероксидных и OF_2 , равна -2;

г) атомы большинства металлов, обладающих значением электроотрицательности, меньшей 2,1, во всех соединениях проявляют только положительные степени окисления;

д) сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

Большинство элементов могут проявлять переменную степень окисления в соединениях. Например, рассчитать степень окисления азота в соединениях KNO_2 и HNO_3



Окисление – это процесс отдачи электронов атомами, молекулами или ионами.

Восстановление – это процесс присоединения электронов. Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. При окислении степень окисления элемента повышается, при восстановлении – понижается.

Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называют **восстановителем**;

Вещество, в состав которого входит вливающийся элемент, - **ОКИСЛИТЕЛЕМ**.

К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых имеют малую электроотрицательность (металлы, водород, углерод, анионы, находящиеся в низкой или низшей степени окисления).

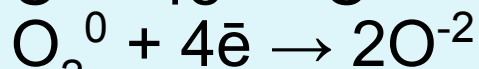
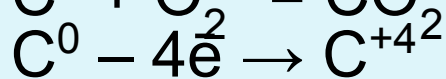
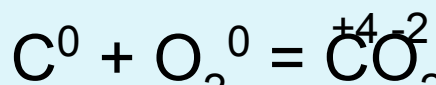
К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются высокой электроотрицательностью (галогены, кислород), катионы и анионы, содержащие атомы в высокой степени окисления (Fe^{+3} , Pb^{+4} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-1}$, MnO_4^{-1} , ClO_4^{-1}).

Окислительно-восстановительные реакции делятся на три группы:

1. Межмолекулярные реакции.

В этих реакциях участвуют разные вещества.

Например:

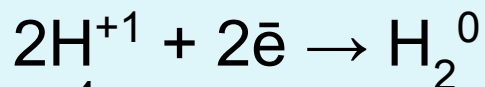
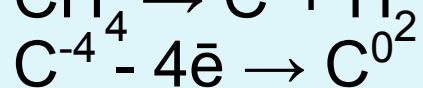
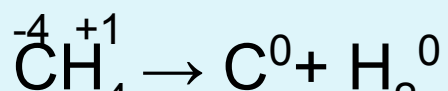


C^0 – Восстановитель

O_2^0 – Окислитель

2. Внутримолекулярные реакции.

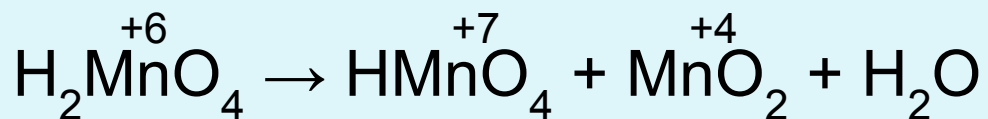
В этих реакциях окислитель и восстановитель в одной и той же молекуле, но разные атомы выполняют функции окислителя и восстановителя. Обычно это реакции разложения. Например:



C^{-4} - восстановитель

H^{+1} – окислитель

3. Реакции диспропорционирования
(самоокисления и самовосстановления). В этих
реакциях происходит окисление и восстановление
атомов и ионов одного и того же элемента. Например:



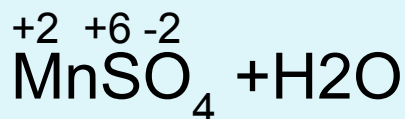
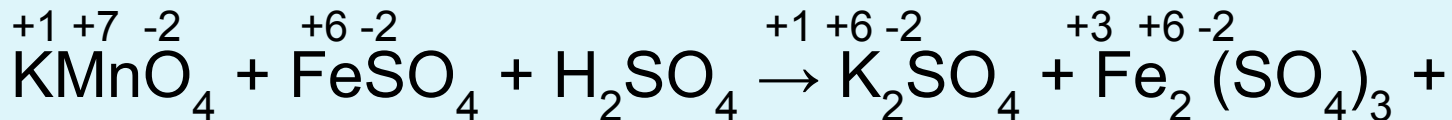
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

- Установить формулы исходных веществ и продуктов реакции.
- Определить степень окисления в исходных веществах и продуктах реакции.
- Определить число электронов отданных восстановителем и принимаемых окислителем и коэффициенты при восстановителе и окислителе.
- Определить коэффициенты при исходных веществах и продуктах реакции, исходя из баланса атомов в левой и правой части уравнений.

Пример

Взаимодействие сульфата железа (2) с перманганатом калия в кислой среде (H⁺).

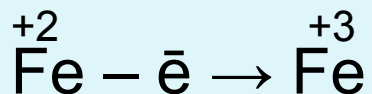
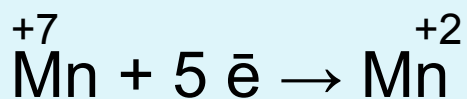
1. Напишем уравнение реакции. Расставим степени окисления.



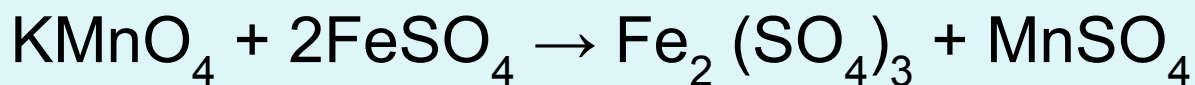
$\overset{+7}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Mn}}$ – степень окисления понижается

$\overset{+2}{\text{Fe}} \rightarrow \overset{+3}{\text{Fe}}$ – степень окисления повышается

2. Определим число электронов отданных восстановителем и принимаемых окислителем, а также коэффициенты при восстановителе и окислителе:

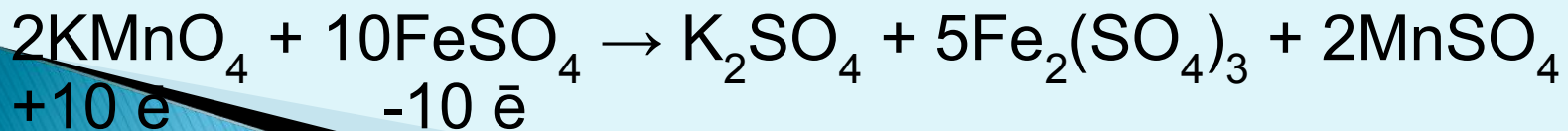


3. Определим коэффициенты при исходных веществах и продуктах реакции, исходя из баланса атомов в левой и правой части уравнений.



окислитель восстановитель
+ 5 ē - 2ē

Число отданных и принятых электронов должно быть равно. Наименьшее общее кратное 5 и 2 равно 10. Ищем коэффициент:



Окисление и восстановление - две стороны единого процесса, и в соответствие с **законом сохранения массы** количество электронов, отданных восстановителем, равно количеству электронов, принятых окислителем. Для отражения окислительно-восстановительного процесса составляют электронные уравнения.

О том, какими свойствами (окислительными или восстановительными) обладает данное вещество, можно судить на основании степени окисления элемента в данном соединении.

Атомы s- и d-элементов в своей низшей степени окисления (нулевой) имеют на внешнем энергетическом уровне 1-2 электрона.

Атомы p-элементов 4-7 групп в своей низшей степени окисления на внешнем энергетическом уровне имеют 8 электронов.

И в том и в другом случае атом элемента в своей низшей степени окисления не может принимать электроны и является только восстановителем.

Атом элемента в своей высшей степени окисления не имеет ни одного валентного электрона (у атомов s- и p-элементов отданы все электроны внешнего энергетического уровня, у атомов d-элементов и часть электронов с предвнешнего слоя недостроенного d-подуровня).

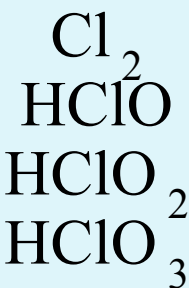
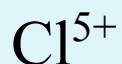
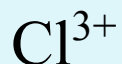
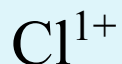
Следовательно, дальнейшая отдача электронов таким атомом невозможна, и атом элемента в своей высшей степени окисления может быть только окислителем.

Если атом элемента находится в своей промежуточной степени окисления, то возможны как процесс дальнейшей отдачи электронов, так и процесс присоединения, т.е. атом обладает окислительно-восстановительной двойственностью — возможностью вступать в реакции как с восстановителями, так и с окислителями

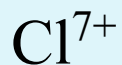
Изменение окислительно-восстановительных свойств
выглядит следующим образом:



Низшая степень окисления
– только
восстановительные
свойства/

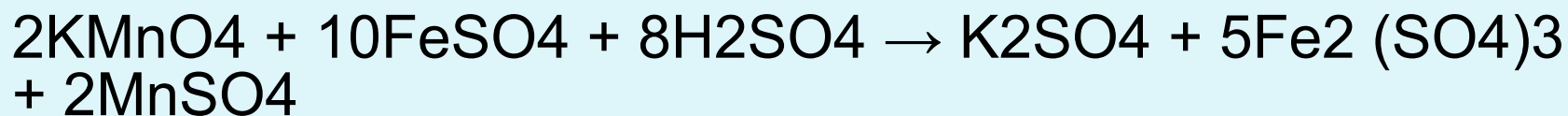


Промежуточная степень
окисления –
окислительные и
восстановительные
свойства.

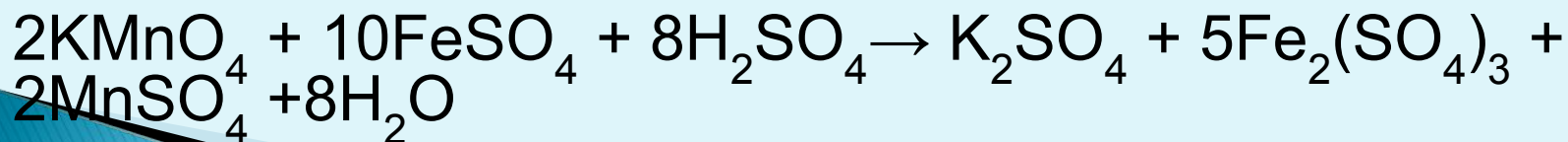


Высшая степень окисления
– только окислительные
свойства.

Число групп SO_4^{-2} в правой части стало на 8 больше, чем в левой части уравнения, поэтому для материального баланса по группам SO_4^{-2} надо добавить в левую часть уравнения 8 молекул H_2SO_4 :



Считаем сколько атомов водорода в левой части уравнения и в правой части. В левой 16 атомов водорода, в правой части их нет совсем. Для соблюдения материального баланса по водороду в правую часть добавляем 8 молекул воды:

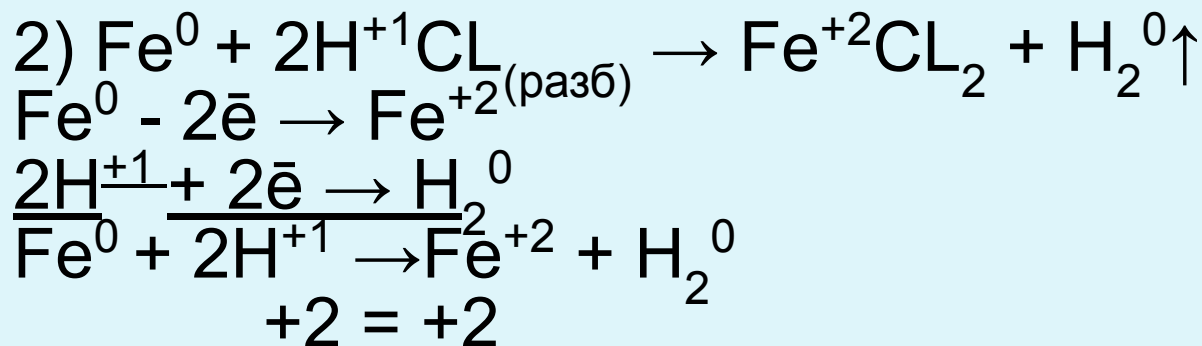
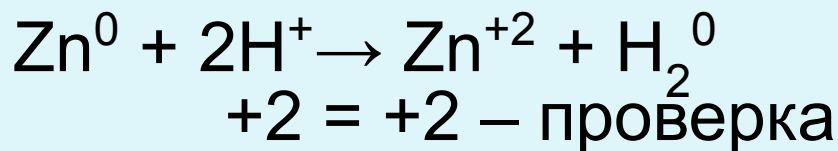
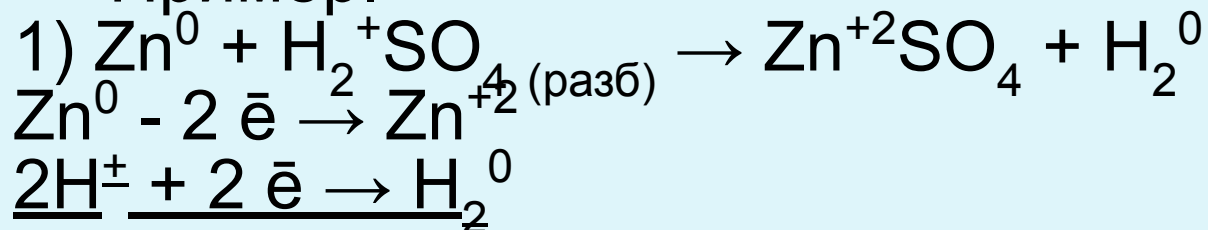


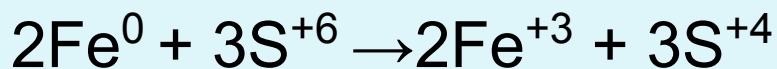
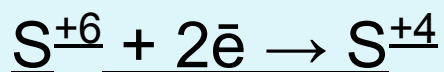
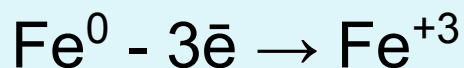
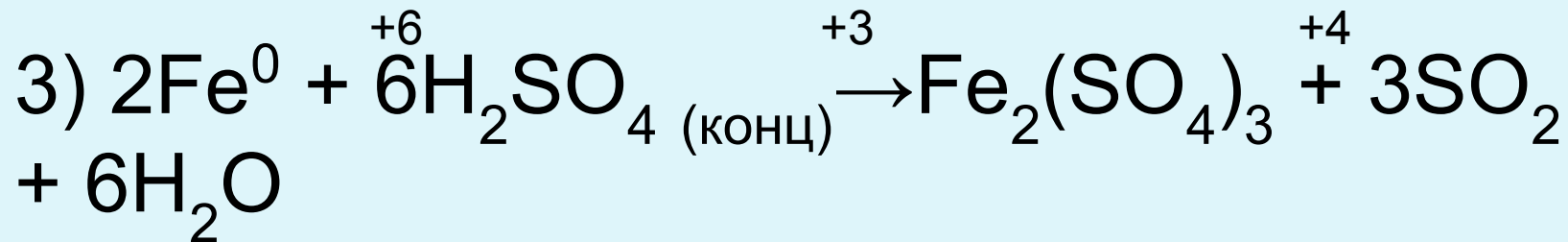
Это окончательное уравнение. Для проверки достаточно подсчитать число атомов водорода и кислорода в каждой части уравнения. Если числа совпадают, то уравнение составлено верно.

Этот многоступенчатый метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций приведен для понимания логики решения многих задач.

Метод электронного баланса

Пример.





$$0 + 18 \quad + 6 + 12$$

$$+ 18 = + 18$$

Для соблюдения электронного баланса ищем дополнительные множители

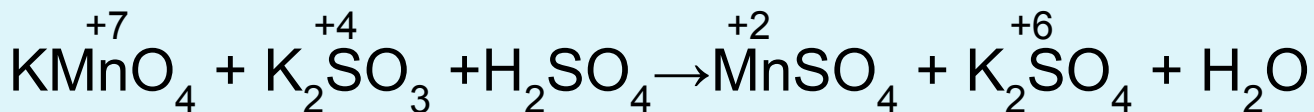
Электронно-ионный метод (метод полуреакций)

Реакции со сложными ионами в различных средах.

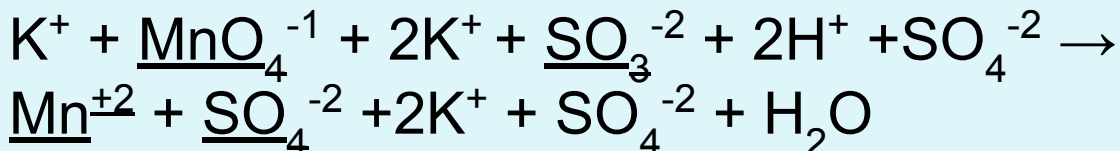
Взаимодействие перманганата калия с сульфатом калия в разных средах.

1) Кислая среда (избыток H^+)

Написать уравнение в молекулярной форме и расставить степени окисления

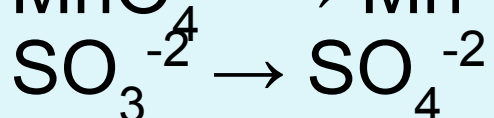
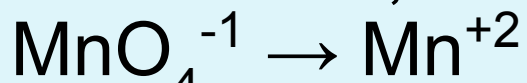


Полное ионное уравнение:

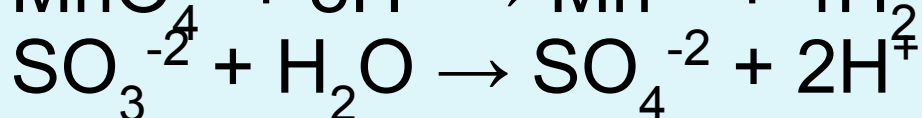
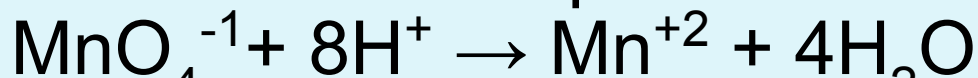


Подчеркнуты ионы, которые изменили свой внешний вид.

Записать эти частицы претерпевшие изменения, т.е. незавершенные полуреакции:



Установим материальный баланс:



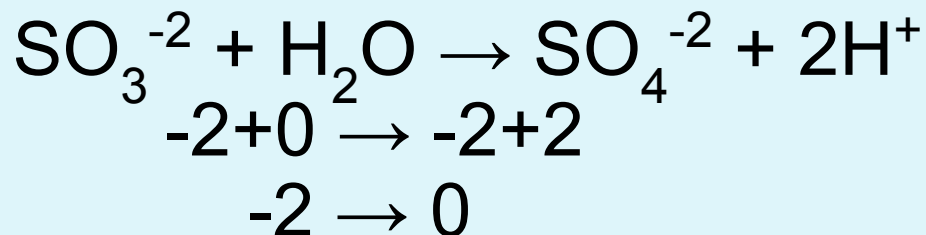
Составим баланс по разделам:



$$-1+8 \rightarrow +2+0$$

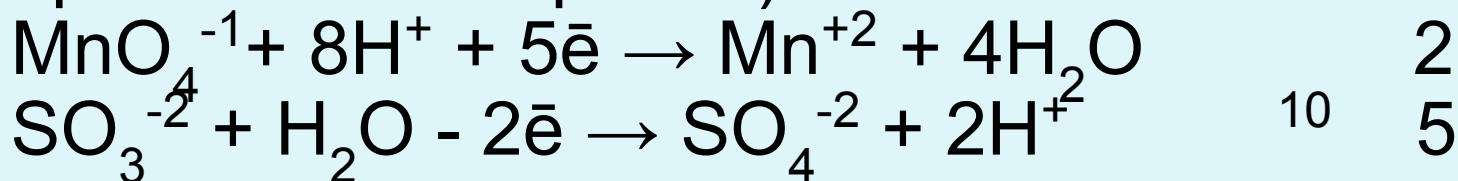
$$+7 \rightarrow +2$$

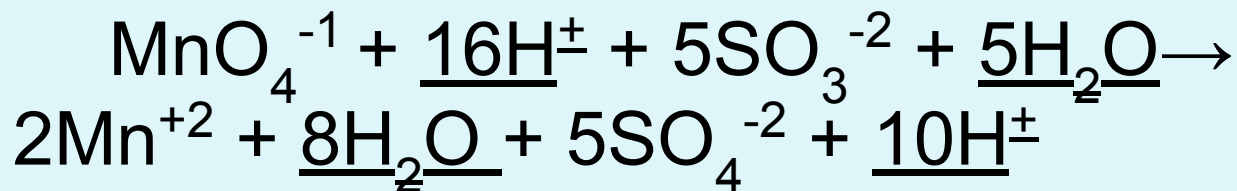
Прибавим в левую часть пять электронов.



Следовательно надо отнять два электрона в левой части.

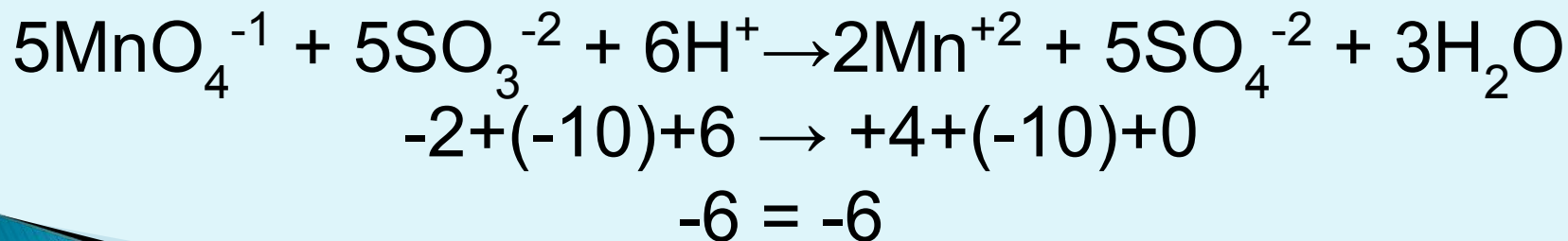
Составим электронный баланс (число отданных электронов должно быть равно числу принятых электронов)



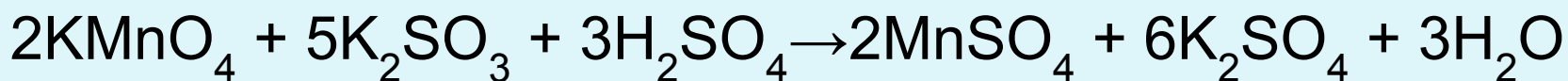


Сложим левые и правые части полуреакций с учетом дополнительных множителей.

Сохраним одинаковые частицы в левой и правой части уравнения.

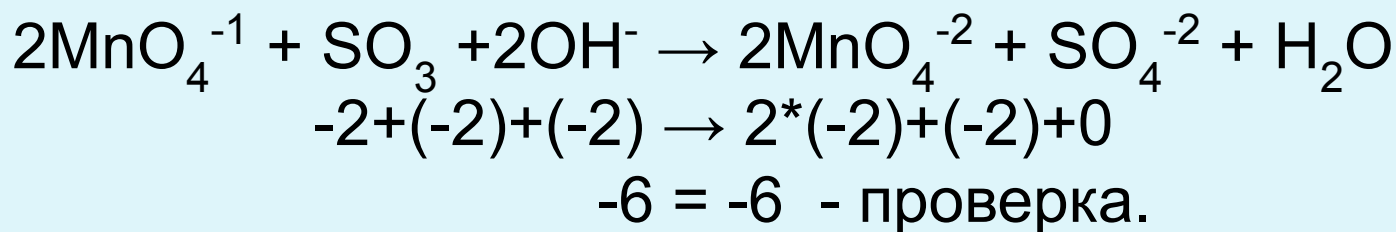
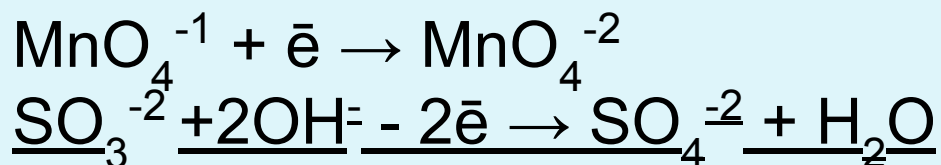
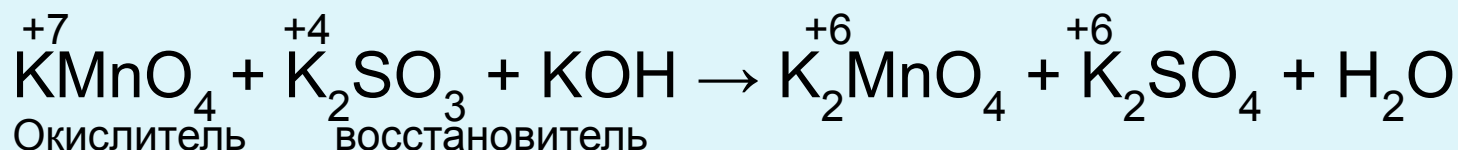


Заряд левой части равен заряду правой части значит уравнение составлено верно. Полученные коэффициенты переносим в уравнение, написанное в молекулярной форме:



Итак, в кислой среде каждая избыточная частица кислорода взаимодействует с двумя ионами водорода (2H^+) с образованием воды, а каждая недостающая частица кислорода (O^{-2}) берется из воды с образованием двух ионов водорода (2H^+).

2) Щелочная среда (избыток OH^- и H_2O)



Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение:

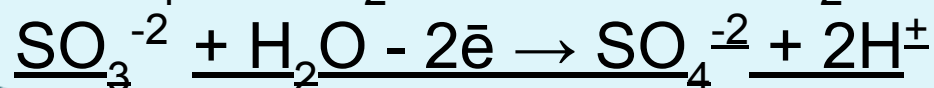
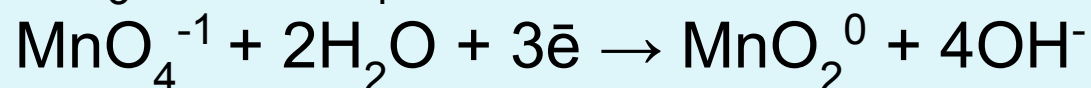
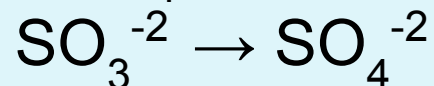
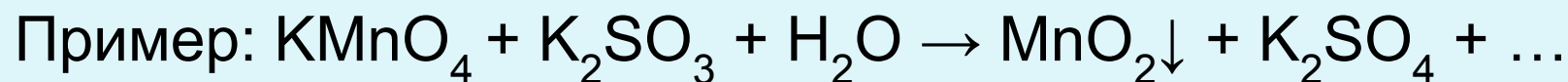


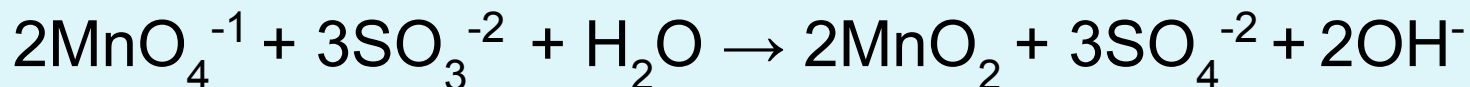
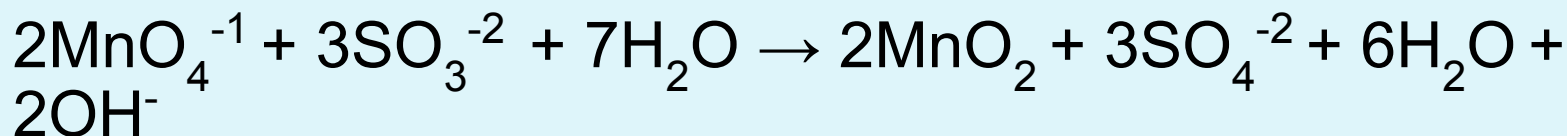
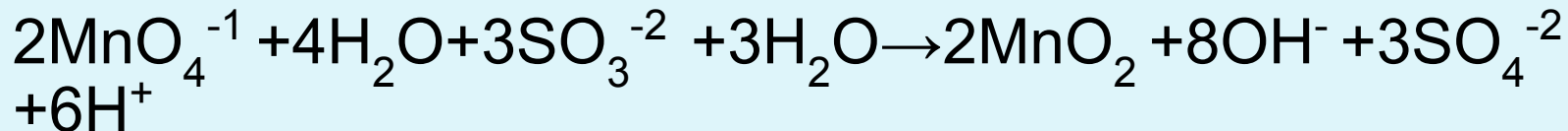
Итак, в щелочной среде каждая недостающая частица кислорода (O^{-2}) берется их двух гидроксильных групп с образованием молекул воды, а каждая избыточная частица кислорода связывается с молекулой воды с образованием двух гидроксильных групп ($2OH^{-}$).

Каждая избыточная частица водорода (H^{+}) связывается с гидроксильной группой с образованием молекул воды.

3) Нейтральная среда (НОН)

В нейтральной среде каждая избыточная частица кислорода взаимодействует с молекулой воды с образованием двух гидроксильных групп (2OH^-). Недостаящая частица кислорода берется из воды с образованием двух ионов водорода (2H^+).

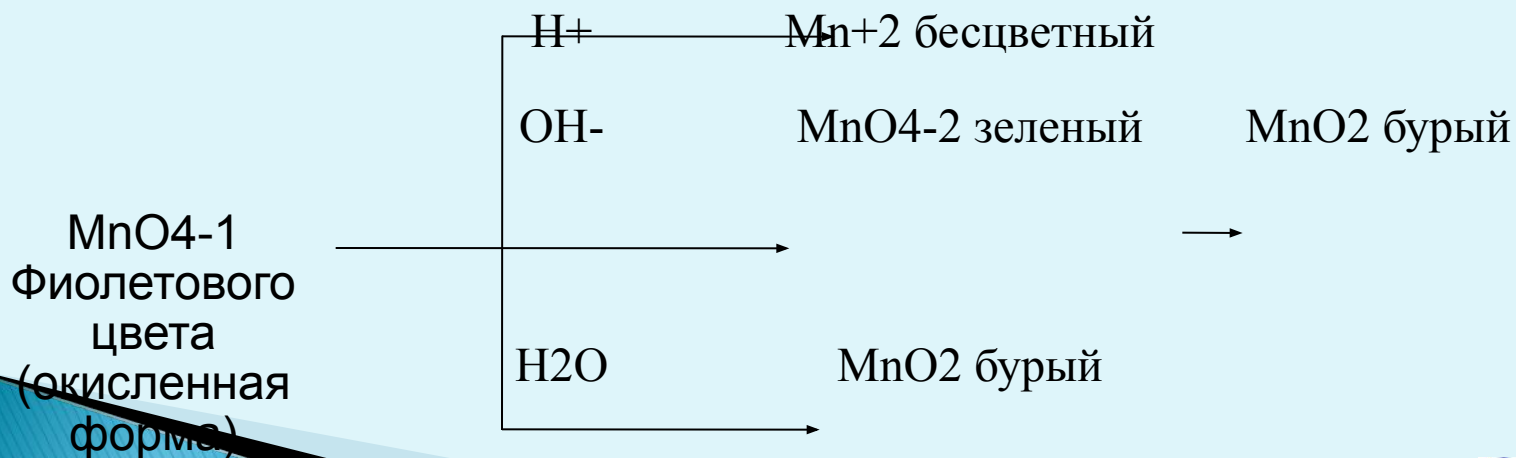




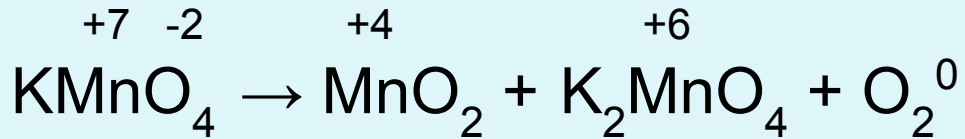
-8 = -8 - проверка



Итак, среда влияет на характер протекания реакции.



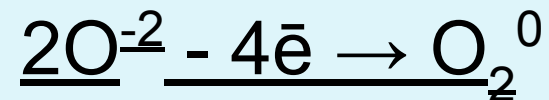
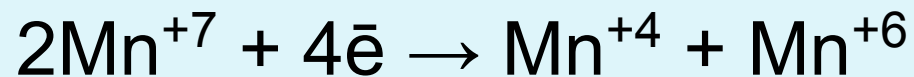
Реакции внутримолекулярного взаимодействия



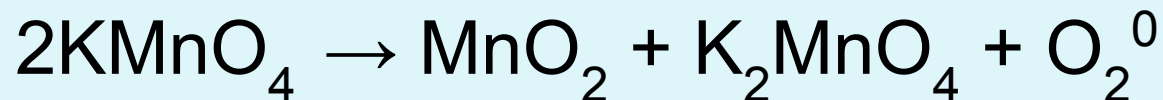
В одном и том же веществе находятся и окислитель и восстановитель, но эти функции выполняют разные атомы.

Уравняем реакцию методом электронного баланса, так как это реакция разложения кристаллического вещества:



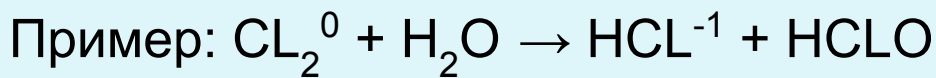


+10 = +10 – проверка

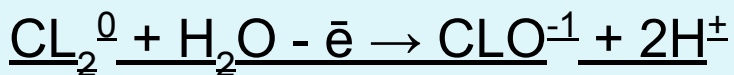
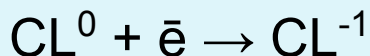
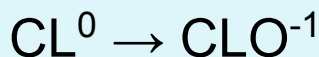
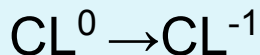


Реакции диспропорционирования (самоокисление–самовосстановление)

В одном и том же веществе окислитель и восстановитель, но эти функции несут одинаковые атомы с одинаковыми зарядами.

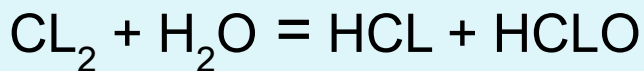


Реакции идут в растворе, уравниваем **методом полуреакций**:



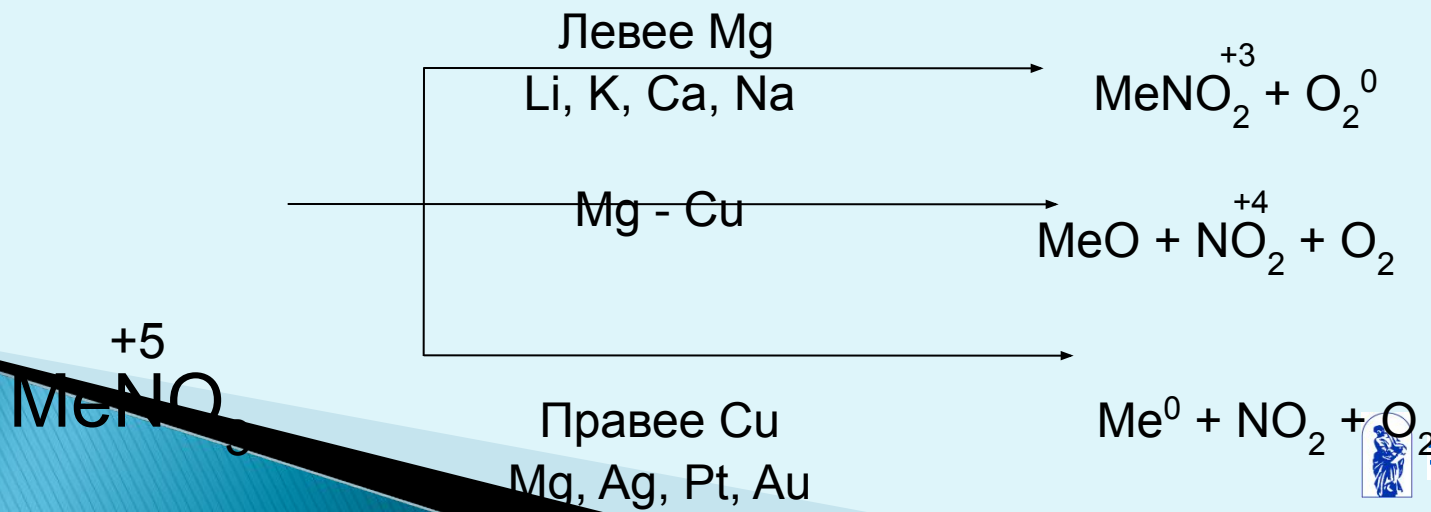
$$0 = 0$$

Конечное уравнение:

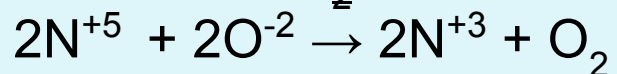
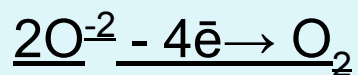
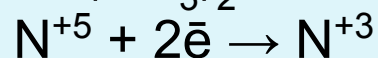
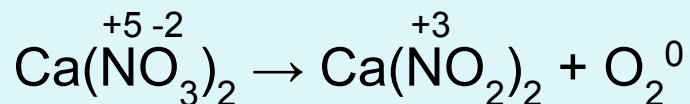


К окислительно-восстановительным реакциям относятся реакции разложения нитратов (соли азотной кислоты).

Соли азотной кислоты при нагревании разлагаются, продукты разложения зависят от солеобразующего металла в ряду стандартных электронных потенциалов:



Пример: Разложение нитрата кальция

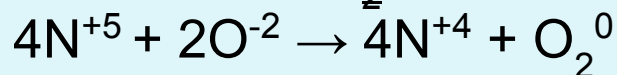
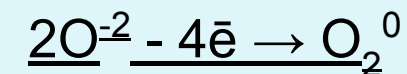
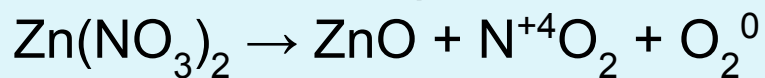


+6 = +6 – проверка

Конечное уравнение:

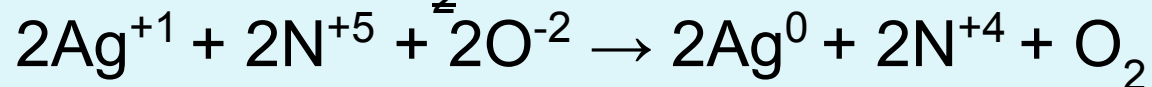
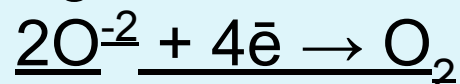
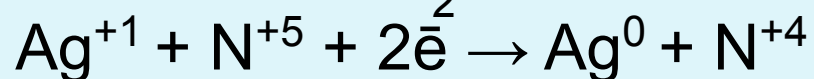
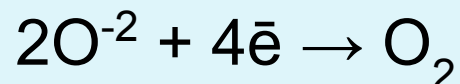
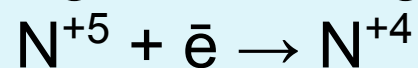
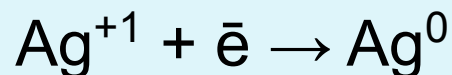
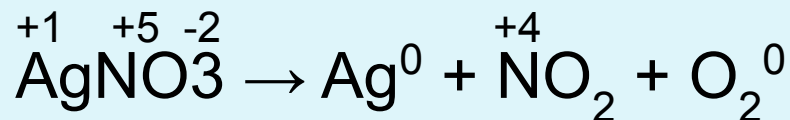


Разложение нитрата цинка:



+16 = +16 – проверка

Разложение нитрата серебра:



+8 = +8 – проверка

Разложение при нагревании (**термолиз**) – важное свойство солей азотной кислоты.

Рекомендуемая литература

Коровин Николай Васильевич. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. - 558с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.: ил.

Ахметов Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., исп. - М.:Высш. шк.: Академия, 2001. - 743с.: ил.

Глинка Николай Леонидович. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Ермаков Л.И (ред.) – 29–е изд.; исп. – М.: Интеграл Пресс, 2002 – 727с.: ил.

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии – М.: Высшая школа, 1975, 1985.

Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Грандберг И.И. Органическая химия – М.: Дрофа, 2001.

Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии – М.: Академия., 2000.