Лекция

Окислительно-восстановительные реакции

<u>Окислительно -</u> восстановительные реакции (ОВР)

Реакции, протекающие с изменением степени окисления, называются *окислительно* — *восстановительными*.

Степень окисления — условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что оно состоит только из ионов.

 $H^{+}N^{+5}O_{3}^{-2}$

• «—» степень окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов или в их сторону смещены связующие электронные облака.

- *«+» степень окисления* имеют атомы, которые отдали свои электроны другим атомам.
- *«О» степень окисления* имеют атомы в молекулах простых веществ.

При определении степеней окисления необходимо использовать следующие правила:

- 1.Элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления;
- 2.Все металлы имеют положительную степень окисления;
- 3. Бор и кремний в соединениях имеют положительные степени окисления;
- 4.Водород имеет в соединениях степень окисления (+1).Исключая гидриды (соединения водорода с металлами главной подгруппы первой-второй групп, степень окисления -1, например Na^+H^-); 5.Кислород имеет степень окисления (-2),за исключением соединения кислорода со фтором $O^{+2}F^-_2$ и в перекисях (H_2O_2 степень окисления кислорода (-1);
- 6.Фтор имеет степень окисления (-1)

Степень окисления некоторых элементов

• F^{-1} самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях -1.

• H^{+1} за исключением гидридов металлов NaH^{-1} , CaH_2^{-1}

• O^{-2} постоянная степень окисления -2, за исключением: $H_2O_2^{-1}$ пероксида водорода фторида кислорода $O^{+2}F_2$

- В пероксидах и дисульфидах содержатся двухатомные мостики [-O-O-], [-S-S-] степени окисления атомов O и S этих соединениях равна -1.
- Атомы элементов *I-III групп ПС*, отдающие свои электроны, имеют постоянную «+» степень окисления, равную номеру группы.

- Атомы элементов *главных подгрупп IV-VI групп* могут проявлять несколько степеней окисления.
 - Высшую «+», равную номеру группы
 - Промежуточную, на 2 единицы меньше, чем высшая,
 - Низшую «—», равную разности между номером группы и число 8

• Атомы *металлов* могут иметь только «+» степень окисления.

- Атомы элементов *VII группы, главной* nodгруппы галогены (кроме фтора) могут иметь в соединениях все нечетные степени окисления от -1 до +7 (-1, +1, +3, +5, +7)
- Алгебраическая сумма степеней окисления в соединение равна 0, а в сложном ионе заряду иона.

Окислители и восстановители

• Окислением называется процесс отдачи электронов, степень окисления атома при этом повышается:

$$Al^0$$
 - $3ar e
ightarrow Al^{+3}$ S^{-2} - $8ar e
ightarrow S^{+6}$

• Восстановлением называется процесс присоединения электронов, степень окисления при этом понижается:

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

 $Al^{+3} + 3\bar{e} \rightarrow Al^0$

Степени окисления	Элементы
+1	Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, H (кроме гидридов)
+2	Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Ba
+3	Al, B
-1	F,{ Cl, Br, I-если соединены с водородом или металлами}
-2	O,{ S, Se, Te-в соединениях с водородом и металлами}
-3	{N, P, As}-в соединениях с водородом и металлами

• Вещества, атомы которых присоединяют электроны, называются *окислителями*.

В процессе реакции окислители восстанавливаются.

• Вещества, атомы которых отдают электроны, называются *восстановителями*.

В реакции восстановители окисляются.

Правила определения степени окисления атома в соединении:

• І. Степень окисления свободных атомов и атомов в молекулах простых веществ равна нулю - Na^0 , $P4^0$, $O_2^{\ 0}$

• II. В сложном веществе алгебраическая сумма СО всех атомов с учётом их индексов равна нулю = 0, а в сложном ионе его заряду.

- Например, $H^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$: $(+1)\cdot 1+(+5)\cdot 1+(-2)\cdot 3=0$
- $[S^{+6}O_4^{-2}]^{2-}$: $(+6) \cdot 1 + (-2) \cdot 4 = -2$

Окислителями могут быть:

Неметаллы в свободном состоянии;

Неметаллы и металлы в высшей степени окисления;

Восстановителями могут быть:

Металлы и водород в свободном состоянии;

Металлы и неметаллы в низшей степени окисления.

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют окислительно — восстановительную двойственность: по отношению к окислителю они являются восстановителями, а по отношению к восстановителями.

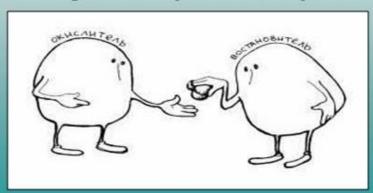
OBP - это единство 2 противоположных процессов — окисления и восстановления. Число электронов, которое отдает восстановитель, равно числу электронов, которое присоединяет окислитель.

Основное требование

Число электронов, отданных восстановителем

=

числу электронов, принятых



Классификация ОВР

1. Реакции межмолекулярного и межатомного окисления-восстановления (атомы повышающие и понижающие степень окисления входят в состав разных молекул):

$$2 KI^{-} + Cl_2^{\ 0} \rightarrow 2 KCl^{-} + I_2^{\ 0}$$

2. Реакции внутримолекулярного окислениявосстановления (атомы, изменяющие степени окисления входят в состав одной молекулы):

$$2 Na N^{+5}O_3^{-2} \rightarrow 2 NaN^{+3}O_2 + O_2^{0}$$

3. Реакции диспропорционирования (повышает и понижает степень окисления атом одного и того же элемента):

$$Cl_2^0 + KOH \rightarrow KCl^+O + KCl^- + H_2O$$

Реакции межмолекулярного и межатомного окисления-восстановления уравниваются <u>слева</u> направо.

Реакции внутримолекулярного окислениявосстановления и диспропорционирования — <u>справа налево.</u>

Составление уравнений *ОВР* методом электронного баланса

Пример 1.
$$MnS + HNO_3 \rightarrow MnSO_4 + NO + H_2O$$

1. Определяют степени окисления всех атомов и атомы, изменившие степень окисления:

$$Mn^{+2}S^{-2} + H^{+}N^{+5}O_{3}^{-2} \rightarrow$$
 $Mn^{+2}S^{+6}O_{4}^{-2} + N^{+2}O^{-2} + H_{2}^{+}O^{-2}$

- 2. Составляют схемы процессов окисления и восстановления.
 - 3. Записывается число отданных и число принятых электронов, для этих чисел находится наименьшее общее кратное, разделив которое на число отданных и принятых электронов, получаем коэффициенты перед MnS и HNO₃:

$$S^{-2}$$
 - $8ar{e} o S^{+6}$ 8 24 3 - окисление $N^{+5}+3ar{e} o N^{+2}$ 3 8 - восстановление MnS - восстановитель; HNO_3 - окислитель.

4. Найденные коэффициенты (основные коэффициенты) проставляются в левую часть уравнения (межмолекулярная ОВР), затем уравнивают элементы изменившие степень окисления в правой части уравнения:

3
$$MnS + 8 HNO_3 \rightarrow 3 MnSO_4 + 8 NO + H_2O$$

5. В последнюю очередь уравнивают атомы Н.

$$3 MnS + 8 HNO_3 \rightarrow 3 MnSO_4 + 8 NO + 4 H_2O$$

6. Для проверки - подсчитывают число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. В левой части уравнения 24 атома кислорода, в правой части — то же 24 атома кислорода.

Последовательность:

- Основные коэффициенты;
- Металлы;
- Неметаллы;
- H;
- Проверка по О.

<u>Пример 2.</u> При составлении полуреакций окисления и восстановления следует исходить из общего числа атомов, изменивших степень окисления.

$$Sn^{+2}Cl_2 + K_2Cr_2^{+6}O_7 + HCl \rightarrow Sn^{+4}Cl_4 + Cr^{+3}Cl_3 + KCl + H_2O$$

В левой части уравнения <u>2 атома хрома</u>, поэтому число принятых электронов рассчитывается с учетом этого.

$$Sn^{+2} - 2\bar{e} \to Sn^{+4}$$
 2 6 3 - окисление $2Cr^{+6} + 2\cdot 3\bar{e} \to 2Cr^{+3}$ 6 1 - восстановление

 $SnCl_2$ — восстановитель;

 $K_2Cr_2O_{7-}$ окислитель.

Найденные коэффициенты проставляются в левую часть уравнения, т.к. ОВР является межмолекулярной.

$$3Sn^{+2}Cl_2 + 1K_2Cr_2^{+6}O_7 + 14HCl \rightarrow$$

$$3Sn^{+4}Cl_4 + 2Cr^{+3}Cl_3 + 2KCl + 7H_2O$$

Пример 3. Если число атомов, изменивших степень окисления больше 2, то коэффициенты определяют по сумме отданных и принятых электронов:

$$As_2S_3 + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + HCl$$

$$As_{2}^{+3}S_{3}^{-2} + HCl^{+5}O_{3} + H_{2}O \rightarrow H_{3}As^{+5}O_{4} + H_{2}S^{+6}O_{4} + HCl^{-}$$

Степень окисления изменяют 3 атома: S, As, Cl.

$$2As^{+3} - 2 \cdot 2\bar{e} \rightarrow 2 As^{+5} \ 4$$
 $3 - o\kappa$ -ue $3S^{-2} - 3 \cdot 8\bar{e} \rightarrow 3S^{+6} \ 24$ $3 - o\kappa$ -ue $Cl^{+5} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^{-} \ 6$ $14 - soc$ -ue

$$3As_2S_3 + 14HClO_3 + 18H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 14HCl$$

 As_2S_3 – восстановитель;

 $HClO_3$ – окислитель.

Электронно- ионный метод (метод полуреакций)

Преимущество:

при составлении полуреакций рассматриваются

реально существующие

в растворе ионы и наглядно видна

роль среды.

МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ:

Алгоритм

1. Записать в ионном виде восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия:

<u>Сильные электролиты</u> записывают в виде <u>ионов</u>, а <u>слабые электролиты -</u>

газы↑,

<u>нерастворимые вещества</u> - в виде <u>молекул</u>.

- II. При составлении *полуреакций окисления и восстановления* следует учитывать следующее:
- 1. Если исходное вещество содержит <u>больше атомов</u> кислорода, чем продукт реакции, то освобождающийся кислород в форме O-2 связывается <u>в кислых</u> растворах ионами водорода (H⁺) <u>в воду</u> в <u>нейтральных</u> и <u>щелочных</u> растворах <u>в гидроксид-ионы.</u>

В кислых растворах:
$$O^{-2} + 2H^{+} = H_{2}O$$

$$B$$
 нейтральных растворах: $O^{-2} + H^+(HOH) = OH^-$

B ицелочных растворах :
$$O^{-2} + HOH = 2OH^{-1}$$

алгоритм

Если исходное вещество содержит меньше атомов кислорода, чем продукты реакции, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счёт молекул воды ,в щелочных - за счёт гидроксид-анионов.

В кислых растворах: $H_2O = O^{-2} + 2H^+$

В нейтральных растворах: $H_2O = O^{-2} + 2 H^+$

В **щелочных** растворах: **20H** = $O^{-2} + H_2O$

Алгоритм расстановки коэффициентов методом полуреакций

1. Запишите схему реакции в молекулярной форме:

$$MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

2. Составьте схему реакции в полной ионной форме, подчеркнув восстановитель и окислитель

$$K^{+} + MnO_{4}^{-} + 2Na^{+} + SO_{3}^{2-} + 2H^{+} + SO_{4}^{2-} \rightarrow$$

$$Mn^{2+} + SO_4^{2-} + 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2K^+ + SO_4^{2-} + H_2O$$

3. Составьте сокращенную молекулярно-ионную схему

$$MmO_4^- + SO_3^{2-} + 2 H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Mm^{2+} + SO_4^{2-} +$$

$$SO_4^2 + K^+ + SO_4^2 + H_2O$$

4. Определите характер среды – кислая, щелочная, нейтральная

Наличие Н+ - среда кислая

5. Выписать частицы, изменившие состав и заряд:

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

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

6. Составьте молекулярно-ионные уравнения для процессов окисления и восстановления с учетом характера среды

Проверьте число атомов (О) в левой и правой частях уравнений

- Проверьте число атомов каждого элемента

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

$$SO_3^2 + H_2O = SO_4^2 + 2H^+$$

Проверьте суммы зарядов ионов в левой и правой частях молекулярно-ионных уравнений:

Если сумма зарядов исходных частиц
 <u>больше</u> суммы зарядов продуктов
 реакции, то к левой части надо
 <u>добавить</u> соответствующее число
 <u>электронов</u>, а если меньше —
 вычесть

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 (процесс восстановления)

$$SO_3^2 + H_2O - 2e = SO_4^2 + 2H^+$$

(процесс окисления)

Проверьте суммы зарядов ионов в левой и правой частях молекулярно-ионных уравнений:

Если сумма зарядов исходных частиц
 <u>больше</u> суммы зарядов продуктов
 реакции, то к левой части надо
 <u>добавить</u> соответствующее число
 <u>электронов</u>, а если меньше —
 вычесть

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 (процесс восстановления)

$$SO_3^2 + H_2O - 2e = SO_4^2 + 2H^+$$

(процесс окисления)

8. Найдите коэффициенты восстановителя, окислителя и продуктов их превращения. Умножьте левую и правую части обоих уравнений на найденные коэффициенты

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 2
 $SO_3^2 + H_2O - 2e = SO_4^2 + 2H^+$ 5

Составьте <u>сокращенное ионное уравнение</u> окислительно-восстановительной реакции.

Для этого:

- сложите уравнения полуреакций
- <u>сократите</u>, если имеются, <u>одинаковые</u> частицы
- <u>добавьте</u> в левую часть уравнения необходимое число сопутствующих <u>противоположно заряженных ионов</u> (см. стрелки)
- то же число <u>тех же ионов добавьте</u> в правую часть уравнения

$$\frac{6 \text{ H}^{+}}{2 \text{MmO}_{4}^{-} + 5 \text{SO}_{3}^{2} + \frac{16 \text{H}^{+}}{16 \text{H}^{+}} + \frac{5 \text{H}_{2} \text{O}}{2} = 2 \text{Mn}^{2+} + \frac{8 \text{H}_{2} \text{O}}{2} + 5 \text{SO}_{4}^{2} + \frac{10 \text{H}^{+}}{2}$$

$$+2K^{+} + 10Na^{+} + 3SO_{4}^{2}$$
 $+2K^{+} + 10Na^{+} + 3SO_{4}^{2}$

10. Составьте полное молекулярноионное уравнение

$$2K^{+} + 2MnO_{4}^{-} + 10Na^{+} + 5SO_{3}^{2} + 6H^{+} + 3SO_{4}^{2}$$

$$= 2Mn^{2+} + 2K^{+} + 10Na^{+} + 8SO_{4}^{2-} + 3H_{2}O$$

11. По полному молекулярно-ионному уравнению составьте полное молекулярное уравнение

$$2KMnO_4+5Na_2SO_3+3H_2SO_4 \rightarrow$$