

Дисциплина: Химия, группа Э-11,12, 18.01.024. Преподаватель Шлякис А.А.

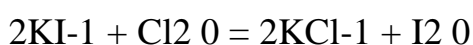
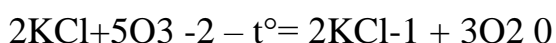
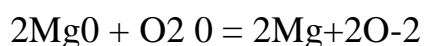
Уважаемые студенты, вам необходимо составить краткий конспект лекции на основании предоставленного материала.

Тема: Окислительно-восстановительные реакции. Общие понятия.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, в которых реагирующие вещества или их составные части обмениваются электронами.

В соответствии с электронной теорией в каждой ОВР можно выделить два процесса: отдачу и присоединение электронов. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс их присоединения – восстановлением. При протекании ОВР окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Таким образом, ОВР представляет собой совокупность двух сопряженных процессов (полуреакций) – окисления и восстановления.

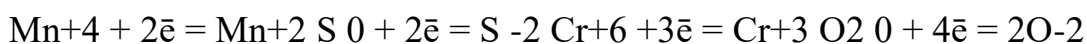
Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, называются окислительно-восстановительными.



В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов - окисление. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов - восстановление: При восстановлении степень окисления понижается.

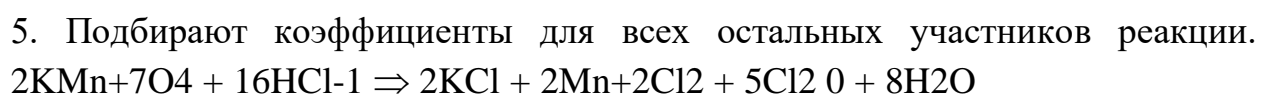
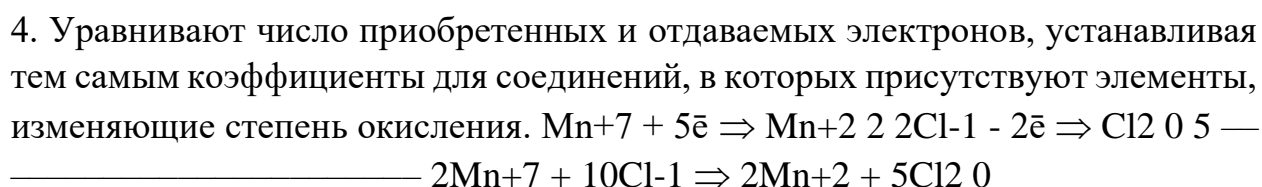
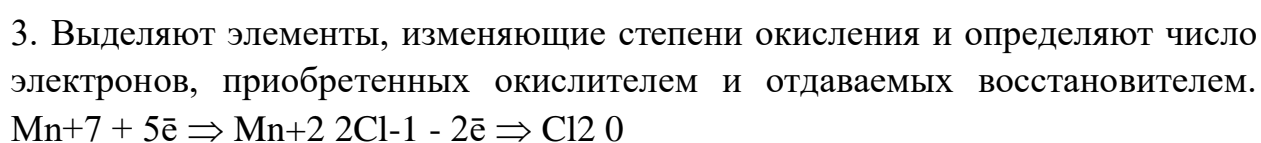
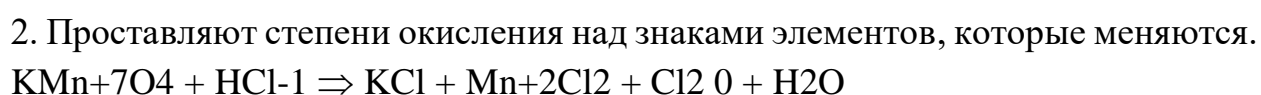
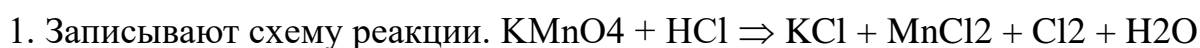


Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются окислителями, а которые отдают электроны - восстановителями. Окислительно-восстановительные реакции имеют важное значение в биологических системах. Фотосинтез, дыхание, пищеварение являются по своей сущности окислительно-восстановительными процессами. Реакции окисления-восстановления широко используются в аналитической химии.

2. Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n- номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов 3 с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные реакции уравнивают методом электронного баланса и методом полуреакций. Электронный баланс - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем. Уравнение составляется в несколько стадий:



Метод электронно-ионного баланса (или метод полуреакций). В методе полуреакций соблюдают три правила:

1. Учитывают кислотность среды 5 (кислая, щелочная или нейтральная).

2. Ионы записывают в виде катионов или анионов; слабые электролиты, нерастворимые вещества и газы – в молекулярной форме.

3. Для уравнивания числа атомов водорода и атомов кислорода слева и справа в схему дописывают молекулы воды и ионы водорода (если среда кислая) или молекулы воды и гидроксид-ионы (если среда щелочная). Записывают схему реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в среде серной кислоты: $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{O}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 6\text{O}_4 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Составляют полуреакции окисления и восстановления: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ Уравнивают атомы кислорода слева и справа путем добавления молекул воды и ионов водорода: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (2) Далее выполняют закон электронейтральности: суммарное число зарядов продуктов реакции равно суммарному числу зарядов исходных веществ. В полуреакции (1) слева надо добавить $+5e$, а в полуреакции (2) нужно вычесть $2e$: $2 \mid \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $5 \mid \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ Теперь нужно учесть, что число электронов, принятых окислителем, равно числу электронов отданных восстановителем. Для этого левую и правую части полуреакции (1) умножают на 2, левую и правую части полуреакции (2) – на 5: $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10e \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $5\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 10e \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$ Суммируют обе реакции и получают: $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$ Сокращая одинаковые ионы и молекулы в левой и правой частях уравнения, получают уравнение электронно-ионного баланса: $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-}$ 6 Составляют молекулярное уравнение: $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях, особенно с участием органических соединений.

4. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Среди всех окислительно-восстановительных реакций различают: межмолекулярные ОВР, реакции диспропорционирования (или самоокисления-самовосстановления) и внутримолекулярные ОВР. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами: $\text{S}^0 + \text{O}_2^0 \Rightarrow \text{S} + 4\text{O}_2$ -2 S - восстановитель; O_2 - окислитель $\text{Cu} + 2\text{O} \Rightarrow \text{CuO} + \text{C} + 4\text{O}_2$ CO - восстановитель; CuO - окислитель $\text{Zn}^0 + 2\text{HCl} \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2^0$ Zn - восстановитель; HCl - окислитель $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 2\text{KI}^{-1} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{I}_2^0 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}^{2+}\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ KI - восстановитель; MnO_2 - окислитель. Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же

элемента имеют разные степени окисления $2\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+4} + 3\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции. Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.

$2\text{KCl}^{+5} + 5\text{O}_2^{-2} \Rightarrow 2\text{KCl}^{-1} + 3\text{O}_2^0$ Cl⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

$\text{N}_2 + 5\text{O}_2 \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ N⁺⁵ - окислитель; N⁻³ - восстановитель

$2\text{Pb}(\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2})_2 \Rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{N}^{+4}\text{O}_2 + \text{O}_2^0$ N⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

$(\text{N}^{+5}\text{H}_4)_2\text{Cr}_2 + 6\text{O}_2 \Rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2^0 + 4\text{H}_2\text{O}$ Cr⁺⁶ - окислитель; N⁻³ - восстановитель.

Диспропорционирование - окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.

$\text{Cl}_2^0 + 2\text{KOH} \Rightarrow \text{KCl}^{+1}\text{O} + \text{KCl}^{-1} + \text{H}_2\text{O}$

$3\text{K}_2\text{Mn}^{+7}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + \text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 4\text{KOH}$

$3\text{HN}^{+5}\text{O}_3 + 2\text{N}^{+2}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{N}^{+4}\text{O}_2 + 2\text{KOH} \Rightarrow \text{KN}^{+5}\text{O}_3 + \text{KN}^{+3}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Протекание окислительно-восстановительных реакций в большинстве случаев зависит от реакции среды. Реакция среды влияет на изменение степени окисления атома. Например, в кислой среде марганец в степени окисления +7 восстанавливается до марганца в степени окисления +2.

$2\text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + 5\text{K}_2\text{S} + 4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 6\text{O}_4 \rightarrow 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ | $2\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$ | 5

8 Если взаимодействие перманганата калия с сульфитом калия протекает в щелочной среде, то Mn⁺⁷ восстанавливается до Mn⁺⁶, в результате образуется манганат калия:

$2\text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + \text{K}_2\text{S} + 4\text{O}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4 + \text{K}_2\text{S} + 6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{+7} + 1\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ | $2\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$ | 1

При окислении в нейтральной среде Mn⁺⁷ восстанавливается до Mn⁺⁴ с образованием оксида марганца (IV):

$2\text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{S} + 4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 3\text{K}_2\text{S} + 6\text{O}_4 + 2\text{KOH}$

$\text{Mn}^{+7} + 3\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ | $2\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$ | 3

В зависимости от реакции среды, некоторые вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, пероксид водорода в реакции с перманганатом калия в серноокислой среде проявляет восстановительные свойства:

$5\text{H}_2\text{O}_2^{-1} + 2\text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4 + 5\text{O}_2^0 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ | $2\text{O}_2^{-1} - 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2^0$ | 5

В щелочной среде пероксид водорода может проявить окислительные свойства:

$2\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2^{-1} + 10\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4 + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}^{+3} - 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ | $2\text{O}_2^{-1} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ | 3

Потенциалы восстановителей, измеренные относительно водородного электрода, имеют знак «-», у окислителей – знак «+». При расположении металлов в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов получают так называемый электрохимический ряд напряжений металлов: Li K Ba Ca Na Mg Al Zn Fe Sn Pb H Cu Ag Hg Pt Au - Для некоторых металлов приведены значения стандартных электродных потенциалов. 11 Если реакция

окисления металла $Me - ze \rightarrow Mez^+$ протекает самопроизвольно (преобладает восстановительная способность металла), то величина стандартного электродного потенциала отрицательна. Если реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении, т.е. $Mez^+ + ze \rightarrow Me$ (преобладает окислительная способность катиона металла), то величина стандартного электродного потенциала положительна. Таким образом, в ряду напряжения восстановительная способность металлов уменьшается: металлы, стоящие в начале ряда, легко отдают электроны и превращаются в катионы; металлы, стоящие в конце ряда, с трудом отдают электроны. И наоборот, окислительная способность катионов металлов в ряду увеличивается. Так, например, металлический литий Li – самый сильный восстановитель, а золото Au – самый слабый. Ион золота Au^{3+} – самый сильный окислитель, ион лития Li^+ – самый слабый. Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов. Li K Ba Ca Na Mg Al Zn Fe Sn Pb H Cu Ag Hg Pt Au 1. Чем больше отрицательный электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность. 2. Любой металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов (они реагируют с водой). 3. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот. Сравнение значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос, будет ли протекать та или иная окислительно-восстановительная реакция. Реакция протекает в том случае, если разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления будет положительной. Например, определим, будут ли протекать реакции окисления галогенид-ионов раствором хлорида железа (III) в соответствии с уравнениями: $2Cl^- + 2FeCl_3 \rightarrow 2Cl_2 + 2FeCl_2$ $2Br^- + 2FeCl_3 \rightarrow Br_2 + 2FeCl_2 + 2Cl_2$ $I^- + 2FeCl_3 \rightarrow I_2 + 2FeCl_2 + 2Cl_2$ Из справочной таблицы запишем значения стандартных электродных потенциалов для систем: 1. $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ $E^0 = +0,77$ В 2. $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$ $E^0 = +1,36$ В 3. $Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$ $E^0 = +1,07$ В 4. $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ $E^0 = +0,54$ В Рассчитаем разность между значениями стандартных потенциалов E^0 окислителя ($FeCl_3$) и восстановителей (галогенид-ионов): Для Cl^- - ионов $E^0 = 0,77 - 1,36 = -0,59$ В. Для Br^- - ионов $E^0 = 0,77 - 1,07 = -0,30$ В. Для I^- - ионов $E^0 = 0,77 - 0,54 = +0,23$ В. Как видно, разность между стандартными потенциалами имеет положительное значение только для йодид-ионов, поэтому самопроизвольно будет протекать реакция окисления раствором хлорида железа (III) только для йодидов: $2I^- + 2FeCl_3 \rightarrow I_2 + 2FeCl_2 + 2Cl_2$