

Тема 9 Окислительно-восстановительные реакции

План лекции:

1. Степень окисления. Окислительно-восстановительные свойства элементов и периодический закон.
2. Окислители и восстановители.
3. Классификация реакций окисления – восстановления.
4. Составление уравнений ОВР.
5. Окислительно-восстановительный эквивалент. Влияние различных условий на глубину и направление протекания ОВР.

1 Степень окисления. Понятие окисления, восстановления

Степень окисления элемента в соединении определяется как число электронов, смещенных от атома данного элемента к другим атомам (при положительной степени окисления) или от других атомов к атому данного элемента (при отрицательной степени окисления). **Для вычисления степени окисления в соединении следует исходить из следующих положений:**

- 1) степени окисления элементов в простых веществах принимаются равными нулю;
- 2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю;
- 3) постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), водород (+1, кроме гидридов металлов), кислород (-2, кроме пероксидов).

Например, степень окисления в соединениях NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , N_2O , NO , HNO_2 , NO_2 , HNO_3 соответственно будет равна: -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5.

Максимальная положительная степень окисления элементов в группе обычно равна номеру группы. Исключением являются фтор, кислород, поскольку их высшая степень окисления ниже номера группы, в которой они находятся. Элементы подгруппы меди образуют соединения, в которых их степень окисления превышает номер группы (CuO , AgF_5 , AuCl_3).

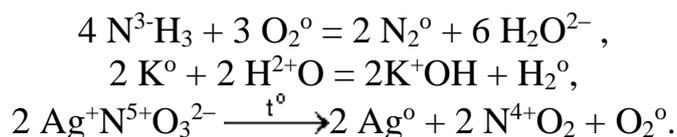
Максимальная отрицательная степень окисления элементов, находящихся в главных подгруппах периодической системы может быть определена вычитанием из восьми номера группы. Для углерода это $8 - 4 = 4$, для фосфора $- 8 - 5 = 3$.

В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз устойчивость высшей положительной степени окисления уменьшается, в побочных подгруппах, наоборот, сверху вниз увеличивается устойчивость более высоких степеней окисления.

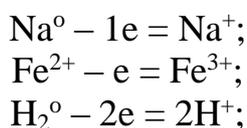
Условность понятия степени окисления можно продемонстрировать на примере некоторых неорганических и органических соединений. В частности, в фосфиновой (фосфорноватистой) H_3PO_2 , фосфиновой (фосфористой) H_3PO_3 и фосфорной H_3PO_4 кислотах степени окисления фосфора соответственно

равны +1, +3 и +5, в то время как во всех этих соединениях фосфор пятивалентен. Для углерода в метане CH_4 , метаноле CH_3OH , формальдегиде CH_2O , муравьиной кислоте HCOOH и оксиде углерода (IV) CO_2 степени окисления углерода составляют соответственно -4 , -2 , 0 , $+2$ и $+4$, в то время как валентность атома углерода во всех этих соединениях равна четырем.

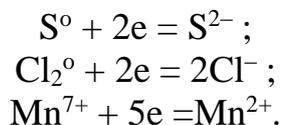
Окислительно–восстановительными реакциями называются такие реакции, в результате которых изменяется степень окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ:



Окислением называется отдача атомом электронов, которая сопровождается повышением его степени окисления:



Восстановлением называется присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления:



Элемент, присоединяющий электроны, называется **окислителем**. Элемент, отдающий электроны, называется **восстановителем**.

Принимая электроны окислитель в процессе протекания реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется. Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Таким образом, **число электронов, отдаваемых восстановителем, всегда равно числу электронов, принимаемых окислителем**.

В периодической системе элементов восстановительные свойства усиливаются сверху вниз и справа налево. Соответственно, окислительные свойства усиливаются в направлении снизу вверх и справа налево.

2 Окислители и восстановители

Элементы, находящиеся в высшей степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны. Например, S^{+6} , N^{+5} , Mn^{+7} , Cr^{+6} и др.

Элементы, находящиеся в низшей степени окисления, могут только окисляться, так как их атомы способны лишь отдавать электроны. Например, S^{-2} , N^{-3} , I^{-1} и др.

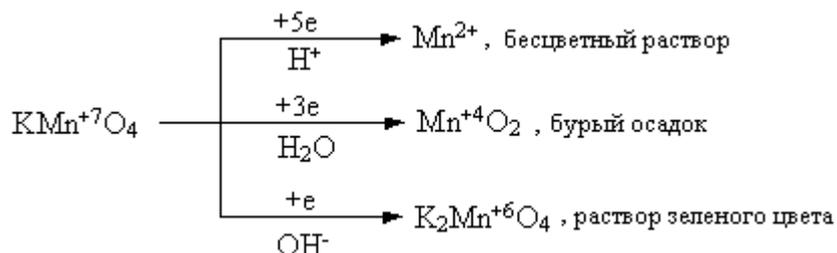
Элементы в промежуточных степенях окисления обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны, в зависимости от элемента, с которым они взаимодействуют, и от условий проведения реакции.

Наиболее важные окислители

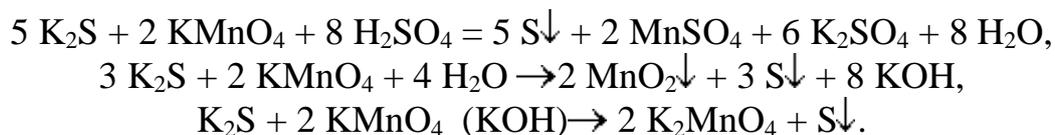
Типичные неметаллы в свободном состоянии (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2). Галогены в роли окислителей принимают степень окисления -1 , кислород -2 .

Среди кислородосодержащих кислот и их солей к наиболее важным окислителям относятся $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты, кислородосодержащие кислоты галогенов и их соли.

Перманганат калия, проявляя окислительные свойства за счет Mn^{7+} , восстанавливается до разных продуктов в зависимости от кислотности среды: в кислой среде - до Mn^{2+} , в нейтральной – до MnO_2 , в щелочной – до MnO_4^{2-} .



Ниже приведены реакции $KMnO_4$ с сульфидом калия в качестве восстановителя в различных средах, иллюстрирующие вышеприведенную схему. В этих реакциях продуктом окисления сульфид-иона является свободная сера. В щелочной среде молекулы KOH не принимают участие в реакции, а лишь определяют продукт восстановления перманганата калия

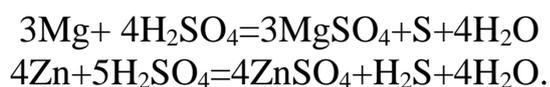


Хромат и дихромат калия выступают в роли окислителей за счет присутствия в них иона Cr^{6+} , который восстанавливается до иона Cr^{3+} .

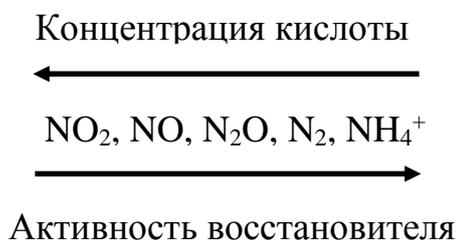


Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет S^{6+} , которая может восстанавливаться до степени окисления $+4$ (SO_2), 0 (свободная сера), или -2 (H_2S) в зависимости от активности восстановителя (чем активнее восстановитель, тем глубже идет восстановление серы)

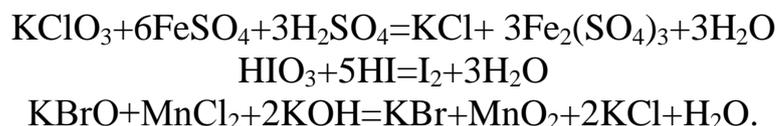




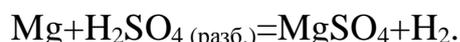
Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в степени окисления +5. Окислительная способность азотной кислоты усиливается с ростом ее концентрации



Кислородосодержащие кислоты галогенов (HOC1, HClO₃, HBrO₃ и др.) и их соли обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 (в случае хлора и брома) или 0 (в случае йода)



Водород в степени окисления +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода)



Ионы металлов, находящиеся в высшей степени окисления (Fe³⁺, Cu²⁺ и др.), превращаются в ионы с более низкой степенью окисления

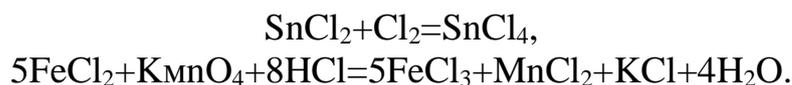


Наиболее важные восстановители

Среди элементарных веществ к типичным восстановителям относятся активные металлы (щелочные и щелочноземельные, цинк, алюминий, железо и др.), а также некоторые неметаллы (водород, углерод, фосфор, кремний). При этом металлы в кислой среде окисляются до положительно заряженных ионов, в щелочной среде – до гидроксидов. Углерод окисляется до CO и CO₂.

В бескислородных кислотах (HCl, HBr, HI, H₂S) и их солях восстановителями являются анионы, которые окисляются обычно до элементарных веществ. В ряду галогенов восстановительные свойства усиливаются от Cl⁻ до I⁻.

Металлы в низшей степени окисления (ионы Sn²⁺, Fe²⁺, Cu⁺ и др.), окисляясь, повышают свою степень окисления

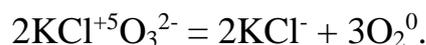


3 Классификация реакций окисления – восстановления

Различают три типа ОВР.

1. ОВР, при которых изменяют степень окисления атомы элементов, входящих в состав разных веществ.

2. ОВР, при которых степени окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений



3. ОВР, при которых степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается (реакция диспропорционирования)



4 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

1. Определение окислителя и восстановителя

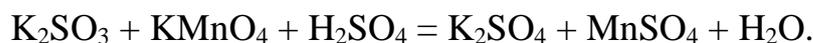
Находящийся в высшей степени окисления марганец не может отдавать электроны. Mn^{7+} будет принимать электроны, т.е. является окислителем.

Ион S^{4+} может отдать два электрона и перейти в S^{6+} , т.е. является восстановителем. Таким образом, в рассматриваемой реакции K_2SO_3 – восстановитель, а KMnO_4 – окислитель.

2. Установление продуктов реакции

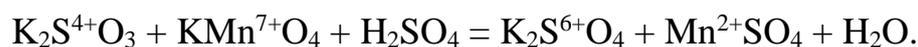


Отдавая два электрона электрон, S^{4+} переходит в S^{6+} . Сульфит калия (K_2SO_3), таким образом, переходит в сульфат (K_2SO_4). В кислой среде Mn^{7+} принимает 5 электронов и в растворе серной кислоты (среда) образует сульфат марганца (MnSO_4). В результате данной реакции образуются также дополнительные молекулы сульфата калия (за счет ионов калия, входящих в состав перманганата), а также молекулы воды. Таким образом рассматриваемая реакция запишется в виде:

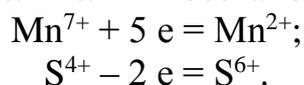


3. Составление баланса электронов

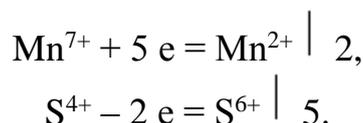
Для составления баланса электронов необходимо указать те степени окисления, которые изменяются в рассматриваемой реакции:



Далее записываем для окислителя и восстановителя:



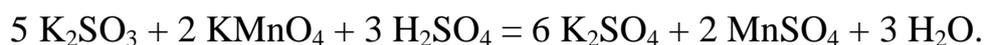
Число электронов, отдаваемых восстановителем должно равняться числу электронов, принимаемых окислителем. Поэтому в реакции должно участвовать два M^{7+} и пять S^{4+} :



Таким образом, число электронов, отдаваемых восстановителем (10) будет равно числу электронов, принимаемых окислителем (10).

4. Расстановка коэффициентов в уравнении реакции

В соответствии с балансом электронов перед K_2SO_3 необходимо поставить коэффициент 5, а перед KMnO_4 – 2. В правой части перед сульфатом калия ставим коэффициент 6, поскольку к пяти молекулам K_2SO_4 , образующимся при окислении сульфита калия, добавляется одна молекула K_2SO_4 в результате связывания ионов калия, входящих в состав перманганата. Поскольку в качестве окислителя в реакции участвуют **две** молекулы перманганата, в правой части образуются также **две** молекулы сульфата марганца. Для связывания продуктов реакции (ионов калия и марганца, входящих в состав перманганата) необходимо **три** молекулы серной кислоты, поэтому в результате реакции образуется **три** молекулы воды. Окончательно получаем:



5. Проверка правильности расстановки коэффициентов в уравнении реакции

Число атомов кислорода в левой части уравнения реакции равно:

$$5 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 35.$$

В правой части это число составит:

$$6 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 3 \cdot 1 = 35.$$

Число атомов водорода в левой части уравнения реакции равно шести и соответствует числу этих атомов в правой части уравнения реакции.

5 Окислительно-восстановительный эквивалент

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молем атомов водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя или окислителя, то 1 моль его атомов высвобождает или присоединяет 1 моль электронов:



Поэтому **эквивалентом** окислителя (восстановителя) называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь) присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

Эквивалентная масса окислителя (восстановителя) \mathcal{E} равна его мольной массе M , деленной на число электронов, которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции: $\mathcal{E} = M/n$, г/моль.

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения.

Так, KMnO_4 ($M=158$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному. В кислой среде восстановление протекает по уравнению:

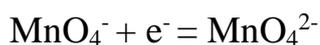


Здесь $n = 5$, эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ моля, а его эквивалентная масса $\mathcal{E} = 158/5 = 31,6$ г/моль.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид



Откуда следует, что $n = 3$, эквивалент равен $1/3$, а $\mathcal{E} = 158/3 = 52,7$ г/моль. При восстановлении KMnO_4 в сильнощелочной среде



$n = 1$, эквивалент равен 1, $\mathcal{E} = 158/1 = 158$ г/моль.