

На 12.05.

Химия. ЛД.1-й курс,1-я группа. Лекция (2 часа)

Классификация окислительно-восстановительных реакций. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

Окислительно-восстановительные реакции делятся на три вида:

- межмолекулярные ОВР - окислителем и восстановителем являются два разных вещества (простые или сложные);
- внутримолекулярные ОВР - окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле;
- реакции диспропорционирования (дисмутации, самоокисления-самовосстановления) - в одном и том же веществе имеется элемент с промежуточной степенью окисления, который в ходе реакции, одновременно, и окисляется, и восстанавливается.

Рассмотрим их:

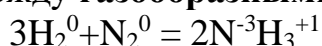
1. **Межмолекулярные**, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах, например:



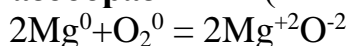
окислитель - Mn^{+7} , восстановитель - N^{+3} .

Примеры:

а) межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций между **газообразными** веществами:



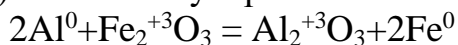
б) межмолекулярных ОВР между **твердыми** веществами и **газообразными** (окисление металлов):



в) межмолекулярных ОВР между **твердыми** веществами и **растворами**:



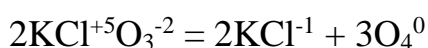
г) межмолекулярных ОВР между **твердыми** веществами:



д) межмолекулярных ОВР протекающих в **растворах**:

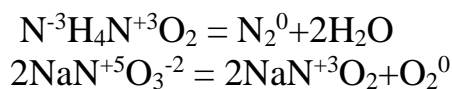


2. **Внутримолекулярные**, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле, но являются разными элементами, например:



окислитель - Cl^{+5} , восстановитель - O^{-2} .

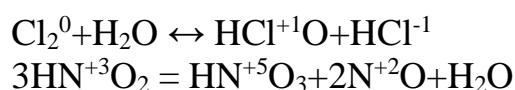
Это реакции разложения:



3. **Диспропорционирования** (самоокисления - самовосстановления), в которых окислителем является один и тот же элемент в одной и той же степени окисления, например:

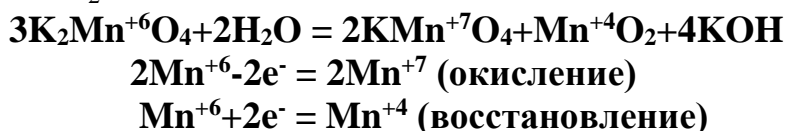


окислитель - Cl^0 , восстановитель - Cl^0 .



Реакции диспропорционирования могут протекать только в присутствии веществ, которые имеют элементы с промежуточной степенью окисления.

Например, марганец в манганате калия $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ имеет промежуточную степень окисления +6. Поскольку, ион MnO_4^{2-} имеет изумрудный цвет, то и раствор манганата калия имеет зеленый цвет. Реагируя с водой, манганат калия образует перманганат калия KMnO_4 , а цвет раствора становится буро-красным, в результате выпадения в осадок оксида магния MnO_2 .



Как видно из уравнения реакции, в двух из трех ионов MnO_4^{2-} , присутствующих в молекуле манганата калия, атомы марганца отдают по одному электрону, выступая в роли восстановителя, а в третьем ионе атом марганца принимает эти два электрона от своих "братьев", играя роль окислителя. Таким образом, молекула манганата калия в ходе реакции проявляет, как восстановительные, так и окислительные свойства.

Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса.
Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов.

Составляя любое уравнение химической реакции, следует соблюдать закон сохранения масс веществ - кол-во атомов в исходных веществах (левая часть уравнения) и в продуктах реакции (правая часть уравнения) должны совпадать.

Составляя уравнения окислительно-восстановительных реакций, следует также следить за суммой зарядов, которые у исходных веществ и в продуктах реакции должны быть равны.

В уравнениях ОВР в левой части обычно указывают первым вещество-восстановитель (отдает электроны), а затем - вещество-окислитель (принимает электроны); в правой части уравнения первым указывают продукт окисления, затем восстановления, а потом другие вещества, если они имеются.

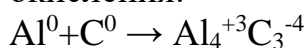
Главное требование, которое необходимо соблюдать при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, - кол-во электронов, которое отдал восстановитель, должно быть равно кол-ву электронов, принятых окислителем.

В основе метода электронного баланса лежит сравнение степеней окисления в исходных веществах и продуктах реакции, что подразумевает тот факт, что, составляющий уравнение ОВР методом электронного баланса, должен знать, какие вещества образуются в ходе реакции.

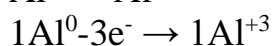
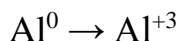
ПРИМЕРЫ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОВР МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

1. Составить уравнение реакции алюминия с углеродом.

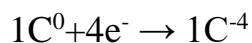
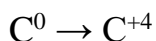
- $Al + C \rightarrow Al_4C_3$
- В первую очередь, определяются элементы, меняющие свои степени окисления:



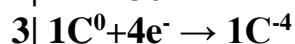
- Атом алюминия в ходе реакции отдает 3 электрона, меняя свою степень окисления с 0 на +3



- Атом углерода принимает 4 электрона, меняя свою степень окисления с 0 на -4



- Поскольку, число отданных и принятых электронов между атомами должно совпадать, следует сбалансировать уравнение, подобрав множители, для этого кол-во отданных алюминием электронов, записывают в схему реакции углерода, а кол-во электронов, принятых углеродом - в схему реакции алюминия:



- В итоге, алюминий отдает $4 \cdot 3 = 12$ электронов;
- углерод принимает $3 \cdot 4 = 12$ электронов

- Осталось определить стехиометрические коэффициенты, которые необходимо проставить перед формулами веществ, чтобы уравнять кол-во их атомов в левой и правой части уравнения;
- Кол-во атомов алюминия, вступающих в реакцию:
 $4 \cdot 1 \text{Al}^0 = 4 \text{Al}^0$
- Кол-во атомов углерода, вступающих в реакцию:
 $3 \cdot 1 \text{C}^0 = 3 \text{C}^0$
- Окончательный вид уравнения:
 $4 \text{Al}^0 + 3 \text{C}^0 = \text{Al}_4^{+3} \text{C}_3^{-4}$

Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций

Температура: Температура влияет как на константу равновесия окислительно-восстановительных реакций, так и на их скорость. Как правило, окислительно-восстановительные реакции обладают большим тепловым эффектом, поэтому изменение температуры оказывает значительное влияние на константу равновесия. Многие окислительно-восстановительные реакции идут при комнатной температуре медленно и для их проведения требуется нагревание.

Посторонние ионы: Анионы влияют на реакцию между катионами, катионы - на реакцию между анионами. Иногда посторонние ионы могут являться катализаторами окислительно-восстановительных реакций.

Влияние pH: Ионы H^+ могут, во-первых, сами участвовать в окислительно-восстановительной реакции, во-вторых, окисленная или восстановленная форма может протонироваться, образуя новые окислительно-восстановительные пары.

Образование малорастворимых соединений:

Образование малорастворимых соединений приводит к уменьшению концентрации окисленной или восстановленной формы и, следовательно, к изменению величины электродного потенциала.

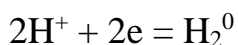
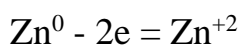
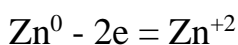
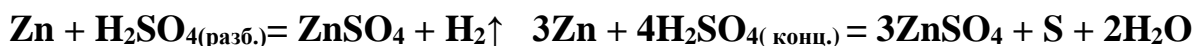
Комплексообразование:

Окисленная или восстановленная форма либо они обе вместе могут связываться в комплексные соединения с ионами, присутствующими в растворе. Это приводит к изменению величины электродного потенциала.

Характер протекания ОВ реакции зависит от химической природы взаимодействующих веществ и от условий проведения реакции:

концентрации реагентов, температуры, наличия катализатора, характера среды. Рассмотрим примеры:

Влияние концентрации реагента:

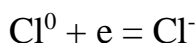
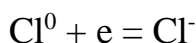
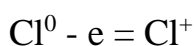
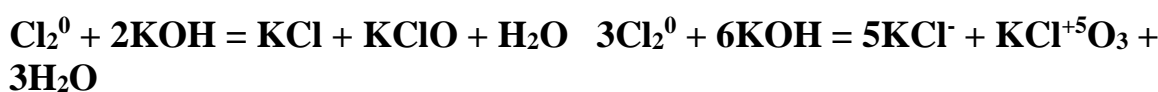


Разбавленная серная кислота является окислителем за счет катиона H^+ , а концентрированная – за счет атома серы S^{+6} .

Влияние температуры:

- на холоду-

при нагревании

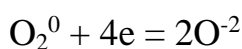
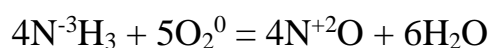
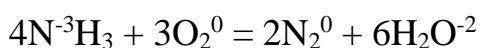


При нагревании окисление хлора происходит более глубоко (до степени окисления +5), по сравнению с реакцией, протекающей на холоду (до степени окисления +1).

Влияние катализатора:

- без катализатора:

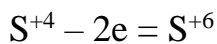
- с катализатором:



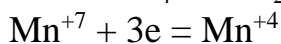
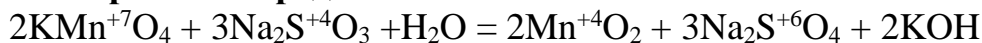
Катализатор способствует более глубокому окислению азота в аммиаке.

Влияние характера среды:

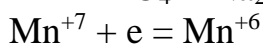
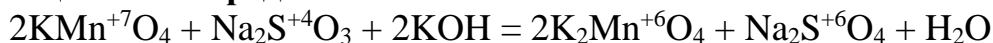
- кислая среда:



- нейтральная среда:



- щелочная среда:



Как видно из приведенных реакций, один и тот же окислитель KMnO_4 принимает наибольшее число электронов в кислой среде, где он проявляет наиболее сильные окислительные свойства по сравнению с нейтральной и щелочной средой.

Поэтому, прежде чем написать уравнение реакции, протекающей в смеси заданных веществ, нужно ответить на следующие вопросы:

Возможна ли в принципе ОВР между данными веществами? Если да, то установить продукты реакции.