

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Лекція 1. Окисно-відновні реакції (6 години)

План лекції

1. Ступені окиснення. Поняття окисника і відновника.
2. Типи окисно-відновних реакцій. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

Ступені окиснення

Окисно-відновними називають реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів у зв'язку з переходом електронів. **Ступінь окиснення** – це умовний заряд, який би виник на атомі в складі хімічної сполуки, якщо припустити, що електронні пари, якими він сполучений з іншими атомами, зміщені до більш електронегативних атомів.

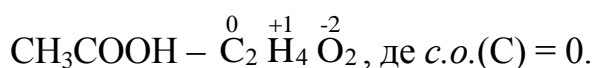
Ступені окиснення (*с.о.*) можуть мати негативні, позитивні, нульові, цілочисельні й навіть дробові значення, які, як правило, ставлять над символом елементу зверху, наприклад: $\overset{+1}{\text{K}}_2 \overset{+6}{\text{Cr}}_2 \overset{-2}{\text{O}}_7$, $\overset{0}{\text{Cl}}_2$, $\overset{+1}{\text{K}} \overset{-0,5}{\text{O}}_2$, $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{-1}{\text{O}}_2$, $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{+6}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}}_4$.

Негативні значення ступеня окиснення виявляють атоми тих елементів, які або приєднують електрони від інших атомів, або в бік яких за рахунок їх високої електронегативності зміщено одну чи кілька спільних пар електронів хімічного зв'язку. Негативні ступені окиснення мають неметали, починаючи з IVA групи, Гідроген у гідридах металів (NaH , CaH_2), де $\text{с.о.}(\text{H}) = -1$. Можливі негативні значення *с.о.* (-4 , -3 , -2 , -1) реалізуються, наприклад, у таких сполуках: CH_4 , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , H_2S , H_2Se , Na_2S , HF , HCl , HBr , HI тощо. Значення негативного *с.о.* елементів груп від IVA до VIIA можна визначити за формулою: $\text{с.о.}(R) = N_{\text{гр}} - 8$, де $N_{\text{гр}}$ – номер групи елементу, R – символ елементу.

Позитивні ступені окиснення атоми елементів мають тоді, коли віддають свої електрони іншим атомам; або коли спільні електронні пари хімічного зв'язку зміщені від них у бік більш електронегативних атомів. Такі ступені окиснення мають метали, атоми Гідрогену в більшості сполук з неметалами (NH_3 , H_2O), де $\text{с.о.}(\text{H}) = +1$, Оксиген у сполуках з Флуором (O_2F_2 , OF_2), де

$c.o.(O) = +1, +2$. Можливі значення $c.o.$: (+1, +2, +3, +4, +5, +6, +7) реалізуються в сполуках, утворених металами та неметалами. Метали проявляють тільки позитивну ступінь окиснення, неметали (за винятком Флуору) як негативні, так і позитивні.

Нульові значення ступенів окиснення виявляють атоми елементів у молекулах простих речовин $H-H$, $N\equiv N$, $Cl-Cl$, $O=O$ тощо, зокрема, і в кристалах металів та неметалів. У цих речовинах електронні пари хімічних зв'язків між атомами металів чи електрони „електронного газу” в кристалічних ґратках однаковою мірою належать всім сполученим атомам, внаслідок чого умовний заряд дорівнює нулю. Нульові значення $c.o.$ притаманні елементам і в більш складних сполуках, наприклад, органічних:



Розрахунок ступеня окиснення атома елементу в сполуках ґрунтується на тому, що алгебрична сума зарядів усіх елементів у сполуці (тобто сума добутків значень $c.o.$ елементів на індекс кожного з них), завжди дорівнює нулю, а в складному іоні – заряду іона. Наприклад, ступінь окиснення елементу ($c.o.$) в деяких структурах:

1. $c.o.(P)$ у фосфатній кислоті H_3PO_4 : $(+1) \cdot 3 + c.o.(P) + (-2) \cdot 4 = 0$, звідси $c.o.(P) = +5$.

2. $c.o.(Cr)$ у дихромат-аніоні $(Cr_2O_7)^{2-}$: $2 \cdot c.o.(Cr) + (-2) \cdot 7 = -2$, звідси $c.o.(Cr) = (14 - 2)/2 = +6$.

3. $c.o.(N)$ у амоніаку NH_3 та в іоні амонію (NH_4^+) : $c.o.(N) + (+1) \cdot 3 = 0$, звідси $c.o.(N) = -3$ або $c.o.(N) + (+1) \cdot 4 = +1$, $c.o.(N) = -3$.

Вищий ступінь окиснення – це найбільше позитивне його значення, яке, як правило, відповідає номеру групи періодичної системи, тобто кількості електронів валентного рівня, і є важливою кількісною характеристикою цього елементу в його сполуках. Вищий ступінь окиснення в сполуках забезпечується за умови такого найбільш збудженого стану атома, коли всі електрони валентного рівня будуть неспареними, здатними утворювати певну кількість хімічних зв'язків. Якщо відповідний збуджений стан атома є неможливим, вищий ступінь окиснення буде меншим за номер групи. Наприклад, вищий ступінь окиснення Флуору дорівнює 0, а вищий ступінь окиснення Феруму становить +6.

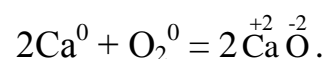
Нижчий негативний ступінь окиснення виявляють неметали у своїх сполуках з менш електронегативними елементами (найчастіше це метали й Гідроген) за рахунок тієї мінімальної кількості електронів, яку вони мають на валентному рівні атомів за нормальних умов.

Проміжні ступені окиснення мають атоми елементів у сполуках за рахунок певної кількості неспарених електронів (між мінімальною й максимальною кількістю) на валентних рівнях у проміжних збуджених станах.

Серед очевидних закономірностей зміни ступенів окиснення елементів (у періодах зліва направо), таких як поступове зростання 1) позитивних значень від +1 до +8; 2) негативних значень від -4 до -1 (серед неметалів); треба відзначити ще одну, менш очевидну – сума абсолютних значень нижчого негативного і вищого позитивного ступенів окиснення елементів однієї групи дорівнює восьми.

Ступінь окиснення не можна ототожнювати з валентністю елемента, навіть якщо їхні абсолютні значення співпадають. **Валентність** визначають за кількістю хімічних зв'язків, якими даний атом сполучений з іншими атомами. Вона не враховує електронегативності атомів, зв'язаних з даним атомом, і не має знаків (+ або -).

Окисно-відновні реакції можна розглядати як реакції, в яких відбувається конкуренція за електрони, наприклад,

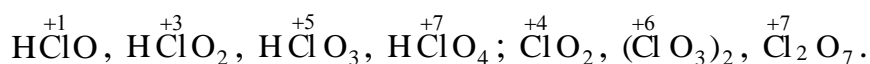


Умовно прийнято вважати, що *під час окиснення відновник віддає електрони* й збільшує свій ступінь окиснення, а *під час відновлення окисник приєднує електрони* й зменшує свій ступінь окиснення. Окисно-відновні реакції – це єдність двох протилежних процесів – окиснення й відновлення. Ці реакції називають також редокс-реакціями.

Поняття окисника і відновника

Поняття окисника і відновника є відносними й характеризують речовини лише в конкретній хімічній системі й за конкретних умов. Речовина, яка в одній реакції є окисником, в іншій – виступає в ролі відновника і навпаки. Природно, що речовини, які містять елементи з нижчим і вищим ступенями окиснення,

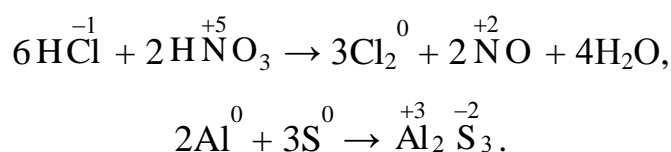
можуть бути відповідно лише відновниками ($\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3, \text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$ тощо) або тільки окисниками ($\text{H}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3, \text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$ тощо). До відновників належать вільні метали, оскільки вони здатні лише віддавати електрони. Чим активніший метал, тим активнішим відновником він є. Серед сполук металів відновниками є ті, в яких той або інший метал виявляє нижчий для сполук ступінь окиснення. Так, відновниками можуть бути $\overset{+2}{\text{Fe}}\text{SO}_4, \overset{+2}{\text{Sn}}\text{Cl}_2, \overset{+1}{\text{Cu}}\text{Cl}$ тощо. Відновні властивості виявляють також галогеноводні та галогеніди, в яких ступінь окиснення галогенів дорівнює -1 . До окисників належать кисень, вільні галогени, сірка, оскільки елементи, з яких вони складаються, мають велику електронегативність. Окисниками є також різні сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення, наприклад,



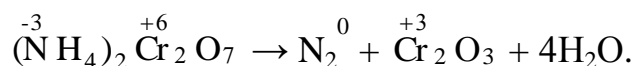
До активних окисників належать також нітратна кислота, концентрована сульфатна кислота, солі металів з вищими ступенями окиснення металів ($\text{K}\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4, \text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7$ тощо), пероксиди ($\text{Na}_2\text{O}_2, \text{KO}_2$), оксиди металів з вищими ступенями окиснення ($\overset{+4}{\text{Pb}}\text{O}_2, \overset{+7}{\text{Mn}}_2\text{O}_7, \overset{+6}{\text{Cr}}\text{O}_3$ тощо). Речовини, що містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення можуть бути як окисниками (при взаємодії з активнішим, ніж вони, відновником), так і відновниками (при взаємодії з активнішим, ніж вони, окисником).

Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярні (або міжатомні), внутрішньомолекулярні (або внутрішньокристалічні) та реакції самоокиснення-самовідновлення, які поділяють на реакції диспропорціювання (або дисмутації) і конпропорціювання (або конмутації). У міжмолекулярних і міжатомних реакціях окисником і відновником є елементи різних речовин, наприклад,



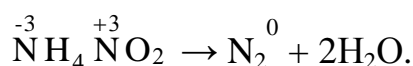
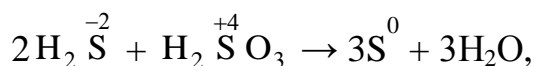
У внутрішньомолекулярних (внутрішньокристалічних) реакціях окисником і відновником є елементи однієї сполуки, наприклад,



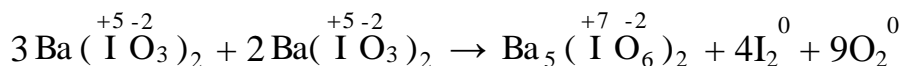
У реакціях самоокиснення-самовідновлення один і той самий елемент є й окисником і відновником. Причому при диспропорціюванні елемент з проміжним ступенем окиснення одночасно змінює його на вищий і нижчий, наприклад,



а при конпропорціюванні різні ступені окиснення того самого елемента набувають проміжного значення, наприклад,



Окисно-відновну реакцію термічного розкладу барій йодату



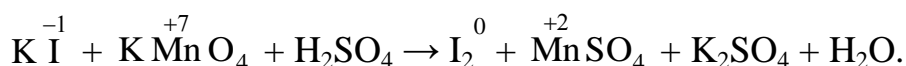
можна віднести одночасно до трьох типів: міжмолекулярного, внутрішньомолекулярного та диспропорціювання.

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

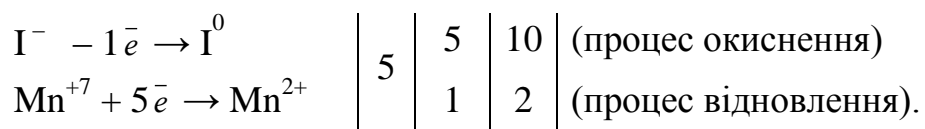
При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій або редокс-реакцій можна використовувати різні методи, проте всі вони базуються на такій умові: *загальна кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати загальній кількості електронів, які приєднує окисник.*

Найбільш поширеними є два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: метод електронного балансу та іонно-електронний метод, або метод напівреакцій.

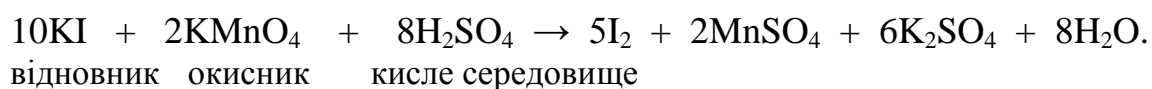
Метод електронного балансу базується на законах збереження атомів і кількості електронів. При складанні рівнянь редокс-реакцій дотримуються такої послідовності дій: насамперед записують схему реакції (на першому місці – відновник, на другому – окисник) і позначають над символами атомів ступені окиснення, які змінюються в процесі реакції, наприклад,



Встановлюємо, що ступінь окиснення Мангану змінився від +7 до +2, а Йоду від -1 до 0, тобто Манган відновився (калій перманганат – окисник), Йод – окислився (калій йодид – відновник).



Якщо кількості втрачених і набутих електронів не є однаковими, то їх зрівнюють, вводячи додаткові множники. Додаткові множники (подвоєні в даному випадку, щоб бути парними) підібрані за правилом знаходження найменшого спільного кратного й є стехіометричними коефіцієнтами перед відновником і окисником. Разом з тим проставляють коефіцієнти при окисненій формі відновника та відновленій формі окисника. І, нарешті, визначають коефіцієнти, що повинні стояти біля формул сполук елементів, які не змінюють свої ступені окиснення. Причому, спочатку урівнюють метали, далі кислотні залишки, потім гідроген-іони, а баланс Оксигену використовують для перевірки знайдених коефіцієнтів. Отже, рівняння матиме такий вигляд:



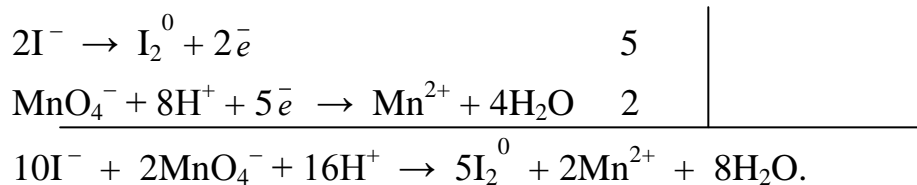
Метод електронного балансу застосовують для реакцій, що відбуваються між газами та твердими тілами, а для реакцій у розчинах віддають перевагу іонно-електронному методу, тобто методу напівреакцій.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій за допомогою іонно-електронного методу окиснення й відновлення розглядають як самостійні процеси. Наприклад, для наведеної вище реакції визначають не ступені окиснення відповідних атомів, а заряди іонів, що беруть участь в окисненні та відновленні.

При складанні рівнянь напівреакцій дотримуються такого порядку:

1) якщо вихідна речовина містить більше атомів Оксигену, ніж продукт реакції, то в ліву частину напівреакції додають стільки іонів Гідрогену, скільки треба для зв'язування Оксигену, а в праву частину напівреакції додають відповідну кількість молекул води;

2) кількість електронів в кожній напівреакції має дорівнювати сумарній зміні зарядів іонів. Для цього рівняння кожної напівреакції множать на такий множник, щоб зрівняти кількість втрачених і приєднаних електронів;
 3) після цього рівняння обох напівреакцій підсумовують й одержують збалансоване іонне рівняння повної реакції



Розглянутий метод теж базується на законах збереження атомів і зарядів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровін Н.В. Общая химия.–М.: Высшая школа. 1998. – 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. – [30-е изд., исправл.] – М.: Интеграл-Пресс. 2009. – 752с.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – Санкт-Петербург. Химия. 1997. – 597 с.
4. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця, 2002 . – 525с.
5. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. – 350с.
6. Телегус В.С., Бодак О.І., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. Львів: Світ, 2000. – 423с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Д. Неорганическая химия. М.: Химия, 1981 – 632 с.

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Лекція 1. Напря́м перебі́гу окисно-відновних реакцій (2 години)

План лекції

Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій.

Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій

На процес окиснення-відновлення значною мірою впливають концентрації окисника й відновника. Зі збільшенням концентрації окисника або зменшенням концентрації відновника окисна здатність окисника зростає.

Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу залежать також від реакції середовища. Наприклад, у кислому середовищі перманганат-іон MnO_4^- відновлюється до іона Mn^{2+} (малинове забарвлення розчину зникає), у нейтральному та слабколужному – до MnO_2 (з'являється осад коричневого кольору), а у лужному – до MnO_4^{2-} (темно-зелене забарвлення). Схематично ці зміни можна подати так:

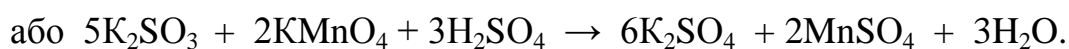
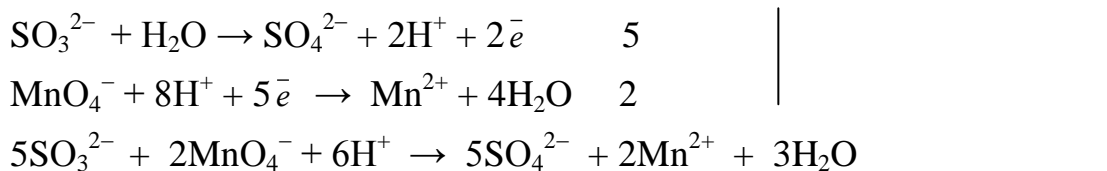
Окислена форма	Відновлена форма	
MnO_4^-	H^+	Mn^{2+} безбарвний розчин
	H_2O	MnO_2 бурий осад
	OH^-	MnO_4^{2-} розчин зеленого кольору

Для створення кислого середовища звичайно використовують розведену сульфатну кислоту. Нітратну та хлоридну кислоти використовують рідко, оскільки перша з них є окисником, а друга – відновником. Для створення сильнолужного середовища застосовують розчини калій гідроксиду й натрій гідроксиду, а для слабколужного – розчин соди.

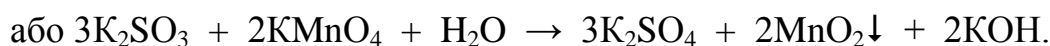
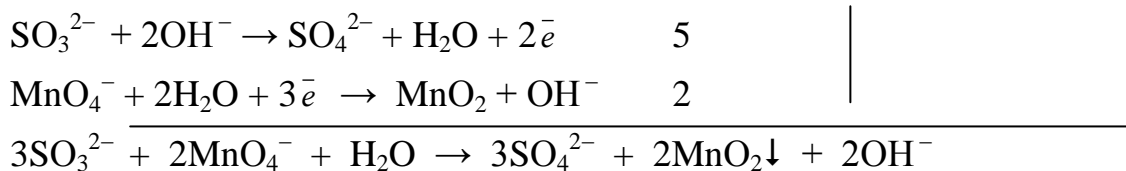
Розглянемо конкретний приклад – реакцію окиснення сульфїт-іону SO_3^{2-} до сульфат-іону SO_4^{2-} калій перманганатом у різних середовищах.

Складемо рівняння відповідних реакцій методом напівреакцій.

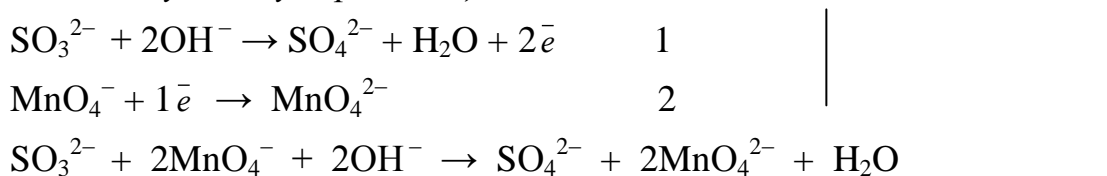
У кислому середовищі:



У нейтральному або слабколужному середовищі:

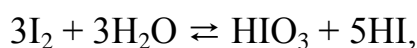


У сильнолужному середовищі:



Якщо в результаті реакції кількість атомів Оксигену, зв'язаних з атомом елементу–відновника зростає, то процес легше відбувається в лужному середовищі, оскільки джерелом атомів Оксигену є іони OH^- . І навпаки, в кислому середовищі ліпше відбуваються реакції, характерні для атома елементу–окисника, внаслідок яких кількість атомів Оксигену зменшується. Кисле середовище сприяє процесам, в яких іонів H^+ на відновлення витрачається більше, ніж іонів OH^- на окиснення. В протилежних випадках доцільно створювати лужне середовище. Якщо кількість іонів H^+ і OH^- , що беруть участь у реакції, однакова, то реакцію можна проводити в нейтральному середовищі.

Інколи вплив середовища є настільки значним, що зумовлює зміну напрямку процесу. Так, реакція, що описується рівнянням

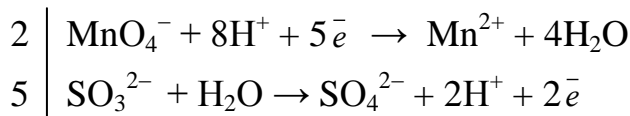


в лужному середовищі йде вправо, а в кислому – вліво.

У стехіометричних розрахунках для окисно-відновних процесів користуються мольними масами еквівалентів окисника й відновника.

Мольна маса еквівалентів речовини в реакціях окиснення-відновлення дорівнює мольній масі цієї речовини, поділеній на кількість електронів, які приєднує окисник або віддає відновник.

Наприклад, мольна маса еквівалентів калій перманганату в реакції

$$5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$


дорівнює $M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,6}{5} = 31,6 \text{ г/моль},$

а мольна маса еквівалентів натрій сульфїту

$$M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} = \frac{103}{2} = 51,5 \text{ г/моль}.$$

Сучасне життя неможливо уявити без таких металів і сплавів, як чавун, сталь, алюміній, титан, золото, срібло та інші. Сьогодні метали – це основа основ технічного прогресу. В природі більшість металів знаходиться в окисленому стані у вигляді руд, до складу яких входить суміш різних оксидів, а також у вигляді карбонатних, сульфідних та інших сполук. Тому дуже актуальними є процеси, пов'язані з відновленням та окисненням, які використовують для здобування металів та сплавів.

Наприклад, залізо здобувають відновленням його з руди. Це головна складова в технологічному комплексі, що називається виробництвом чавуну. Сталеплавильний процес – це окисний процес. Сталь здобувають внаслідок окиснення й видалення більшої частини домішок чавуну – Карбону, Силіцію, Мангану, Фосфору.

Таким чином, металургійні процеси розподіляють на відновні (виробництво чавуну і феросплавів) і окисні (виробництво сталі).

ЛІТЕРАТУРА

2. Коровін Н.В. Общая химия.–М.: Высшая школа. 1998. – 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. – [30-е изд., исправл.] – М.: Интеграл-Пресс. 2009. – 752с.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – Санкт-Петербург. Химия. 1997. – 597 с.
4. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця, 2002 . – 525с.

5. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. – 350с.
6. Телегус В.С., Бодак О.І., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. Львів: Світ, 2000. – 423с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Д. Неорганическая химия. М.: Химия, 1981 – 632 с.