

Лекція 2.7

Окислювально-відновні реакції

План

1. Визначення ступеня окиснення.
2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.
3. Вправи

1. Визначення ступеня окиснення

Окисно-відновними називають реакції, що супроводжуються переходом електронів від одних атомів до інших. Про перехід електронів судять за змінами ступенів окиснення атомів. Якщо ступінь окиснення атома змінився, то змінилось і його електронне оточення. Існують два способи визначення ступенів окиснення атомів: перший - за брутто-формулою, другий - за структурною формулою.

При визначенні ступенів окиснення атомів першим способом використовують правило: сума ступенів окиснення всіх атомів, що утворюють частинку, дорівнює заряду частинки. Для молекули така сума дорівнює нулю, а для іона - його заряду.

В якості ілюстрації визначимо першим способом ступеня окиснення атомів у тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Серед елементів, що утворюють частку, найбільш електронегативний є кисень - він і буде приймати електрони. Оскільки кисень знаходиться в головній підгрупі VI групи, то для завершення електронного шару йому не вистачає двох електронів. Отже, атом кисню прийме два електрони і отримає ступінь окиснення -2. Самий електропозитивний атом - натрій, у якого на зовнішньому електронному рівні всього один електрон (його натрій і віддасть). Ці міркування з урахуванням формули тіосульфату натрію дозволяють скласти рівняння:

$$2 \cdot (+1) + 2x + 3 \cdot (-2) = 0,$$

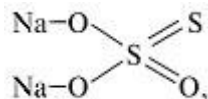
рішення якого дасть значення ступеня окиснення атома сірки (+2).

Можна визначити ступеня окиснення атомів у складних іонах. В якості прикладу розглянемо аніон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. У ньому найбільш електронегативний атом кисню приймає два електрони і володіє ступенем окиснення -2. Ступінь окиснення атома хрому визначається з рівняння:

$$2x + 7 \cdot (-2) = -2$$

і дорівнює +6.

Другий спосіб знаходження ступенів окиснення атомів - за структурною формулою - ґрунтується на визначенні: ступінь окиснення - це умовний цілочисельний заряд, який був би на атомі, якби всі його полярні ковалентні зв'язки стали іонними. Зобразивши структурну формулу тіосульфату натрію



визначимо ступені окиснення його атомів.

Атоми натрію, з'єднані одинарними зв'язками з більш електронегативними атомами кисню, звісно, віддадуть їм свої зовнішні електрони, знайшовши кожен ступінь окиснення +1. Атоми кисню, що мають по два зв'язки з більш електропозитивними атомами, умовно приймуть по два електрони і будуть володіти ступенем окиснення -2. З структурної формули видно, що в сполуці знаходяться два атоми сірки в різному оточенні. Один з атомів S з'єднаний тільки подвійним зв'язком з іншим атомом S, і його ступінь окиснення дорівнює нулю. Другий атом сірки має чотири зв'язку з трьома більш електронегативними атомами кисню і, отже, має ступінь окиснення +4.

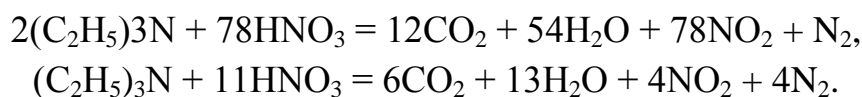
Середня ступінь окиснення атомів сірки, як і при визначенні її першим способом, дорівнює +2 $((+4 + 0) / 2)$.

Атом кисню не завжди має ступінь окиснення -2. Наприклад, в його сполуці з атомами фтору він має позитивної ступенем окиснення $(\text{F}_2\text{O}^{+2})$. У пероксиду ступінь окиснення кожного атома кисню дорівнює $-1(\text{Na}_2\text{O}_2^{-1})$, в надпероксидах – лише $-1/2(\text{NaO}_2^{-1/2})$, а в озонидах – навіть $-1/3(\text{NaO}_3^{-1/3})$. Також у атома сірки ступінь окиснення може дорівнювати -1, наприклад в дисульфідах $(\text{K}_2\text{S}_2^{-1})$. У деяких оксидах, наприклад Fe_3O_4 і Pb_3O_4 , ступені окиснення атомів визначають, виходячи з того, що ці оксиди змішані: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ і $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$ відповідно.

5.2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

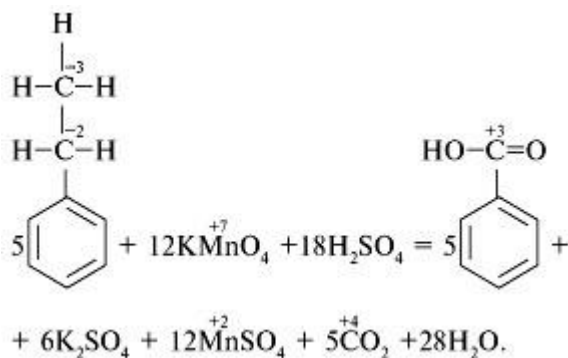
Підбір коефіцієнтів в рівняннях окисно-відновних реакцій здійснюють, складаючи електронний баланс. Метод підбору, що зводиться до підрахунку кількостей атомів в правій і лівій частинах рівняння, не завжди гарантує правильне визначення коефіцієнтів. Так, у трьох наведених нижче рівняннях окиснення триетиламіну азотною кислотою містяться рівні кількості атомів вуглецю, водню, кисню та азоту в лівій і правій частинах, але реалізується тільки одне з них:





Теорія окисно-відновного процесу передбачає передачу електронів від атомів відновника атомам окисника. Відповідно до закону збереження матерії сумарна кількість електронів, відданих відновником, дорівнює сумарній кількості електронів, прийнятих окисником. Цією простою ідеєю керуються при складанні рівнянь окисно-відновних реакцій. Завдання полягає в підборі коефіцієнтів пропорційності, при яких досягається електронний баланс.

Розберемо приклад окиснення молекули етилбензолу калій перманганатом в кислому середовищі при нагріванні. Запишемо рівняння реакції і вкажемо ступені окиснення тих атомів, які змінили її, причому їх ступені окиснення в молекулах етилбензолу і бензойної кислоти визначимо, користуючись відповідними структурними формулами:



Атом вуглецю, безпосередньо пов'язаний з бензольним кільцем, змінить ступінь окиснення від -2 до +3 (віддасть 5 електронів). Атом вуглецю метильної групи поміняє ступінь окиснення від -3 до +4 в двоокису вуглецю (віддасть 7 електронів). У сумі молекула етилбензолу віддасть 12 електронів. Атом марганцю змінить ступінь окиснення від +7 до +2 (прийме 5 електронів). У такому випадку маємо рівняння:

$$12x = 5y,$$

мінімальні позитивні цілочисельні рішення якого рівні $x = 5$, $y = 12$.

Підбір коефіцієнтів в рівняннях реакцією диспропорціонування методом електронного балансу необхідно здійснювати по правій їх частини. Як приклад розберемо диспропорціонування бертолетової солі (без каталізатора):



Із змін ступенів окиснення атомів у ході реакції витікає, що Cl^{-1} прийняв 6 електронів, а Cl^{+7} нібито віддав 2 електрони.

тоді

$$v(\text{KCl}) = 3v(\text{KClO}_4).$$

Отже, необхідно перед перхлоратом калію KClO_4 поставити коефіцієнт 3:



3. Вправи

1. Визначте ступені окиснення атомів в наступних сполуках: BaO_2 , CsO_2 , RbO_3 , F_2O_2 , LiH , F_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, толуол, бензальдегід, оцтова кислота.

2. Підберіть коефіцієнти в наступних рівняннях хімічних реакцій:

