**Окислительно-восстановительная двойственность.**

Существуют вещества, которые в одних реакциях проявляют свойства окислителя, в других – восстановителя. Окислительно-восстановительная двойственность характерна для а) атомов и молекул неметаллов IVA-VIIA подгрупп, а также бора и водорода; б) атомов элементов с переменной валентностью (S, Cl,Br); в) пероксидные соединения (Н2О2, ВаО2 и др.).

*S2- - восстановитель* →**So ↔ S4+ ←***S6+ - окислитель*

**окислитель-восстановитель**

(окислительно-восстановительная двойственность)

So и S4+обладают окислительно-восстановительной двойственностью, например, в реакциях: 2SO2 + O2 = 2SO3 SO2 +2H2S = 3S +2Н2О

В-ль Ок-ль

-1 + е 0 – е +1 - 2е +3 -2е +5 -2е +7

Cl ← Cl → Cl → Cl → Cl → Cl

НClO – хлорноватистая (гипохлориты)

HClO2– хлористая (хлориты)

HClO3 – хлорноватая (хлораты)

HClO4– хлорная (перхлораты)

-1-е 0-е +1

Н ← Н → Н

Кроме серы к пункту «б» относятся соединения марганца. Все формы его соединений со степенями окисления +2, +3, +4, +6 в зависимости от условий могут проявлять окислительные или восстановительные свойства.

MnO2 + 4HCl = MnCl2 + Cl2 + 2H2O окислитель Mn4+ + 2e = Mn2+

вос-ль 2Cl- - 2e = Cl2

MnO2 + KNO3 + K2CO3 = K2MnO4 + KNO2 + CO2

вос-ль Mn4+ - 2e = Mn6+

ок-ль N5+ +2e = N3+

Пероксидные соединения имеют двойственный характер поведения в окислительно-восстановительных процессах, что обусловлено природой связи в атомах и молекулах. Атомы кислорода связаны единичной неполяной ковалентной связью. Так как общая электронная пара расположена симметрично относительно обоих ядер, то данная связь не участвует в изменении степени окисления атомов кислорода. Зато полярная коволентная связь с водородом обеспечивает степень окисления -1 каждому атому кислорода. С одной стороны – молекула Н2О2 может распадаться с разрывом кислородной связи и образовывать новые связи кислорода с другими атомами. В результате уменьшается степень окисления кислорода до -2 (окислитель - О22- + 2е = 2О2-). С другой стороны в пероксиде водорода разрываются связи О-Н, в результате образуется молекула О2, и степень окисления кислорода повышается до нуля ( вос-ль - О22- - 2е = О2).

Ge + 2H2O2 + 2NaOH = Na2GeO3 + 3H2O

2AgNO3 + 2H2O2 + 2NH4OH = O2 + 2Ag +2NH4NO3 + 2H2O.

***Влияние температуры на ОВР.***

Температура влияет на глубины протекания реакции. При низкой и высокой температуре могут получиться разные продукты реакции:

Cl2 + 2NаОН = NaCl + NaClO (гипохлорит) + Н2О (на холоду)

3Cl2 + 6NаОН = 5NaCl + NaClO3(хлорат) + 3Н2О (при повышении температуры).

Составление уравнений овр.

Существуют два метода: метод электронного баланса и ионно-электронного баланса. В обоих случаях составляются полуреакции окисления-восстановления. В последнем случае в полуреакциях принимают участие ионы, включающие окислитель и восстановитель, а также катионы водорода или гидроксид ионы и молекулы воды. Оба метода используются при подборе коэффициентов в ОВР.

Методика расстановки коэффициентов.

1. Записав вещества, находим окислитель и(или) восстановитель. Определяем их степень окисления.
2. Записав реакции окисления-восстановления, представляем,как могут измениться степени окисления.
3. При написании полуреакций в ионном виде, определяем участвует ли в реакции среда (кислая, щелочная или нейтральная: Н+ ↔ Н2О или ОН- ↔ Н2О). Уравниваем полуреакции с участием среды, расставляя коэффициенты. В кислых средах воду добавляем туда, где меньше кислорода, а в нейтральной и щелочной, туда, где больше.
4. Уравниваем число отданных и принятых электронов, находя предварительно наименьшее общее кратное.
5. Суммируем полуреакции окисления-восстановления (электроны в полуреакциях должны сократиться).
6. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение.

***Влияние среды на протекание ОВР.***

Иногда ход ОВР зависит от среды. В некоторых случаях среда даже изменяет направление процесса. Например, реакция в кислой среде протекает слева направо, а в щелочной - справа налево.

H2SeO4 + 2HCl ↔ H2SeO3 + Cl2 + H2O (в кислой →)

Другим примером подобного рода служит усиление восстановительных свойств некоторых неметаллов, например бора и кремния щелочной среде. Их взаимодействие с водой ускоряется в растворах щелочей. Поэтому растворы гидроксидов калия и натрия используются как сильнодействующие травители для кремния и германия в полупроводниковой технике.

Si + 2KOH + H2O = K2SiO3 + 2H2

Si + 6OH-– 4e - = SiO32- + 3H2O 1

2H2O + 2e = H2 + 2OH= SiO32- 2

Si + 2OH- + H2O= 2H2 + SiO32-

Окислителем в этой реакции являются катионы водорода, входящие в состав воды.

Характерным примером влияния среды - реакция взаимодействие перманганата калия (окислитель) с сульфитом калия или натрия (восстановитель). Для создания кислой среды используют разбавленную серную кислоту, т.к. азотная кислота любой концентрации проявляет окислительные свойства (ион NO3-), а соляная – свойства восстановителя (ион Cl-). В данном случае серная кислота не изменяет степени окисления и служит только для создания среды. Вода и небольшие количества щелочей тоже изменяют характер среды, не участвуя в окислительно-восстановительном процессе.