

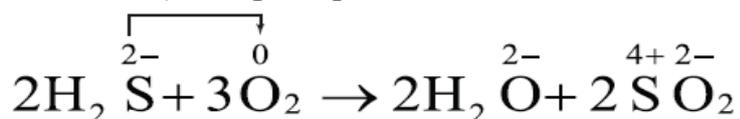
Методические указания

Подготовлены профессором Литвиновой Т.Н.

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции»

В природе, в живых организмах, химической промышленности имеют огромное значение окислительно-восстановительные или редокс-реакции (от *reduction* — восстановление и *oxidation* — окисление).

В неорганической химии ОВР формально могут рассматриваться как перемещение электронов от атома одного реагента (восстановителя) к атому другого (окислителя), например:



Важнейшим признаком ОВР является изменение степени окисления атомов элементов.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ и реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

Степень окисления (СО) – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что все связи между атомами ионные.

СО – это формальное понятие. Степень окисления по абсолютной величине может совпадать, а может и не совпадать со значением валентности. Например, в аммиаке NH_3 степень окисления азота -3 и валентность азота равна III, в азотной кислоте HNO_3 степень окисления азота $+5$, а валентность азота равна IV.

Правила вычисления степени окисления атомов элементов:

1. Степень окисления атомов в простых веществах всегда равна нулю (H_2° , Cl_2° , Fe°).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
3. Постоянную степень окисления в соединениях имеют: щелочные металлы (+1), металлы II-группы ПСЭ(+2), кроме ртути (+1 и +2), алюминий (+3), фтор (–1).
4. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, но в гидридах металлов (NaH , CaH_2) степень окисления водорода –1.
5. Для кислорода характерна степень окисления –2, однако в соединении со фтором степень окисления кислорода +2, а в пероксидах, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, степень окисления кислорода –1.
6. Для атомов любых элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой находится данный элемент.

Например, в соединении $K_2Cr_2O_7$ степень окисления хрома (x) равна:
 $2 \cdot (+1) + 2 \cdot (x) + 7 \cdot (-2) = 0$, $x = +6$.

В органических соединениях, также как и в неорганических, степени окисления атомов углерода вычисляют на основании предположения, что общая пара электронов, образующая ковалентную связь между двумя атомами, полностью смещена к атому более электроотрицательного элемента. Если ковалентная связь образована между атомами углерода, то общая пара электронов между этими атомами принадлежит им в одинаковой мере и поэтому не учитывается при определении степени окисления каждого из них. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы органического соединения, равна нулю, а в случае иона – заряду иона.

Примеры органических соединений с углеродом в разной степени окисления представлены в таблице.

Таблица.

Степень окисления углерода в органических соединениях

Степени окисления атома углерода	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
Примеры соединений	CH_4	C_2H_6	C_2H_4 CH_3Cl CH_3OH CH_3NH_2	C_2H_2 C_6H_6	CH_2Cl_2 , $H_2C=O$, $RC \equiv CR$	$RCOH$ R_3COH	$CHCl_3$ $HCOOH$ $R_2C=O$	$RCCl_3$ $RCOOH$	CCl_4 CO_2 H_2CO_3

Внимание! В органической химии окисление рассматривают обычно как процесс, при котором в результате перехода электронов от органического соединения к окислителю возрастает число (или кратность) кислородсодержащих связей ($C-O$, $N-O$, $S-O$ и т.п.) либо уменьшается число водородсодержащих связей ($C-H$, $N-H$, $S-H$ и т.п.), например: $RCHO \rightarrow RCOOH$; $R_2CHCHR_2 \rightarrow R_2C=CR_2$.

При восстановлении органических соединений в результате приобретения электронов происходят обратные процессы, например: $R_2CO \rightarrow R_2CH_2$; $RSO_2Cl \rightarrow RSO_2H$.

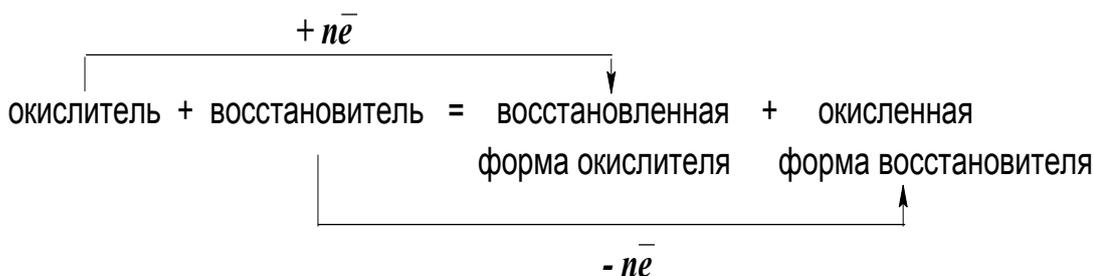
Степени окисления атомов являются условными величинами, однако изменение их значений в ходе реакции однозначно указывает на ее окислительно-восстановительный характер.

Изменение степеней окисления связано с перемещением электронов от одного атома к другому. Одни атомы отдают электроны, а другие их присоединяют.

Процесс отдачи электронов называется **окислением**, при этом степень окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется **восстановлением**, при этом степень окисления элемента понижается.

В ОВР одновременно протекают два процесса: окисление и восстановление, при этом окислитель восстанавливается, а восстановитель – окисляется.



Окислитель – вещество, в состав которого входят атомы, присоединяющие во время химической реакции электроны (окислитель – акцептор электронов).

окислитель + $n\bar{e} \rightleftharpoons$ восстановитель, где n – число электронов.

Восстановитель – вещество, в состав которого входят атомы, отдающие электроны (восстановитель – донор электронов).

восстановитель – $n\bar{e} \rightleftharpoons$ окислитель.

Вещества, содержащие атомы элементов с **максимальной** степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов. Например, KMnO_4 за счет атомов Mn (Mn^{+7}) может быть только окислителем. Соединения, содержащие атомы элементов с **минимальной** степенью окисления, наоборот, могут быть только восстановителями за счет этих атомов. Например, NH_3 за счет азота (N^{-3}), H_2S за счет серы (S^{-2}). Соединения, содержащие атомы элементов с **промежуточной** степенью окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от реагента, с которым взаимодействуют, а также от условий проведения реакций. Например, SO_2 (S^{+4}), NO_2 (N^{+4}).

Наиболее типичными окислителями являются:

- свободные хлор, фтор, кислород и озон;
- некоторые соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления (H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , PbO_2 и др.);
- катион водорода H^+ в растворах большинства кислот.

Наиболее типичными восстановителями являются:

- металлы в свободном состоянии;
- молекулярный (H_2) и атомарный (H) водород, углерод (C), оксид углерода (II);
- некоторые соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления (Na_2S , KI , KBr и др.).

Различают **три типа окислительно-восстановительных реакций**:

1) межмолекулярные, характеризуются тем, что окислителем и восстановителем являются различные вещества. Например:

$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$, магний – восстановитель, а хлороводород за счет ионов водорода – окислитель;

2) внутримолекулярные, характеризуются тем, что окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества, но представляют

собой атомы разных элементов, например, $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$, где в молекуле оксида ртути(II) происходит переход электронов от атома кислорода к атому ртути;

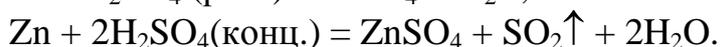
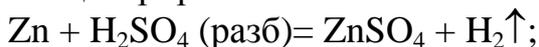
3) диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления), характеризуются тем, что окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, входящие в одну молекулу, например:



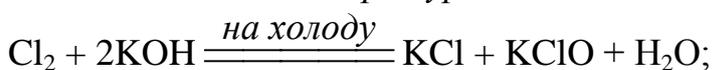
Факторы, влияющие на протекание ОВР:

1. Влияние концентрации реагента

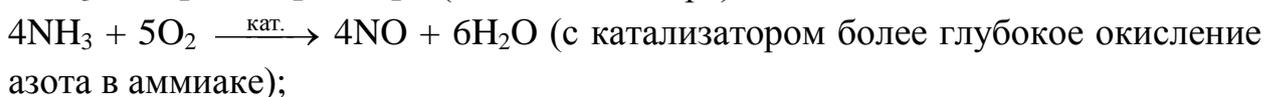
Разбавленная серная кислота – окислитель за счет ионов водорода, концентрированная – за счет атомов серы в степени окисления +6:



2. Влияние температуры

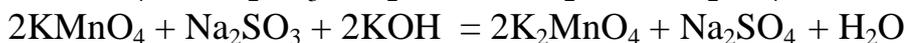
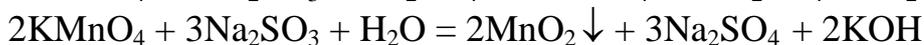
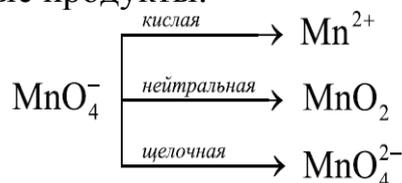


3. Влияние катализатора



4. Влияние характера среды

Калий перманганат (KMnO_4) в ОВР в зависимости от характера среды (pH) восстанавливается в разные продукты:



Из приведенных уравнений реакций видно, что один и тот же окислитель KMnO_4 наиболее глубоко восстанавливается в кислой среде, следовательно, именно в кислой среде он проявляет наиболее сильные окислительные свойства в сравнении с нейтральной и щелочной средой.

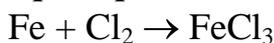
Для составления уравнений ОВР используют два метода: метод электронного баланса (обязательный); б) метод полуреакций (факультатив).

а) Метод электронного баланса

В этом методе сравнивают степени окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции. Коэффициенты подбираются на основе правила электронного баланса: общее число электронов, отданное

восстановителем, равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.

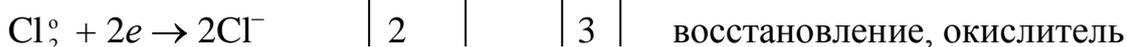
Пример 1:



1. Определим степени окисления железа и хлора в исходных веществах и в

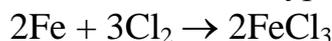


2. Изменение степеней окисления выразим схемами:



Атом железа отдает 3 электрона (восстановитель), молекула хлора присоединяет 2 электрона (окислитель). Всего участвуют 6 электронов, поэтому для железа необходим коэффициент 2, а для хлора 3.

3. Подобранные коэффициенты выставляем в уравнение:



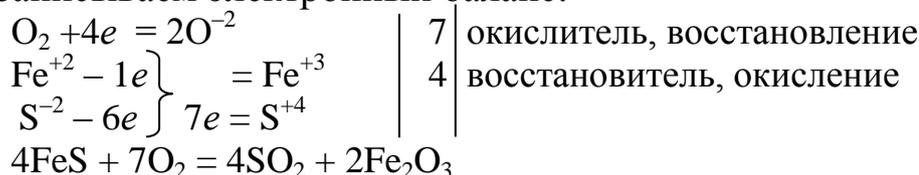
Пример 2:

Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакции: а) $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow$;

б) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

1. В уравнении а) O_2 – окислитель, восстанавливается до O^{-2} , а Fe^{+2} и S^{-2} – восстановители, окисляются до Fe^{+3} и S^{+4} , следовательно, можно записать формулы продуктов реакции: $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$

2. Записываем электронный баланс:



3. Переносим полученные коэффициенты в уравнение реакции:

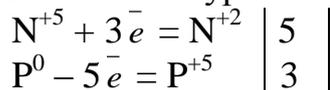


3. В уравнении б) N^{+5} – окислитель, восстанавливается до N^{+2} ,

P – восстановитель, окисляется до P^{+5} . Следовательно, уравнение имеет вид:



5. Записываем уравнения электронного баланса:

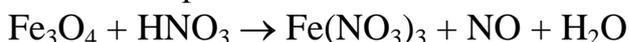


6. Переносим полученные коэффициенты в уравнение реакции:



Пример 3.

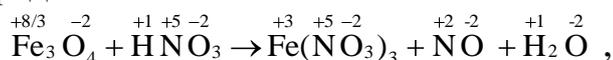
Чему равен коэффициент перед формулой продукта окисления в реакции, схема которой:



Решение:

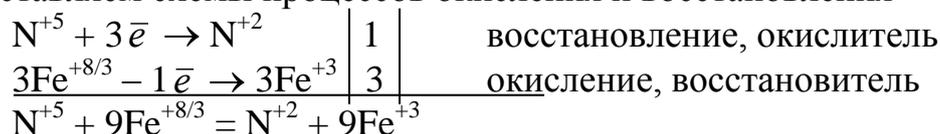
1. Fe_3O_4 – смешанный оксид $\overset{+2}{\text{Fe}}\text{O} \cdot \overset{+3}{\text{Fe}}_2\text{O}_3$, поэтому степень окисления железа равна $+8/3$:

2. Определяем степени окисления атомов всех элементов в схеме реакции:



из которой теперь видно, что продуктом окисления является $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

3. Составляем схемы процессов окисления и восстановления



4. Подставив найденные коэффициенты в схему реакции, получаем уравнение:

$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 28\text{HNO}_3 = 9\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 14\text{H}_2\text{O}$, из которого видно, что коэффициент перед продуктом окисления – 9.

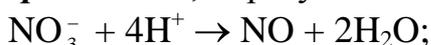
Ответ: 9.

б) Метод полуреакций

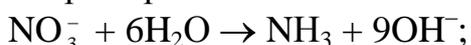
В основе метода лежат следующие правила:

1. ОВР – совокупность двух полуреакций – окисления и восстановления.
2. Окислитель, восстановитель и продукты их превращения записываются в виде частиц (ионов или молекул), реально существующих в водном растворе с учетом характера среды.
3. В процессах окисления и восстановления могут принимать участие молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- , в зависимости от характера среды. При этом надо учитывать:

а) если исходная молекула или ион содержит **больше** атомов кислорода, чем продукт его превращения, то каждый атом кислорода связывается: **в кислой среде** с 2H^+ , образуя молекулу H_2O , например:

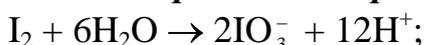


в нейтральной и щелочной средах с молекулой H_2O , образуя 2OH^- , например:

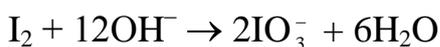


б) если исходная молекула или ион содержит **меньше** атомов кислорода, чем продукт его превращения, то недостаток каждого атома кислорода восполняется:

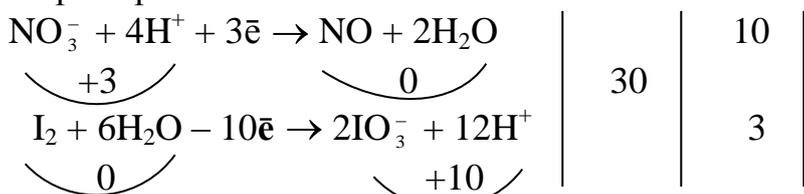
в кислой среде и нейтральной за счет молекулы H_2O с выделением 2H^+ :



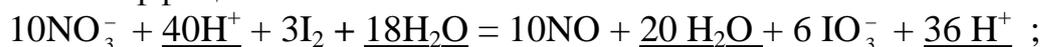
в щелочной среде – за счет 2OH^- с образованием молекулы H_2O :



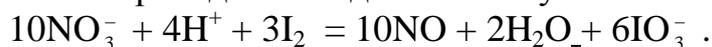
4. Суммарный заряд левой и правой части уравнения полуреакции должен быть одинаков, что достигается путем прибавления или отнятия электронов (e^-), например:



5. Составляется общее ионно-молекулярное уравнение ОВР путем суммирования полученных уравнений полуреакций с учетом найденных для них коэффициентов:



После приведения подобных получаем:

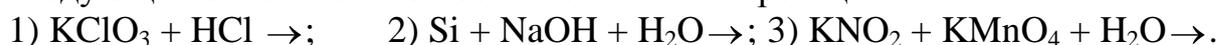


6. Коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения переносятся в полное уравнение реакции.

Необходимо убедиться, что число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой части уравнения реакции.

Пример:

Используя метод электронно-ионного баланса составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

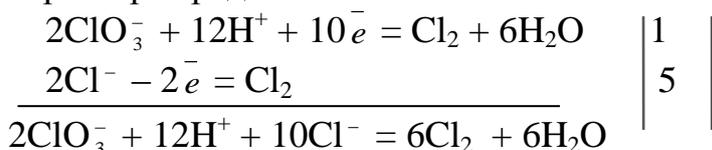


Решение:

1. В уравнении (1) KClO_3 – окислитель, восстанавливается до Cl_2 ;
 Cl^- – восстановитель, окисляется до Cl_2 .

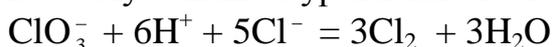
2. Записываем схему реакции: $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Составляем уравнения процессов окисления и восстановления с учетом характера среды:



Внимание! В левой части уравнения процесса окисления взято два хлорид-иона, т.к. продуктом окисления является двухатомная молекула Cl_2 .

Все коэффициенты в полученном молекулярно-ионном уравнении кратны 2, поэтому запишем уравнение в следующем виде:



4. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение реакции:

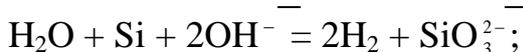
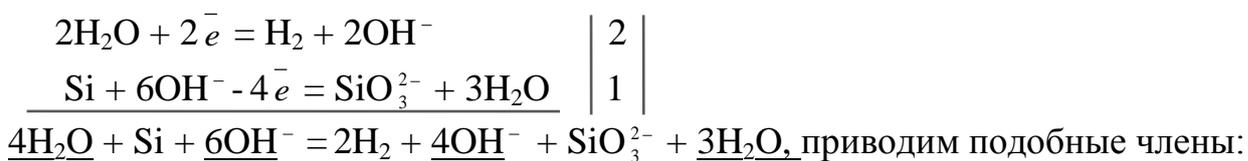


5. В уравнении (2) H_2O – окислитель, восстанавливается до H_2 ;

Si – восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-} :



6. Составляем уравнения процессов окисления и восстановления:



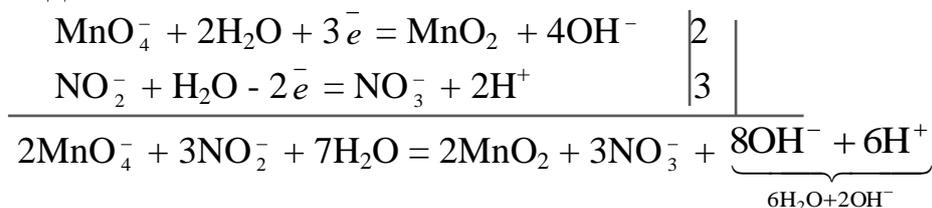
7. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение реакции:



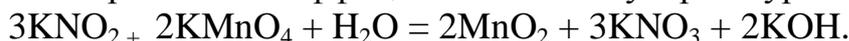
8. В уравнении (3) MnO_4^- – окислитель, восстанавливается в нейтральной среде до MnO_2 ; NO_2^- – восстановитель, окисляется до NO_3^- :

9. Записываем схему реакции: $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3$

10. Составляем уравнения процессов окисления и восстановления, приводим подобные:



11. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение реакции:



Вопросы и задания

1. Разделите вещества H_2SO_4 , NH_3 , HCl , KMnO_4 , FeSO_4 , Na , H_2 , HNO_2 , HClO_4 , H_2O_2 , F_2 на 3 группы: а) вещества, проявляющие только окислительные свойства; б) вещества, проявляющие только восстановительные свойства; в) вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства.

2. Определите степень окисления атомов углерода в следующих соединениях: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , H_2CO_3 , CCl_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HCOH , CH_3COOH , CO_2 .

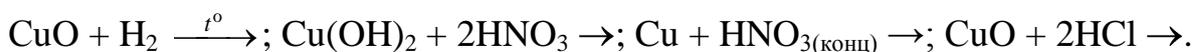
3. Расположите вещества в порядке возрастания их окислительных свойств: K_2MnO_4 , MnO_2 , KMnO_4 , Mn_2O_3 , MnCl_2 , Mn .

4. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут выполнять а) H_2SO_4 и H_2S (за счет атомов серы); б) NH_3 , HNO_2 , HNO_3 (за счет атомов азота)? Ответ поясните.

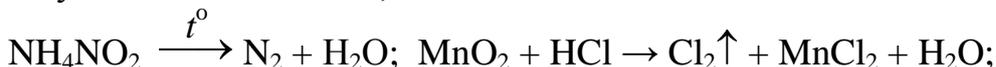
5. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут выполнять следующие ионы: Cl^- , Fe^{2+} , S^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , Cu^{2+} ?

6. Расположите ионы в порядке уменьшения их восстановительных свойств: F^- , At^- , Cl^- , I^- , Br^- .

7. Закончите уравнения реакций и укажите, какие из них являются ОВР:



8. Определите типы ОВР, расставьте степени окисления атомов элементов, укажите окислитель, восстановитель:





9. Какие факторы влияют на протекание ОВР, приведите примеры.

10. Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса. Определите тип окислительно-восстановительных реакций: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;



11. Напишите уравнения реакций металлов с кислотами. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций методом электронного баланса:



12. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным методом, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления: $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$.

Тестовые задания

1. Установите соответствие между уравнением ОВР и схемой, описывающей процесс восстановления:

Уравнение ОВР

- А) $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$
- Б) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{HI}$
- В) $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$
- Г) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Схема восстановления

- 1) $\text{O}^0 + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$
- 2) $\text{O}^{-1} + e \rightarrow \text{O}^{-2}$
- 3) $\text{I}^0 + e \rightarrow \text{I}^-$
- 4) $\text{S}^0 + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$
- 5) $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

2. Установите соответствие между схемой ОВР и веществом - окислителем.

Схема ОВР

- А) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- Б) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KOH}$
- В) $\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- Г) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4$

Вещество-окислитель

- 1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- 2) HNO_3
- 3) O_2
- 4) H_2O_2

3. Установите соответствие между исходными веществами и серосодержащим продуктом реакции.

Исходные вещества

- А) $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$
- Б) $\text{S} + 2\text{HNO}_3(\text{разб.})$
- В) $\text{S} + \text{KClO}_3$
- Г) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$

Продукт реакции

- 1) H_2S
- 2) S
- 3) H_2SO_4
- 4) H_2SO_3
- 5) SO_2

4. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления углерода в нем.

Формула вещества

- А) CH_4
- Б) CO_2
- В) CH_3OH
- Г) HCOOH

Степень окисления

- 1) -2
- 2) +2
- 3) -4
- 4) +4

5. Установите соответствие между формулой частицы и степенью окисления азота в ней.

Формула частицы	Степень окисления азота
А) NO_3^-	1) -3
Б) NH_3	2) -2
В) NO_2^-	3) +2
Г) NOCl	4) +4
	5) +3
	6) +5

6. Установите соответствие между реагентами и схемой изменения степени окисления (СО) железа.

Реагенты	Схема изменения СО
А) $\text{Fe} + \text{HCl}$	1) $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+3}$
Б) $\text{Fe} + \text{Cl}_2$	2) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$
В) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	3) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$
Г) $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4) $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2}$

Задания повышенной сложности

1. Технический сульфит натрия массой 10 г растворили в воде и добавили 40г раствора с массовой долей перманганата калия 7,9%. Реакция протекает в присутствии серной кислоты. Определите массовую долю сульфита натрия в техническом образце.

2. Окисление сероводорода водным раствором дихромата калия протекает в кислой среде по схеме:



Какой объем сероводорода (н.у.) прореагирует с 250 мл 0,25М раствора дихромата калия?

(запись 0,25М означает, что молярная концентрация вещества в растворе составляет 0,25 моль/л, т.е. 1 литр содержит 0,25 моль данного вещества)