Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
Институт фундаментального образования

ХИМИЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Кафедра общей химии

Разработчики – Габдуллин А. Н.,

Никоненко Е.

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА

- Дать понятия:

✔ степени окисления элементов в простых и сложных веществах;

✔ о восстановителях и окислителях;

✔ о процессах окисления и восстановления.

- Рассмотреть влияние среды на состав продуктов окислительно-восстановительных реакций (ОВР).
- Привести правила написания уравнений ОВР в разных средах.

СОДЕРЖАНИЕ

- Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)
- Степень окисления. Правила расчета степени окисления
- Основные понятия
- Окислительно-восстановительные свойства соединений
- Составление уравнений ОВР:

✔в кислой;

✔в щелочной;

✔в нейтральной средах;

✔правила использования среды

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

Два типа химических реакций

- ***реакции обмена*** — реакции, протекающие без изменения степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ

$$\overset{+2}{Mn}(\overset{-1}{O}H)_2 + 2H\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Mn}\overset{-1}{Cl}_2 + 2H_2O$$

- ***ОВР*** — реакции, в которых степени окисления атомов элементов изменяются

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Mn}\overset{-1}{Cl}_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

- условный заряд атомов, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

- Степень окисления обозначают над символом элемента арабской цифрой со знаком (+) или (–) перед цифрой

$$\overset{+1}{H}\ \overset{+5}{N}\ \overset{-2}{O_3}$$

- Заряд простого иона в растворе, равный степени окисления, обозначают арабской цифрой, знак заряда принято ставить после цифры

$$Zn^{2+};\ Cr^{3+}$$

ВЫСШАЯ И НИЗШАЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

- ***Номер группы*** в периодической системе **равен числу валентных электронов** атома элемента (за исключением элементов IБ, VIIIБ подгрупп, кислорода и фтора)
- **Высшая степень окисления металлов *равна номеру группы***, за исключением элементов I Б и VIII Б подгрупп (высшая с.о. Cu, Au +3, Ag +2, высшая с. о. элементов VIII Б подгруппы, равная номеру группы, известна для Os, высшая с. о. Fe +6)
- **Низшая степень окисления равна 0**

Sn – элемент IVA подгруппы, металл. Высшая с.о. = +4, низшая с.о. = 0

ВЫСШАЯ И НИЗШАЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

- ***Высшая степень окисления*** неметаллов равна **номеру группы** (исключение составляют **кислород** и **фтор**)
- ***Низшая (отрицательная) степень окисления*** равна заряду электронов, недостающих до завершения внешнего энергетического уровня атома до восьми электронов

(т.е. **№ группы – 8**).

Se– элемент VIA подгруппы, неметалл.

Высшая с.о. **= +6**, низшая с.о. **6 – 8 = –2**

ПРАВИЛА РАСЧЕТА СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

- Алгебраическая сумма степеней окисления атомов элементов в молекуле равна нулю

$\overset{+1}{H}\ \overset{+5}{N}\ \overset{-2}{O_3}$: $+1 + 5 + 3 \cdot (-2) = \mathbf{0}$,

в ионе – заряду иона

SO_4^{2-}: $+6 + 4 \cdot (-2) = -2$

- С.о. атомов элементов в простых веществах равна нулю: $H_2^0, N_2^0, O_2^0, Cl_2^0$

ПРАВИЛА РАСЧЕТА СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

- С.о. в сложных веществах:

✔атомов элементов IA подгруппы +1 (**Na^{+}, K^{+}**);

✔IIA подгруппы +2 (**Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}**);

✔IIIA подгруппы +3 (**B^{+3}, Al^{+3}, Ga^{+3}**);

✔**атомов кислорода равна –2**, за исключением пероксидов (**–1**) и соединений со фтором (**+2**);

✔**атомов водорода** в соединениях с неметаллами **равна +1** (**HCl, H_2S**), в соединениях с металлами равна **–1** (**LiH**);

✔**атомов фтора** равна **–1** (**HF**)

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Расчет с. о. хлора в хлорате калия $KClO_4$

Степень окисления

кислорода −2

калия +1

хлора x

$$+1 + x + 4(-2) = 0$$

$$x = 7$$

с.о. хлора **+7**

Расчет с. о. хрома в дихромат-ионе $Cr_2O_7^{2-}$

Степень окисления

кислорода −2

хрома x

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

$$x = 6$$

с.о. хрома **+6**

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- ***Восстановитель (Red)*** – частица (атом, молекула, ион), которая отдает электроны.
- ***Окислитель (Ox)*** – частица (атом, молекула, ион), которая принимает электроны.
- ***Окисление*** – отдача электронов и, следовательно, повышение степени окисления элемента.
- ***Восстановление*** – присоединение электронов и, следовательно, понижение степени окисления элемента.

ПРИМЕР

$$\overset{+4}{\underline{Mn}}O_2 + 4\overset{-1}{H}\overset{}{Cl} = \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

Ox — MnO_2: $\overset{+4}{\underline{Mn}}O_2 + 2\bar{e} + 4\overset{+1}{H} = \overset{+2}{Mn} + 2H_2O$ → Восстановление

Red — Cl^-: $2\overset{-1}{Cl} - 2\bar{e} = \overset{0}{Cl_2}$ → Окисление

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

- ***Только окислительные свойства*** *проявляют:*

✓ **фтор (F_2)** и **кислород (O_2)** – простые вещества, атомы которых имеют самую большую электроотрицательность,

✓ простые катионы с высшей степенью окисления атомов элементов: **Sn^{4+}, Au^{3+}...**

✓ сложные анионы, в которых элемент проявляет высшую степень окисления:

$$\overset{+5}{N}O_3^-,\quad \overset{+6}{S}O_4^{2-},\quad Cr_2\overset{+6}{O}_7^{2-},\quad \overset{+7}{Mn}O_4^-\ldots$$

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

- ***Только восстановителями*** *являются:*

✔**металлы:**

Na^0, Ca^0, Al^0, Fe^0…

✔**простые отрицательно заряженные ионы:**

Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} …

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

- ***И окислителями, и восстановителями*** *могут быть*:

✓ ***простые вещества*** – неметаллы (S^0, Cl_2^0), кроме F_2 и O_2;

✓ ***сложные вещества, простые и сложные ионы*** с атомом элемента в промежуточной степени окисления:

+2	+4	+4
FeO,	NO_2,	Na_2SeO_3;

Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{3+} ;

+4	+4
SO_3^{2-},	VO^{2+}.

СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

- Для реакций, протекающих в растворах электролитов, используют ***метод электронно-ионного баланса***: ***количество отданных восстановителем электронов должно быть равно количеству электронов, принятых окислителем.***

$$Al^{0} + H^{+1}Cl \rightarrow Al^{+3}Cl_3 + H_2^{0}$$

Al^{0} – восстановитель;

H^{+} – окислитель.

СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

- **Электронно-ионная схема:**

$$2 \quad Al^0 - 3\bar{e} = Al^{3+}$$

$$3 \quad 2H^+ + 2\bar{e} = H_2^0$$

$$2Al^0 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2^0$$

$$2Al^0 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2^0$$

- Реакции протекают в кислой, щелочной и нейтральных средах.
- Необходимо учитывать при составлении уравнений этим методом

правила написания ионных уравнений.

ОВР В КИСЛОЙ СРЕДЕ

- Как правило, кислая среда создается добавлением разбавленной H_2SO_4:

$$K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr^{3+} + SO_4^{2-}$$

- ***Порядок расстановки коэффициентов***:

✔ Записываем левую часть уравнения в ионном виде:

$$2K^+ + Cr_2O_7^{2-} + 2Na^+ + SO_3^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Cr^{3+} + SO_4^{2-}$$

Данная запись необходима для того, чтобы определить реально существующие частицы в растворе и использовать их при составлении уравнений полуреакций.

ОВР В КИСЛОЙ СРЕДЕ

- ✔Рассчитываем степени окисления атомов элементов, которые ее изменяют.
- ✔Определяем ***окислитель (Ox)*** и ***восстановитель (Red)***:

+6		+4			3+	+6	
$K_2Cr_2O_7$	+	Na_2SO_3	+	H_2SO_4	$\rightarrow$ Cr	+	SO_4^{2-}
Ox		Red		среда			

ОВР В КИСЛОЙ СРЕДЕ

✔ *Записываем схемы переходов:*

+6		
$Cr_2O_7^{2-}$	$\longrightarrow$	Cr^{3+},
+4		+6
SO_3^{2-}	$\longrightarrow$	SO_4^{2-}

✔ *Уравниваем число атомов элементов, изменяющих степень окисления и указываем количество отданных и принятых*

+6		
$Cr_2O_7^{2-} + 2\cdot 3\bar{e}$	$\longrightarrow$	$2Cr^{3+}$,
+4		+6
$SO_3^{2-} - 2\bar{e}$	$\longrightarrow$	SO_4^{2-}

ОВР В КИСЛОЙ СРЕДЕ

- ✔ *Уравниваем число атомов кислорода в левой и правой частях полуреакций, учитывая, что в кислой среде присутствуют* ***ионы*** H^+ *и* ***молекулы*** H_2O.
- ✔ ***Правило:*** *в кислой среде в ту часть уравнения полуреакций, в которой недостает* ***n атомов кислорода, добавляем*** nH_2O***, а в противоположную часть записываем*** $2nH^+$.
- ✔ *Используя принцип электронного баланса выводим коэффициенты:*

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad | \; 2$$

$$SO_3^{2-} - 2\bar{e} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \quad | \; 6$$

$$3 \quad | \; 1$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + \underline{14H^+} + 3H_2O \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + \underline{6H^+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

ОВР В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

- Обычно среда создается добавлением гидроксида натрия или калия. В растворе присутствуют **ионы OH^-** и **молекулы H_2O**. Поэтому в уравнениях полуреакций ***не должно быть*** **H^+**!
- ***Правило для щелочной среды:***

✔ Недостающие в правой или в левой части ***n*** **атомов кислорода** вводим ***2n*** **гидроксид-ионов (OH^-)**, а в противоположную часть полуреакции записываем ***n*** ***молекул H_2O***.

ПРИМЕР ОВР В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

+3	+5		+6
$KCrO_2$ Red	+ $KClO_3$ Ox	+ KOH среда	$\rightarrow CrO_4^{2-}$, Cl^-

$$CrO_2^- - 3\bar{e} + 4OH^- = CrO_4^{2-} + 2H_2O \quad | \quad 2$$

$$ClO_3^- + 6\bar{e} + 3H_2O = Cl^- + 6OH^- \quad | \quad 1$$

$$2CrO_2^- + ClO_3^- + 8OH^- + 3H_2O = 2CrO_4^{2-} + Cl^- + 4H_2O + 6OH^-$$

$$2CrO_2^- + ClO_3^- + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + Cl^- + H_2O$$

$$2KCrO_2 + KClO_3 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + KCl + H_2O$$

ОВР В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

В нейтральной среде недостающие атомы кислорода и водорода в левой части полуреакций восполняют **n молекулами H_2O**, а в правой части образуется **2n ионов H^+** и **2n OH^-**.

ПРИМЕР ОВР В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

+7	+2		+4
$KMnO_4$	+ $MnSO_4$	+ H_2O	$\rightarrow MnO_2$
Ox	Red	сред	

$$Mn^{2+} - 2\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ \quad | \; 3$$

$$MnO_4^- + 3\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^- \quad | \; 2$$

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 10H_2O = 5MnO_2 + \underbrace{12H^+ + 8OH^-}_{8H_2O + 4H^+}$$

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$$

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

ПРАВИЛА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СРЕДЫ

Процессы	Среда в окислительно-восстановительных реакциях в расчете на 1n «O^{2-}» в соединении		
	кислая (H^+)	щелочная (OH^-)	нейтральная (H_2O)
Связывание «O^{2-}» $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	$O^{2-} + 2H^+ = H_2O$	$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$	$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$
Ввод «O^{2-}» $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	$H_2O = O^{2-} + 2H^+$	$2OH^- = O^{2-} + H_2O$	$H_2O = O^{2-} + 2H^+$

ВЫВОДЫ

1. Окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

2. **Окислитель** – частица (атом, молекула, ион), которая принимает электроны; окислитель в ходе реакции восстанавливается. **Восстановитель** – частица (атом, молекула, ион), которая отдает электроны; восстановитель в ходе реакции окисляется.

3. Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций:

✔ межмолекулярные

✔ внутримолекулярные

✔ диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)

ВЫВОДЫ

4. Для вывода коэффициентов в уравнениях ОВР, протекающих в кислой, щелочной и нейтральной средах, используют метод электронно-ионного баланса.
5. При составлении уравнений этим методом применяют *правила написания ионных уравнений.*
6. Процессы окисления и восстановления записывают в виде двух уравнений полуреакций, суммирование которых позволяет вывести краткое ионное и молекулярное уравнения ОВР.

Использованные источники

1. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – 30-е изд. испр. – М.: Интеграл-ПРЕСС, 2004. – 728 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для вузов / Н. В. Коровин. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2002. – 558 с.
3. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия: учебник для вузов / А.Б. Никольский, А.В. Суворов. – СПб: Химиздат, 2001. – 512 с.
4. Угай А.Я. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / А.Я. Угай. 5-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2007.