Повторение
5.

Классификация химических реакций

Окислительно-восстановительные реакции

Окислители-восстановители окисление - восстановление

- **Окисление** – процесс отдачи электронов атомом.
- **Восстановление** – процесс присоединения электронов атомом.
- **Окислитель** – принимает электроны, понижает свою степень окисления – восстанавливается.
- **Восстановитель** – отдает электроны, повышает свою степень окисления – окисляется.

$KMnO_4$ СО (Mn) = +7 (высшая) - Окислитель

$Mn^{+7} + e^- = Mn^{+6}$

$Mn^{+7} + 3e^- = Mn^{+4}$

$Mn^{+7} + 5e^- = Mn^{+2}$

H_2S СО (S) = -2 (низшая) - восстановитель

$S^{-2} - 2e^- = S^0$

$S^{-2} - 6e^- = S^{+4}$

$S^{-2} - 8e^- = S^{+6}$

1. Окислители, проявляющие окислительные свойства при повышенной или очень высокой температуре:

Cl_2, F_2, $KClO_3$, K_2FeO_4, $KMnO_4$, KNO_3, $K_2S_2O_8$, MnO_2, $NaBiO_3$, Na_2O_2, O_2, PbO_2, $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$.

2. Окислители, проявляющие окислительные свойства в кислотной среде (вещества расположены по уменьшению окислительной способности):

F_2, Na_2O_2, $NiO(OH)$, $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$, O_3, $K_2S_2O_8$, K_2FeO_4, $NaBiO_3$, $CoO(OH)$, H_2O_2, $KMnO_4$, $KBrO_3$, PbO_2, Cl_2, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2, O_2, KNO_2, KIO_3, Br_2, HNO_3(конц.), I_2, H_2SO_4(конц.), H^+(разб.).

3. Окислители, проявляющие окислительные свойства в щелочной среде:

F_2, $K_2S_2O_8$, Cl_2O_3, Na_2O_2, Br_2, H_2O_2, $NaClO$, $NaBrO$, $KMnO_4$, I_2, O_2, PbO_2, $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$, K_2CrO_4, H_2O.

4. Окислительные свойства проявляют кислородсодержащие соединения галогенов в кислотной среде:

$HCl^{+1}O$, а также соли

$HCl^{+3}O_2$, а также соли

$HCl^{+5}O_3$, а также соли

$HBr^{+5}O_3$, а также соли

$HCl^{+7}O_4$, а также соли

$\longrightarrow$ $Г^{-1}$, например HCl^{-1}, HBr^{-1}, KCl^{-1}.

Однако $2HI^{+5}O_3$, а также соли $+10\bar{e} \longrightarrow I_2^0$.

5. Окислительные свойства проявляет азотная кислота.

Разбавленная HNO_3	Продукты	HNO_3 концентрированная
Очень разб. (2—3%) Na, Al, Ca, Mg, Zn ⟶	NH_3, NH_4^+	
Сред. разб., акт. мет. K, Ca, Mg, Zn, Al ⟶	N_2O, N_2	
Сред. акт. мет. Fe, Cr, Ni, Bi ⟶	NO_2, NO, N_2O	
Pb, Cu, Hg, Ag ⟶	NO	
	NO	⟵ Ca, Mg, Zn, (HNO_3 — 30%)
	NO_2	⟵ S, C, P, I_2, B, Sb, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag (Al, *t*)
Не реагируют на холоде: Al, Cr, Ni, Fe. Пассивируются: Au, Pt, Os, Ir.		

6. Окислительные свойства проявляет азотистая кислота, а также нитриты и нитраты:

$$2H^+ + (N^{+3}O_2)^- \longrightarrow N^{+2}O \text{ (всегда)} + H_2O,$$

$$\text{но } NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2^0\uparrow + 2H_2O,$$

$$NaNO_3 \text{ (щ. с.)} \begin{array}{l} + \text{ акт. мет. (Zn)} \longrightarrow NH_3, \\ + \text{ акт. мет. (Zn)} \longrightarrow (N^{+3}O_2)^-. \end{array}$$

7. Окислительные свойства проявляет оксид серы (IV) SO_2:

$$SO_2 + \text{сильный вос.} \longrightarrow S^0\downarrow.$$

8. Окислительные свойства проявляет концентрированная серная кислота:

$$H_2SO_4(\text{конц.}) \begin{cases} + \text{ малоактивные мет.: Cu, Sb...} \longrightarrow SO_2 \\ + HBr \longrightarrow SO_2 \\ + \text{C, P, S (неметаллы)} \longrightarrow SO_2 \\ + \text{акт. мет. (Mn, Zn)} \longrightarrow S\downarrow \\ + \text{акт. мет. (Mn, Zn, K...)} \longrightarrow H_2S \end{cases}$$

могут образоваться одновременно в разных соотношениях.

9. Окислительные свойства проявляет пероксид водорода:

$$H_2O_2 \begin{cases} + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2H_2O \\ + 2\bar{e} \longrightarrow 2OH^- \end{cases}$$

Восстановители — доноры электронов

1. Вещества, проявляющие восстановительные свойства при повышенной или очень высокой температуре, например при сплавлении твердых веществ:

Al, C(кокс), CO, Ca, H_2, K, Mg, Na, S, Si, Se.

2. Восстановители в кислотной среде (вещества расположены в порядке уменьшения восстановительной способности):

Ca, Na, Mg, CaH_2, H(атомарный), $(NH_3OH)Cl$, Al, Zn, H_3PO_2, $H_2C_2O_4$, H_3PO_3, $(N_2H_5)Cl$, Na_2SO_3, H_2, $TiCl_3$, $H[SnCl_3]$, H_2S, SO_2, C_2H_5OH, H_2O_2, KI, $FeSO_4$, KNO_2, HCl(конц.).

3. Восстановители в щелочной среде:

NH_2OH(конц.), Ca, H(атомарный), Mg, $Li[AlH_4]$, Al, CaH_2, $Na(PH_2O_2)$, SO_2, $Na_2(PHO_3)$, Zn, N_2H_4(конц.), $Na[Sn(OH)_3]$, Na_2SO_3, H_2, Na_2S.

5. Восстановительные свойства проявляют соединения неметаллов.

Бинарные соединения	Увеличивается восстановительная активность →
Водородные соединения неметаллов	H_2S, H_2Se, H_2Te
Галогеноводородные кислоты	HCl, HBr, HI
Гидриды	LiH, NaH, KH, RbH
Сульфиды	Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S
Нитриды	Li_3N, Na_3N, K_3N, Rb_3N
Фосфиды	Li_3P, Na_3P, K_3P, Rb_3P
Галогениды	NaF, NaCl, NaBr, NaI

Аналогично — бориды, селениды, теллуриды, арсениды, силициды.

8. Восстановительные свойства пероксида водорода.

$H_2O_2 - 2\bar{e} \longrightarrow O_2\uparrow + 2H^+$,

$H_2O_2 + 2OH^- - 2\bar{e} \longrightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$ (восстановительный распад).

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в кислотной среде

1. На первой строчке записывают схему реакции:

$$S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO\uparrow.$$

Определяют молекулы или ионы, которые участвуют в процессе окисления и восстановления.

В данном примере NO_3^- нитрат-ион — окислитель, а сера — восстановитель.

2. На второй и третьей строчках записывают в ионном виде полуреакции окисления и восстановления. Слабые электролиты, твердые и газообразные вещества записывают в молекулярном виде.

***1-я полуреакция*: $S^0 \longrightarrow SO_4^{2-}$ — процесс окисления;**

***2-я полуреакция*: $NO_3^- \longrightarrow NO$ — процесс восстановления.**

На основании закона сохранения массы и энергии при составлении уравнений полуреакций следует соблюдать баланс веществ и баланс зарядов.

Для уравнивания числа атомов кислорода в 1-й полуреакции в ту часть, где он в избытке, добавляют столько катионов водорода H^+, чтобы, связавшись с атомами кислорода, образовались молекулы воды.

***1-я полуреакция*. $S^0 \longrightarrow SO_4^{2-}$:**

а) добавляют H^+ туда, где избыток кислорода:

$$S^0 \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+;$$

б) в противоположную часть добавляют H_2O:

$$S + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+;$$

в) уравнивают кислород: $S + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+$;

г) уравнивают водород, подсчитывают заряды в полуреакциях:

$$\underbrace{S + 4H^2O}_{\text{заряд } 0} \longrightarrow \underbrace{SO_4^{2-} + 8H^+}_{\text{заряд: } (-2) + 8(+1) = +6};$$

д) уравнивают заряд, для этого из левой части полуреакции отнимают 6 электронов:

$$S + 4H_2O - 6\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+.$$

2-я полуреакция. $NO_3^- \longrightarrow NO$:

а) добавляют H^+ туда, где избыток кислорода:

$$NO_3^- + H^+ \longrightarrow NO;$$

б) в противоположную часть добавляют H_2O:

$$NO_3^- + H^+ \longrightarrow NO + H_2O;$$

в) уравнивают кислород: $NO_3^- + H^+ \longrightarrow NO + 2H_2O$;

г) уравнивают водород, подсчитывают заряды в полуреакциях:

$$\underbrace{NO_3^- + 4H^+}_{\text{заряд } (-1) + 4(+1) = +3} \longrightarrow \underbrace{NO + 2H_2O}_{\text{заряд } 0};$$

д) для уравнивания зарядов в левую часть полуреакции добавляют 3 электрона:

$$\underbrace{NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e}}_{\text{заряд } (-1) + 4(+1) + (-3) = 0} \longrightarrow \underbrace{NO + 2H_2O}_{\text{заряд } 0}.$$

3. Балансируют (уравнивают) число отданных и принятых электронов в полуреакциях:

$$\begin{array}{r|l} 1 & S + 4H_2O - 6\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow 2NO + 2H_2O \end{array}$$

4. Суммируют сначала левые, а затем правые части полуреакций, не забывают предварительно умножить множитель на коэффициент, если он стоит перед формулой. Результат — суммарное ионное уравнение:

$$\begin{array}{r|l} 1 & S + 4H_2O - 6\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array}$$

$$S + \underline{4H_2O} + 2NO_3^- + \underline{8H^+} \longrightarrow SO_4^{2-} + \underline{8H^+} + 2NO + \underline{4H_2O}$$

Подчеркивают и сокращают одинаковые ионы и молекулы. На следующем этапе добавляют недостающие ка-

тионы или анионы. Следует учесть, что количество добавляемых ионов в правую и левую части ионного уравнения должно быть одинаковым.

В рассматриваемом примере добавляют $2H^+$ для $2NO_3^-$ и $2H^+$ для SO_4^{2-}, из них образуются $2HNO_3$ и H_2SO_4:

$$\begin{array}{l|l} 1 & S + 4H_2O - 6\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow NO + 2H_2O \end{array}$$

$$S + \underline{4H_2O} + 2NO_3^- + \underline{8H^+} \longrightarrow SO_4^{2-} + \underline{8H^+} + 2NO + \underline{4H_2O}$$

$$2H^+ \qquad\qquad 2H^+$$

Молекулярное уравнение:

$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO.$

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в щелочной среде

Чтобы уравнять число атомов водорода и кислорода в уравнениях для щелочной среды, добавляют воду в ту часть полуреакции, где избыток кислорода, а в противоположную часть — удвоенное число гидроксид-ионов. Перед H_2O ставят коэффициент, показывающий разницу в числе атомов кислорода в левой и в правой частях полуреакции, а перед OH^- — его удвоенный коэффициент. Получается так, что восстановитель присоединяет кислород из гидроксид-ионов.

ПРИМЕР. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, схема которой

$$MnO_2 + KClO_3 + KOH \longrightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O,$$

методом электронно-ионного баланса.

1-я полуреакция. $MnO_2 \longrightarrow MnO_4^{2-}$.

MnO_2 — восстановитель, он будет связывать гидроксид-ионы, в противоположную часть добавляют H_2O.

Так как в MnO_4^{2-} избыток кислорода, в эту часть полуреакции добавляют воду. Разница в числе атомов кислорода в полуреакции $MnO_2 \longrightarrow MnO_4^{2-}$ равна 2, поэтому перед H_2O ставят коэффициент 2, а перед OH^- — удвоенный коэффициент — 4:

$$MnO_2 + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O.$$

Уравнивают заряды. В левой части заряд −4, справа −2, поэтому из левой части полуреакции отнимают $2\bar{e}$:

$$MnO_2 + 4OH^- - 2\bar{e} \longrightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O.$$

2-я полуреакция. $ClO_3^- \longrightarrow Cl^-$.

Во второй полуреакции Cl^- восстановитель, а ClO_3^- — окислитель. Избыток кислорода в окислителе. Разница в числе атомов кислорода равна 3, поэтому к иону ClO_3^- добавляют 3 молекулы воды, а к иону Cl^- — OH^- и перед ним ставят удвоенный коэффициент 6. Уравнивают заряды:

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} \longrightarrow Cl^- + 6OH^-$$

Далее:

$$\begin{array}{c|c|l}
3 & 6 & MnO_2 + 4OH^- - 2\bar{e} \longrightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O \\
1 & 2 & ClO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} \longrightarrow Cl^- + 6OH^- \\
\hline
\end{array}$$

$$3MnO_2 + \underbrace{12OH^-}_{6OH^-} + ClO_3^- + \underline{3H_2O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3MnO_4^{2-} + \underbrace{6H_2O}_{3H_2O} + Cl^- + 6OH^-$$

$$6K^+ \qquad K^+$$

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + 3H_2O + KCl$$

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в нейтральной среде

Среду нейтральной считают условно. На самом деле вследствие гидролиза соли среда может быть слабокислотной (pH = 6—7) или слабощелочной (pH = 7—8), поэтому полуреакции можно оформлять двумя способами.

Способ 1 — без учета гидролиза соли. Так как среда нейтральная, в левые части полуреакций добавляют воду и тогда одну полуреакцию оформляют как для кислотной среды (добавляется $H_2O + H^+$), а другую — как для щелочной среды (добавляется $H_2O + OH^-$). В качестве примера рассмотрим схему уравнения реакции 984:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow MnO_2\downarrow + Na_2SO_4 + KOH.$$

Полуреакции: $SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$;

$MnO_3^- \longrightarrow MnO_2$.

В левые части добавляют воду:

$$\begin{array}{r|l} 2 & SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \text{ (как для к. с.)} \\ 3 & MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \text{ (как для щ. с.)} \end{array}$$

$$3SO_3^{2-} + \underbrace{3H_2O + 4H_2O}_{7H_2O} + 2MnO_4^- \longrightarrow 3SO_4^{2-} + \underbrace{6H^+ + 8OH^-}_{6H_2O + 2OH^-} + 2MnO_2$$

$$\frac{7H_2O}{H_2O}$$

В правой части появляется дополнительная запись: $6H_2O + 2OH^-$, кстати, она же и показывает, что реально эта реакция протекает в щелочной среде. Щелочную среду создают освободившиеся вследствие гидролиза соли Na_2SO_3 гидроксид-ионы:

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow HSO_3^- + OH^-.$$