## 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.

## $KMnO_4$ CO (Mn) = +7 (высшая) - Окислитель

$$Mn^{+7} + e^{-} = Mn^{+6}$$
 $Mn^{+7} + 3e^{-} = Mn^{+4}$ 
 $Mn^{+7} + 5 e^{-} = Mn^{+2}$ 
 $H_2S$   $CO(S) = -2 (низшая) -$ 
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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NiO(OH), (Pb<sub>2</sub><sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>)O<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub>, CoO(OH), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KBrO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MnO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>(конц.), I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.), H<sup>+</sup>(разб.).
- 3. Окислители, проявляющие окислительные свойства в щелочной среде:
- F<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO, NaBrO, KMnO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, (Pb<sup>II</sup><sub>2</sub>Pb<sup>IV</sup>)O<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O.

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

 $HCl^{+1}O$ , а также соли  $\mathrm{HCl^{+3}O_2}$ , а также соли  $rac{1}{r}$ , например  $HCl^{+5}O_3$ , а также соли -HCl<sup>-1</sup>, HBr<sup>-1</sup>, KCl<sup>-1</sup>.  $\mathrm{HBr}^{+5}\mathrm{O}_3$ , а также соли- $HCl^{+7}O_4$ , а также соли -Однако  $2HI^{+5}O_3$ , а также соли  $+10\bar{e} \longrightarrow I_2^0$ .

5. Окислительные свойства проявляет азотная кислота.

Разбавленная HNO <sub>3</sub>	Продукты	HNO <sub>3</sub> концентрированная
Очень разб. $(2-3\%)$ Na, Al, Ca, Mg, Zn $\longrightarrow$	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
Сред. разб., акт. мет. K, Ca, Mg, Zn, Al →	N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	
Сред. акт. мет. Fe, Cr, Ni, Bi →	NO <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> O	
Pb, Cu, Hg, Ag →	NO	
	NO	← Ca, Mg, Zn, (HNO <sub>3</sub> — 30%)
	$\mathrm{NO}_2$	$\leftarrow$ S, C, P, I <sub>2</sub> , 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:

$$2\mathrm{H}^+ + (\mathrm{N}^{+3}\mathrm{O}_2)^- \longrightarrow \mathrm{N}^{+2}\mathrm{O}$$
 (всегда)  $+ \mathrm{H}_2\mathrm{O}$ , но  $\mathrm{NH}_4\mathrm{NO}_2 \stackrel{t}{\longrightarrow} \mathrm{N}_2^0 \uparrow + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ ,  $\mathrm{NaNO}_3$  (щ. с.)  $\stackrel{+}{=}$  акт. мет. (Zn)  $\longrightarrow$  NH $_3$ ,  $\stackrel{+}{=}$  акт. мет. (Zn)  $\longrightarrow$  (N $^{+3}\mathrm{O}_2$ ) $^-$ .

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

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

8. Окислительные свойства проявляет концентрированная серная кислота:

$$+$$
 малоактивные мет.: Cu, Sb...  $\longrightarrow$  SO<sub>2</sub>  $+$  HBr  $\longrightarrow$  SO<sub>2</sub>  $+$  C, P, S (неметаллы)  $\longrightarrow$  SO<sub>2</sub>  $+$  акт. мет. (Mn, Zn)  $\longrightarrow$  S↓  $+$  акт. мет. (Mn, Zn, K...)  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>S

могут образоваться одновременно в разных соотношениях.

9. Окислительные свойства проявляет пероксид водорода:

$$H_2O_2 \xrightarrow{+2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2H_2O} + 2\bar{e} \longrightarrow 2OH^-$$

#### 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<sub>2</sub>, K, Mg, Na, S, Si, Se.

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

Са, Na, Mg, CaH<sub>2</sub>, H(атомарный), (NH<sub>3</sub>OH)Cl, Al, Zn, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, H[SnCl<sub>3</sub>], H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KI, FeSO<sub>4</sub>, KNO<sub>2</sub>, HCl(конц.).

3. Восстановители в щелочной среде:

 $\mathrm{NH_2OH}($ конц.), Ca, H(атомарный), Mg, Li[AlH<sub>4</sub>], Al, CaH<sub>2</sub>, Na(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>), Zn, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(конц.), Na[Sn(OH)<sub>3</sub>], Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S.

5. Восстановительные свойства проявляют соединения неметаллов.

Бинарные соединения	Увеличивается восстановительная активность ————————————————————————————————————
Водородные соединения неме- таллов	$H_2S$ , $H_2Se$ , $H_2Te$
Галогеноводород- ные кислоты	HCl, HBr, HI
Гидриды	LiH, NaH, KH, RbH
Сульфиды	Li <sub>2</sub> S, Na <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> S, Rb <sub>2</sub> S
Нитриды	Li <sub>3</sub> N, Na <sub>3</sub> N, K <sub>3</sub> N, Rb <sub>3</sub> N
Фосфиды	Li <sub>3</sub> P, Na <sub>3</sub> P, K <sub>3</sub> P, Rb <sub>3</sub> P
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<sup>+</sup>, чтобы, связавшись с атомами кислорода, образовались молекулы воды.

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

а) добавляют Н+ туда, где избыток кислорода:

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

б) в противоположную часть добавляют Н<sub>2</sub>О:

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

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

г) уравнивают водород, подсчитывают заряды в полуреакциях:

$$S + 4H^2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+;$$
 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 Н+ 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:

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

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

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

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

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

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:

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  $H_2SO_4$ :

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

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

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

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 Н<sub>2</sub>О ставят коэффициент, показывающий разницу в числе атомов кислорода в левой и в правой частях полуреакции, а перед ОН — его удвоенный коэффициент. Получается так, что восстановитель присоединяет кислород из гидроксид-ионов.

пример. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, схема которой

 ${\rm MnO_2 + KClO_3 + KOH \longrightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O},$  методом электронно-ионного баланса.

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

 ${\rm MnO_2}$  — восстановитель, он будет связывать гидроксид-ионы, в противоположную часть добавляют  ${\rm H_2O}$ .

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<sup>-</sup> восстановитель, а ClO<sub>3</sub> — окислитель. Избыток кислорода в окислителе. Разница в числе атомов кислорода равна 3, поэтому к иону ClO<sub>3</sub> добавляют 3 молекулы воды, а к иону Cl<sup>-</sup> — OH<sup>-</sup> и перед ним ставят удвоенный коэффициент 6. Уравнивают заряды:

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

Далее:

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в нейтральной среде

Среду нейтральной считают условно. На самом деле вследствие гидролиза соли среда может быть слабокислотной (рH=6-7) или слабощелочной (рH=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:

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  $Na_9SO_3$  гидроксид-ионы:

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