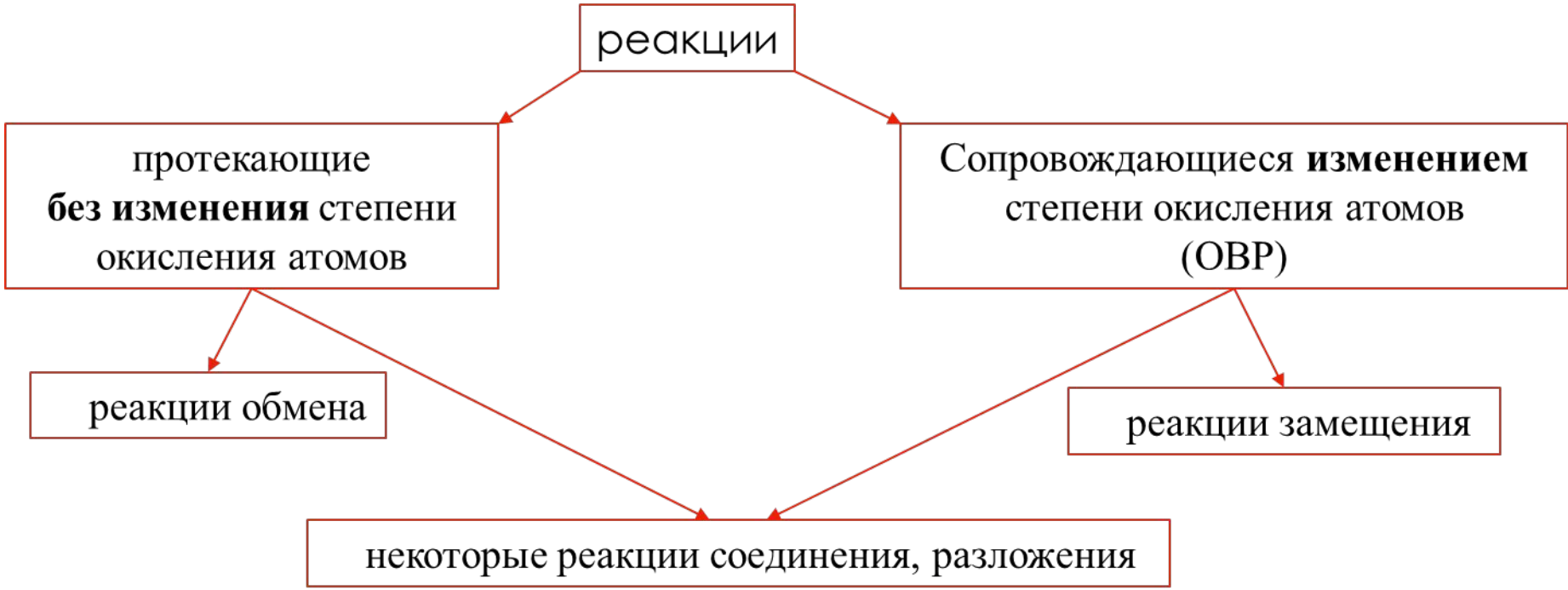
Окислительно – восстановительные реакции

Классификация реакций



Классификация ОВР

- Межмолекулярные–

_____

_____

$$5H_2S^{-2} + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S^0\downarrow + 2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2\,KI^{-} + Cl_2^{0} \rightarrow 2\,KCl^{-} + I_2^{0}$$

- Внутримолекулярные – _____ _____ ____.

$$2\,NaN^{+5}O_3^{-2} \rightarrow 2\,NaN^{+3}O_2 + O_2^{0}$$

$$(N^{-3}H_4)_2Cr_2^{+6}O_7 \xrightarrow{t} N_2^{0} + Cr_2^{+3}O_3 + 4H_2O$$

- Диспропорционирования – _____ _____ ____.

$$Cl_2^0 + KOH \rightarrow KCl^{+}O + KCl^{-} + H_2O$$

$$3K_2Mn^{+6}O_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMn^{+7}O_4 + Mn^{+4}O_2\downarrow + 4KOH$$

- Конпропорционирование – это окислительно- восстановительный процесс, в котором из частиц, содержащих один и тот же элемент в различных степенях окисления, образуется соединение элемента с промежуточной по сравнению с исходными степенью окисления.

$$S^{+4}O_2 + 2H_2S^{-2} \rightarrow 3S^0 + 2H_2O$$

$$S^{+4} + 4\bar{e} \rightarrow S^0$$

$$S^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$$

Окислительно - восстановительные реакции (ОВР)

Реакции, протекающие с изменением степени окисления, называются

_____.

Степень окисления –

_____

_____.

$H^{+}N^{+5}O_3^{-2}$

«—» степень окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов или в их сторону смещены связующие электронные облака.

«+» степень окисления имеют атомы, которые отдали свои электроны другим атомам.

«0» степень окисления имеют атомы в молекулах простых веществ.

Правила определения степени окисления

F^{-1} самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях -1

H^{+1} за исключением гидридов металлов

NaH^{-1}, CaH_2^{-1}

O^{-2} постоянная степень окисления –2, за исключением:

пероксида водорода $H_2O_2^{-1}$

фторида кислорода $O^{+2}F_2$

- В **пероксидах** и **дисульфидах** содержатся двухатомные мостики [-O-O-], [-S-S-] - степени окисления атомов ***O*** и ***S*** этих соединениях равна ***–1***.

- Атомы элементов ***I-III групп ПС***, отдающие свои электроны, имеют постоянную «+» степень окисления, равную номеру группы.

Исключение: ***Cu (+1,+2),***
Au (+1,+3),
Hg (+1,+2).

Атомы элементов главных подгрупп IV-VI групп могут проявлять несколько степеней окисления.
Высшую «+», равную номеру группы
Промежуточную, на 2 единицы меньше, чем высшая,
Низшую «—», равную разности между номером группы и число 8

Исключение: N (+1,+2,+3,+4,+5, -3)

Атомы металлов могут иметь только «+» степень окисления.

Атомы элементов VII группы, главной подгруппы –галогены (кроме фтора) могут иметь в соединениях все нечетные степени окисления от —1 до +7 (—1, +1, +3,+5,+7)

Алгебраическая сумма степеней окисления в соединение равна 0, а в сложном ионе – заряду иона.

Окислители и восстановители

- Вещества, _____, называются ***окислителями.***

  В процессе реакции окислители *восстанавливаются*.

- Вещества, _____, называются ***восстановителями.***

  В реакции восстановители *окисляются*.

Окислителями могут быть:

- Неметаллы в свободном состоянии;

Окислительные свойства неметаллов растут

Si B Te Ge H P As I Se C S Br Cl N O F

- Неметаллы и металлы в высшей степени окисления;

$KMn^{+7}O_4$; $K_2Cr_2{}^{+6}O_7$; $HN^{+5}O_3$ и ее соли — **нитраты; H_2SO_4; PbO_2**; хлорная кислота **$HClO_4$** и ее соли — **перхлораты**

Восстановителями могут быть:

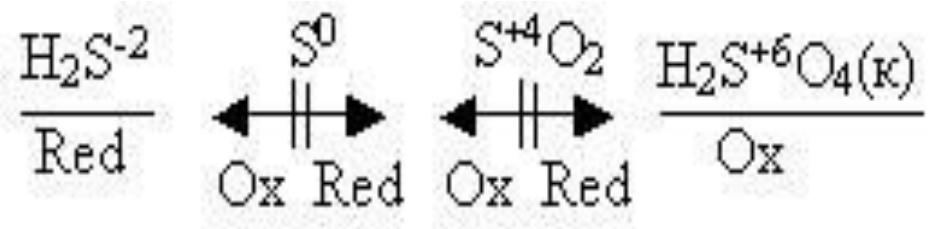
- Металлы и водород в свободном состоянии;

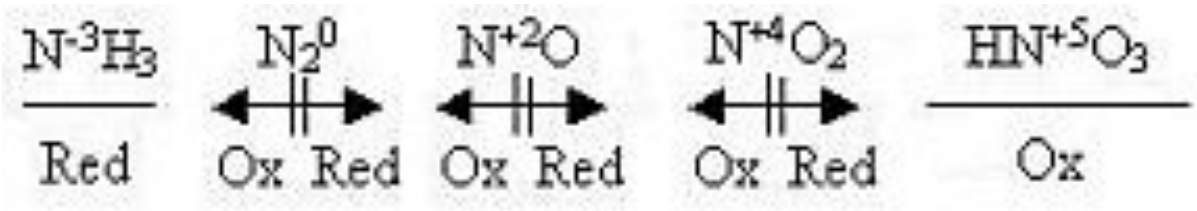
Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний Mg^0, алюминий Al^0, цинк Zn^0;

- Металлы и неметаллы в низшей степени окисления.

Метан $C^{-4}H_4$, силан $Si^{-4}H_4$, аммиак $N^{-3}H_3$, фосфин $P^{-3}H_3$, нитриды и фосфиды металлов (Na_3N^{-3}, Ca_3P_2), сероводород H_2S^{-2} и сульфиды металлов, галогеноводороды HI^-, HBr^-, HCl и галогениды металлов, гидриды металлов (NaH^-, CaH_2) и др.

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют окислительно – восстановительную двойственность: по отношению к окислителю они являются восстановителями, а по отношению к лителями.





Процесс окисления и восстановления

<u>Окислением</u> называется процесс отдачи электронов, степень окисления атома при этом повышается:

$$Al^{0} - 3\bar{e} \rightarrow Al^{+3}$$

$$S^{-2} - 8\bar{e} \rightarrow S^{+6}$$

<u>Восстановлением</u> называется процесс присоединения электронов, степень окисления при этом понижается:

$$S^{0} + 2\bar{e} \rightarrow S^{-2}$$

$$Al^{+3} + 3\bar{e} \rightarrow Al^{0}$$

СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций часто используется специальный метод — **метод электронного баланса**. В основе его лежит следующее правило: **общее число электронов, которые отдает восстановитель, должно быть равно общему числу электронов, которые присоединяет окислитель.**

Рассмотрим применение метода электронного баланса на примере реакции, которая выражается следующей схемой:

$$MnS + HNO_3 \rightarrow MnSO_4 + NO + H_2O$$

а) Определим степени окисления всех элементов в молекулах исходных веществ и продуктов реакции:

$$Mn^{+2}S^{-2} + H^{+}N^{+5}O_3^{-2} \rightarrow Mn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + N^{+2}O^{-2} + H_2^{+}O^{-2}$$

б) Подчеркнем символы элементов, которые изменяют степени окисления в ходе реакции:

$$Mn\underline{S}^{-2} + H\underline{N}^{+5}O_3 \rightarrow Mn\underline{S}^{+6}O_4 + \underline{N}^{+2}O + H_2O$$

в) Составим уравнения процессов окисления и восстановления:

$$S^{-2} - 8\bar{e} \rightarrow S^{+6} \text{ (окисление)}$$

$$N^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow N^{+2}$$

(восстановление)

Примечание: $2Br^{-} - 2\bar{e} \rightarrow Br_2$

г) Находим множители для уравнений процессов окисления и восстановления, при умножении на которые числа отданных и присоединенных электронов будут равны.

Так как наименьшим общим кратным чисел «8» и «3» является «24», то уравнение процесса восстановления нужно умножить на «8», а уравнение процесса окисления — на «3»:

$$S^{-2} - 8\bar{e} \rightarrow S^{+6} \quad | \quad 24 \quad | \quad 3$$

$$N^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow N^{+2} \quad | \quad \quad | \quad 8$$

д) Найденные множители запишем как коэффициенты перед формулами веществ, которые содержат элементы, участвующие в процессах окисления и восстановления:

$$3\ MnS + 8\ HNO_3 \rightarrow 3\ MnSO_4 + 8\ NO + H_2O$$

е) После этого уравниваем числа атомов элементов, которые
не изменяют степени окисления. В данном случае это атомы марганца, водорода и кислорода.

$$3MnS + 8HNO_3 \rightarrow 3MnSO_4 + 8NO + 4H_2O$$

Обычно числа атомов водорода и кислорода уравнивают
в последнюю очередь.

<u>Последовательность:</u>
Основные коэффициенты;
Металлы;
Неметаллы;
H;
Проверка по O.

Составим уравнение реакции, которая протекает по следующей схеме:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

1) Определим степени окисления всех элементов и подчеркнем символы элементов, которые изменяют свои степени окисления:

$$\overset{0}{\underline{Cu}} + H\overset{+5}{\underline{N}}\overset{-2}{O_3} \rightarrow \overset{+2}{\underline{Cu}}(\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3})_2 + \overset{+2}{\underline{N}}\overset{-2}{O} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

2) Составим уравнения процессов окисления и восстановления и найдем множители, на которые нужно умножить эти уравнения:

$$\begin{array}{c|l} 3 & Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2} \\ 2 & N^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow N^{+2} \end{array}$$

Найденные методом электронного баланса коэффициенты напишем перед всеми формулами, содержащими Cu и N, кроме формулы HNO_3, т.к. не все атомы азота, которые входят в состав HNO_3, изменяют свою степень окисления: часть атомов азота без изменения степени окисления пере ходит в молекулы $Cu(NO_3)_2$

$$3Cu + HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

Коэффициент перед формулой HNO_3 равен общему числу
атомов азота в правой части уравнения, т. е. равен 8 (из них

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

6 атомов, которые не изменяют степень окисления):
В последнюю очередь уравниваем числа атомов водорода
и кислорода:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

В некоторых ОВР более двух элементов изменяют свои степени окисления.

$$\overset{+3-2}{\underline{P_2S_3}} + H\overset{+5}{\underline{N}}O_3 \rightarrow H_3\overset{+5}{\underline{P}}O_4 + \overset{+4}{\underline{S}}O_2 + \overset{+4}{\underline{N}}O_2 + H_2O$$

Два элемента — фосфор и сера — в ходе этой реакции
окисляются, один элемент — азот —
восстанавли

$$\begin{array}{l|l} 1\left\{\begin{array}{l} \\ \end{array}\right. & 2P^{+3} - 4\bar{e} \rightarrow 2P^{+5} \\ & 3S^{-2} - 18\bar{e} \rightarrow 3S^{+4} \\ 22 & N^{+5} + 1\bar{e} \rightarrow N^{+4} \end{array}$$

Общее число электронов, которые участвуют в процессах
окисления, равно 22; в процессе восстановления участвует
1 электрон.

Запишем эти множители качестве коэффициентов перед формулами соответствующих веществ:

$$P_2S_3 + 22HNO_3 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3SO_2 + 22NO_2 + H_2O$$

В заключение уравняем числа атомов водорода и кислорода:

$$P_2S_3 + 22HNO_3 = 2H_3PO_4 + 3SO_2 + 22NO_2 + 8H_2O$$

Ионно-электронный метод (метод полуреакций)

При написании ионно-молекулярных уравнений, сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы записывают в виде молекул (в недиссоциированном виде). В ионной схеме указывают частицы, подвергающиеся изменению их степеней окисления, а также характеризующие среду, частицы: H^+ — кислая среда, OH^- — щелочная среда и H_2O – нейтральная среда.

ТЕОРИЯ

Перманганат калия (марганцовка) $KMnO_4$ - тёмно-фиолетовые кристаллы, при растворении в воде - малиново-фиолетовый раствор: В РАЗНЫХ СРЕДАХ ВЕДЁТ СЕБЯ ПО-РАЗНОМУ

$KMnO_4$

В кислой среде	В нейтральной среде	В щелочной среде
+ 5e	+ 3e	+ 1e
Mn^{2+}	MnO_2	K_2MnO_4

ОКИСЛИТЕЛЬ ($KMnO_4$) + ВОССТАНОВИТЕЛЬ + СРЕДА (!)

- Если исходный ион или молекула содержат больше атомов кислорода, чем продукт реакции, то избыток атомов кислорода:

- в кислой среде связывается ионами H^+ в молекулы воды;
- в нейтральной и щелочной среде избыток атомов кислорода связывают молекулами воды в группы OH^-

В **кислых** растворах:	$O^{-2} + 2H^+ = H_2O$
В **нейтральных** растворах:	$O^{-2} + H^+(HOH) = OH^-$
В **щелочных** растворах :	$O^{-2} + HOH = 2OH^-$

- Если исходный ион или молекула содержит меньшее число атомов кислорода, чем продукт реакции, то недостаток атомов кислорода

- в кислых и нейтральных растворах компенсируется за счёт молекул воды как продукта реакции
- в щелочных растворах – за счёт ионов ОН-

В **кислых** растворах : $H_2O = O^{-2} + 2H^+$

В **нейтральных** растворах: $H_2O = O^{-2} + 2H^+$

В **щелочных** растворах: $2OH^- = O^{-2} + H_2O$

Рассмотрим пример составления уравнения реакции между ***сульфитом натрия и перманганатом калия в кислой среде***.

1. Сначала необходимо составить схему реакции: записать вещества в начале и конце реакции:

$$Na_2\underline{S^{+4}O_3}+K\underline{Mn^{+7}O_4}+H_2SO_4 = Na_2\underline{S^{+6}O_4}+\underline{Mn^{+2}}SO_4+K_2SO_4+H_2O$$

2. Запишем уравнение в ионном виде, сократив те ионы, которые не принимают участие в процессе окисления-восстановления:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^{-} + 2H^+ = Mn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$$

3. Далее определим окислитель и восстановитель и составим полуреакции процессов восстановления и окисления.

В приведенной реакции окислитель — **MnO_4^-** принимает 5 электронов восстанавливаясь в кислой среде до Mn^{2+}. При этом освобождается кислород, входящий в состав MnO_4^-, который, соединяясь с H^+, образует воду:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Восстановитель SO_3^{2-} — окисляется до **SO_4^{2-}**, отдав 2 электрона. Как видно образовавшийся ион SO_4^{2-} содержит больше кислорода, чем исходный SO_3^{2-}. Недостаток кислорода восполняется за счет молекул воды и в результате этого происходит выделение $2H^+$:

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} = SO_4^{2-} + 2H^+$$

4. Находим коэффициент для окислителя и восстановителя, учитывая, что окислитель присоединяет столько электронов, сколько отдает восстановитель в процессе окисления-восстановления:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \vdots 2$$

малиново-фиолетовый бесцветный

окислитель, процесс восстановления

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad \vdots 5$$

восстановитель, процесс окисления

5. Затем необходимо просуммировать обе полуреакции, предварительно умножая на найденные коэффициенты, получаем:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+$$

Сократив подобные члены, находим ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

$$2K^+ + 10\,Na^+ + 3SO_4^{2-} = 2K^+ + 10Na^+ + 3SO_4^{2-}$$

6. Запишем молекулярное уравнение, которое имеет следующий вид:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Далее рассмотрим пример составления уравнения реакции между с***ульфитом натрия и перманганатом калия в нейтральной среде***.

$Na_2S^{+4}O_3 + K\underline{Mn}^{\pm7}\underline{O}_4 + H_2O = Na_2S^{+6}O_4 + \underline{Mn}^{\pm4}\underline{O}_2 \downarrow + KOH$

В ионном виде уравнение принимает вид:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^{-} + H_2O = MnO_2 + SO_4^{2-} + OH^{-}$$

Также, как и предыдущем примере, окислителем является $\mathbf{MnO_4^{-}}$, а восстановителем $\mathbf{SO_3^{2-}}$.

В нейтральной и слабощелочной среде MnO_4^{-} принимает 3 электрона и восстанавливается до MnO_2. SO_3^{2-}— окисляется до SO_4^{2-}, отдав 2 электрона.

Полуреакции имеют следующий вид:

$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} = MnO_2\downarrow + 4OH^-$ ¦2

малиново-фиолетовый бурый

окислитель, процесс восстановления

$SO_3^{2-} + 2OH^- — 2\bar{e} = SO_4^{2-} + H_2O$ ¦3

восстановитель, процесс окисления

Запишем ионное и молекулярное уравнения, учитывая коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + H_2O = 2\ MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$

$6Na^+ + 2K^+ \qquad = 6Na^+ + 2K^+$

$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$

И еще один пример — составление уравнения реакции между ***сульфитом натрия и перманганатом калия в щелочной среде***.

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + KOH = Na_2SO_4 + K_2MnO_4 + H_2O$$

В ионном виде уравнение принимает вид:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^{-} + OH^{-} = SO_4^{2-} + MnO_4^{2-} + H_2O$$

В щелочной среде окислитель MnO_4^{-} принимает 1 электрон и восстанавливается до MnO_4^{2-}. Восстановитель SO_3^{2-}— окисляется до SO_4^{2-}, отдав 2 электрона.

Полуреакции имеют следующий вид:

$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$ ¦2

малиново-фиолетовый изумрудно-зеленый

окислитель, процесс восстановления

$SO_3^{2-} + 2OH^- — 2\bar{e} = SO_4^{2-} + H_2O$ ¦1

восстановитель, процесс окисления

Запишем ионное и молекулярное уравнения, учитывая коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

$2Na^+ + 2K^+ \qquad 2K^+ = 4K^+ + 2Na^+$

$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$