

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) Часть 1

*Асанова Лидия Ивановна
кандидат педагогических наук, доцент*

Важнейшие понятия темы «ОВР»

- *степень окисления*
- *окисление*
- *восстановление*
- *окислитель*
- *восстановитель*
- *электронный баланс*



Правила для определения степеней окисления атомов



- **Металлы** во всех сложных соединениях имеют *только положительные* степени окисления
- **Неметаллы** могут иметь *как положительные, так и отрицательные* степени окисления. В соединениях с водородом и металлами степени окисления неметаллов всегда отрицательные
- **Высшая (максимальная) степень окисления** элемента, как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической таблице Д.И. Менделеева
- **Низшая (минимальная) степень окисления** металлов равна нулю. Низшая степень окисления неметаллов обычно равна:
- (8 - номер группы, в которой находится элемент)
- **Значения** степеней окисления элемента между высшей и низшей степенями окисления называются *промежуточными*

Правила для определения степеней окисления атомов

- Некоторые элементы во всех сложных соединениях имеют **постоянную степень окисления**:

Элементы с постоянной степенью окисления	Степень окисления
Щелочные металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	+1
Все элементы II группы, кроме Hg: Be, Mg, Ca, Sc, Ba, Ra, Zn, Cd	+2
Алюминий Al	+3
Фтор F	-1

Правила для определения степеней окисления атомов

□ Водород и кислород в большинстве сложных соединений имеют постоянные степени окисления, но есть *исключения*:

Элемент	Степень окисления в большинстве соединений	Исключения
Н	+1	<i>Гидриды активных металлов:</i> LiH, NaH, KH, CaH ₂ и др. – степень окисления водорода равна -1
О	-2	<i>Пероксиды водорода и металлов:</i> H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂ , BaO ₂ и др. – степень окисления кислорода равна -1. <i>Фторид кислорода OF₂</i> – степень окисления кислорода равна +2

Правила для определения степеней окисления атомов

- Все остальные элементы имеют в сложных соединениях *переменные степени окисления*
- В молекулах **простых веществ** степень окисления элементов равна нулю
- Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона



Процесс окисления всегда сопровождается процессом восстановления, и наоборот

Важнейшие окислители и восстановители

	Только окислители	Только восстановители	И окислители, и восстановители
Степень окисления элемента	высшая	низшая	промежуточная
Примеры	<p>N⁺⁵: HNO₃ и нитраты</p> <p>S⁺⁶: H₂SO₄ и сульфаты</p> <p>Cr⁺⁶: хроматы и бихроматы</p> <p>Mn⁺⁷: KMnO₄</p> <p>Pb⁺⁴: PbO₂</p>	<p>N⁻³: NH₃ и его производные</p> <p>S⁻²: H₂S и сульфиды</p> <p>Cl⁻¹, Br⁻¹, I⁻¹: HCl, HBr, HI и соответствующие галогениды</p>	<p>Простые вещества-неметаллы: N₂, S, H₂, P, C и др.</p> <p>S⁺⁴: SO₂ и сульфиты</p> <p>N⁺⁴: NO₂</p> <p>Mn⁺⁴: MnO₂</p>

Важнейшие окислители

Окислители

Продукты реакции. Примеры

1. Простые вещества-неметаллы

Галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2



В кислой среде: галогеноводороды HF, HCl, HBr, HI
В щелочной среде: соли галогеноводородных кислот

Кислород O_2

O^{-2} (как правило)

Сера S



С водородом и металлами при повышенной температуре: сероводород H_2S и **сульфиды** (соответственно)

Важнейшие окислители

Окислители

Продукты реакции. Примеры

2. Кислородсодержащие кислоты и их соли, в состав которых обычно входят атомы элементов в высшей степени окисления


Азотная кислота
 HNO_3



Чем активнее восстановитель и чем меньше концентрация кислоты, тем глубже протекает восстановление азота:



Важнейшие окислители

Окислители	Продукты реакции. Примеры
<i>Концентрированная HNO_3</i>	<p><i>С малоактивными металлами и с неметаллами преимущественно образуется NO_2 (бурый газ):</i></p> $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{P} + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 
<i>Разбавленная HNO_3</i>	<p><i>С малоактивными металлами преимущественно образуется NO:</i></p> $\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С активными металлами преимущественно образуется N_2O или N_2 (в действительности - смесь продуктов восстановления азотной кислоты!):</i></p> $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $5\text{Zn} + 12\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 5\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
<i>Очень разбавленная HNO_3</i>	<p><i>С активными металлами возможно образование NH_3 (NH_4NO_3):</i></p> $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3(\text{оч.разб.}) = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Важнейшие окислители

Окислители	Продукты реакции. Примеры
Нитрат-ион NO_3^-	<p>В <i>растворах</i> восстанавливается <i>активными металлами</i> до NH_3, а в <i>расплавах</i> – до соответствующих нитритов:</p> <p><i>в растворе:</i></p> $4\text{Zn} + \text{KNO}_3 + 7\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$ <p><i>в расплаве:</i></p> $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Важнейшие окислители

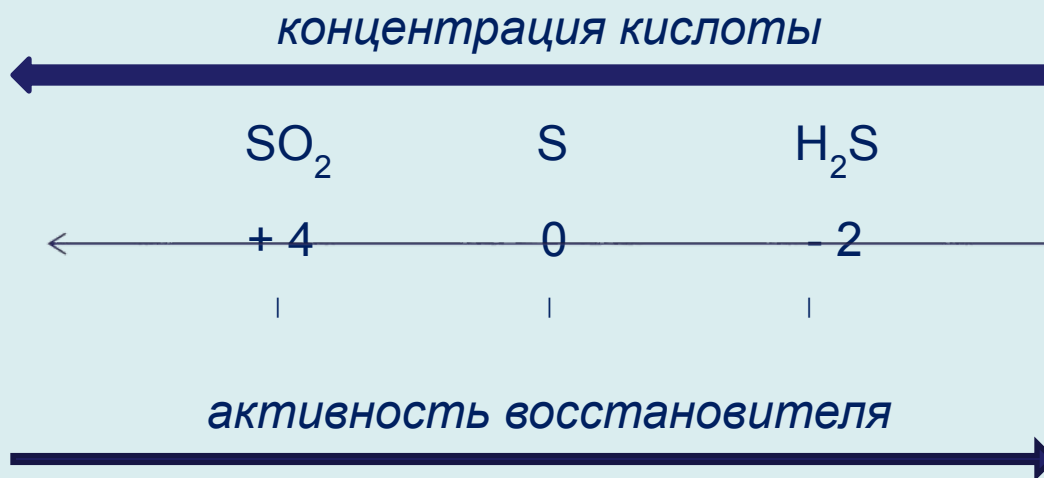
Окислители

Продукты реакции. Примеры

Концентрированная
серная кислота
 H_2SO_4



Чем активнее восстановитель и чем выше концентрация кислоты, тем глубже протекает восстановление серы:



Важнейшие окислители

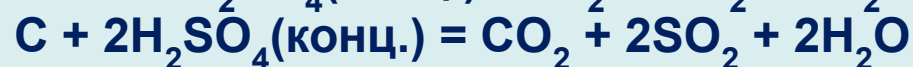
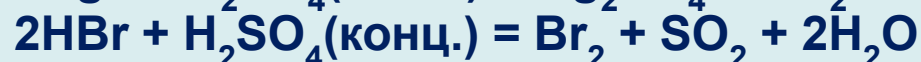
Окислители

Концентрированная
 H_2SO_4

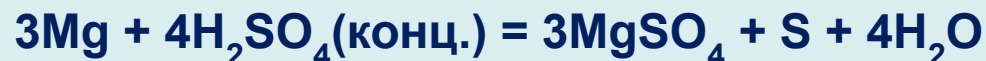


Продукты реакции. Примеры

с малоактивными металлами (Cu, Ag и др.), HBr и некоторыми неметаллами (C, S) образуется SO₂:



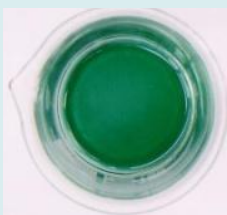
с активными металлами (Zn, Mg, Al, Ca и др.) образуется свободная сера S или сероводород H₂S:



Важнейшие окислители

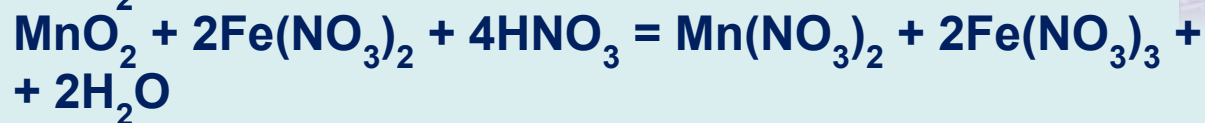
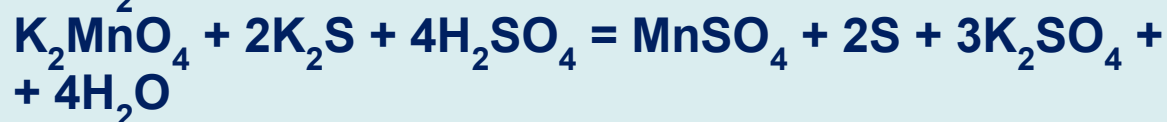
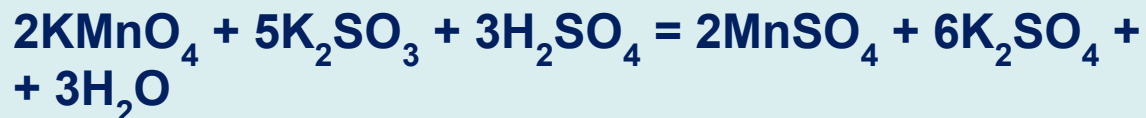
Окислители

Перманганат калия
 KMnO_4 ,
манганат калия
 K_2MnO_4 ,
оксид марганца(IV)
 MnO_2

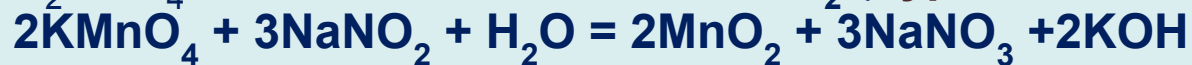


Продукты реакции. Примеры

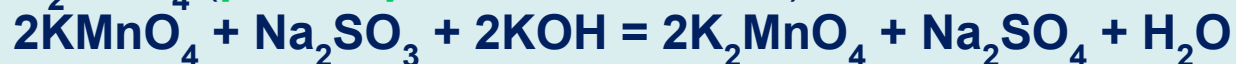
В кислой среде образуются соли Mn^{2+} (обесцвечивание):



В нейтральной или слабощелочной среде KMnO_4 и K_2MnO_4 восстанавливаются до MnO_2 (**бурый осадок**):



В сильнощелочной среде KMnO_4 восстанавливается до K_2MnO_4 (**раствор зеленого цвета**):




Продукты восстановления KMnO_4 в различных средах

KMnO_4




Среда	Схема реакции
Кислая	$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ (обесцвечивание) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Нейтральная	$\text{Mn}^{+7} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ бурый осадок
Щелочная	$\text{Mn}^{+7} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ раствор зеленого цвета

Важнейшие окислители

Окислители	Продукты реакции. Примеры
<p>Хроматы (K_2CrO_4) и бихроматы ($K_2Cr_2O_7$)</p> 	<p>В кислой среде восстанавливаются до соединений Cr^{3+}, образуя при этом соответствующие соли ($CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr(NO_3)_3$):</p> $K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$
<p>Кислородсодержащие кислоты хлора и брома ($HClO$, $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$) и их соли</p>	<p>Восстанавливаются до ионов Cl^- и Br^-:</p> $HClO_3 + S + H_2O = HCl + H_2SO_4$ $3KClO_4 + 8Al + 12H_2SO_4 = 3KCl + 4Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O$ $KBrO + MnCl_2 + 2KOH = KBr + MnO_2 + 2KCl + H_2O$
<p>Кислородсодержащие кислоты иода (HIO_3, HIO_4) и их соли</p>	<p>Восстанавливаются до свободного иода I_2, под действием более сильных восстановителей – до иодид-иона I^-:</p> $HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$ $7KI + KIO_4 + 4H_2SO_4 = 4I_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$ $HIO_3 + 3H_2S = HI + 3S + 3H_2O$

Важнейшие окислители

Окислители	Продукты реакции. Примеры
3. Ион H^+ и катионы металлов в высшей степени окисления (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} и др.)	
Ион H^+	H_2 : $2HCl + Mg = MgCl_2 + H_2$
Катионы металлов в высшей степени окисления (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})	ионы с более низкой степенью окисления: $2CuCl_2 + 2KI = 2CuCl + I_2 + 2KCl$ $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$ 

Важнейшие восстановители

Восстановители

Продукты реакции. Примеры

1. Активные металлы (щелочные, щелочноземельные, Zn, Al, Fe и др.) и некоторые неметаллы (H₂, C, P, Si)

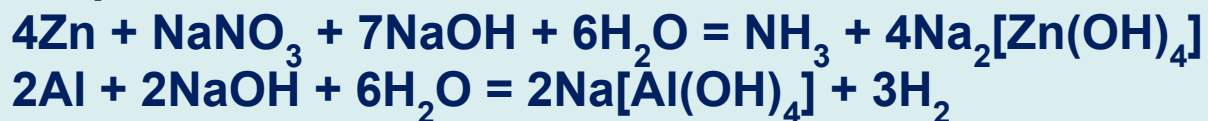
Активные металлы



В кислой среде: окисляются до катионов, образуя соответствующие соли:



В щелочной среде: металлы, образующие амфотерные гидроксиды, например, Zn и Al, образуют соответственно **гидроксоцинкаты** или **гидроксоалюминаты**:



Важнейшие восстановители

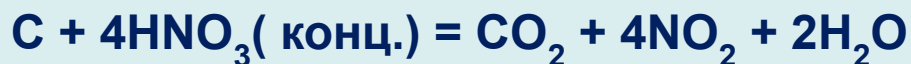
Восстановители

Продукты реакции. Примеры

Неметаллы



Углерод окисляется до CO или CO_2 :




Фосфор под действием сильных окислителей

окисляется до H_3PO_4 :



Важнейшие восстановители

Восстановители	Продукты реакции. Примеры
2. Бескислородные кислоты (HCl, HBr, HI, H₂S) и их соли; гидриды щелочных и щелочноземельных металлов (NaN, CaH₂ и др.)	
Бескислородные кислоты (HCl, HBr, HI, H ₂ S) и их соли	Нейтральные атомы или молекулы, способные в некоторых случаях к дальнейшему окислению: $8\text{KI} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S} + 4\text{I}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
	При обжиге сульфидов p- и d- элементов образуется SO ₂ : $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$
Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов	H ₂ : $\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$

Важнейшие восстановители

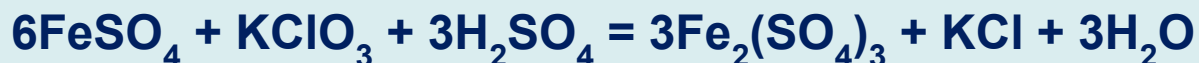
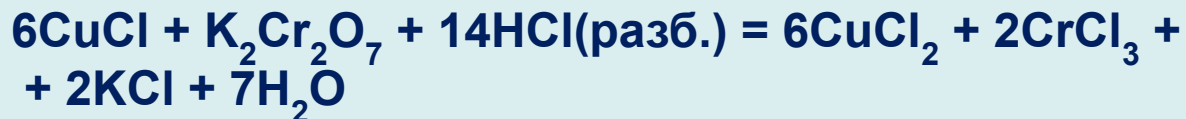
Восстановители

Продукты реакции. Примеры

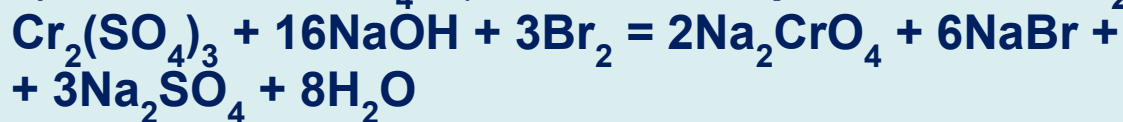
3. Катионы металлов в низшей степени окисления (Fe^{2+} , Cu^+ , Sn^{2+} и др.)



При взаимодействии с окислителем **повышают** степень окисления:



Катион Cr^{3+} проявляет сильную восстановительную активность в *щелочной среде*, окисляясь при этом до хромат-иона CrO_4^{2-} (но не до бихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$!):



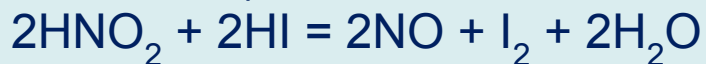
Окислительно-восстановительная двойственность

Окислитель

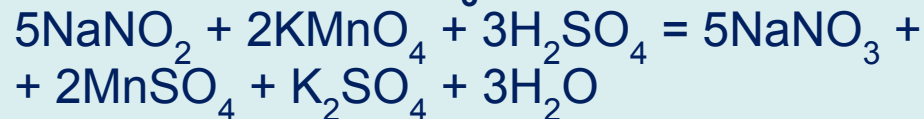
Восстановитель

Азотистая кислота HNO_2 и нитриты

При взаимодействии с сильными восстановителями (H_2S , HI , KI) обычно восстанавливаются до **NO** (иногда до других соединений азота в более низких степенях окисления):

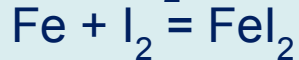
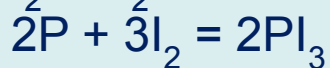
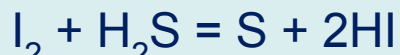


При взаимодействии с сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) окисляются до **HNO_3** и ее солей:

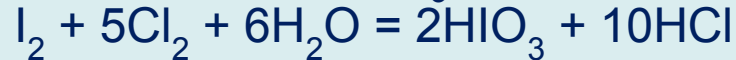


Иод в свободном состоянии

Восстанавливается до I^- :



При взаимодействии с сильными окислителями (Cl_2 , HNO_3 , HClO_3 и др.) окисляется до **HIO_3** и ее солей:



Окислительно-восстановительная двойственность

Окислитель

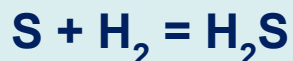
Восстановитель

Сера в свободном состоянии и соединения серы в степени окисления +4 (SO_2 , H_2SO_3 , сульфиты)

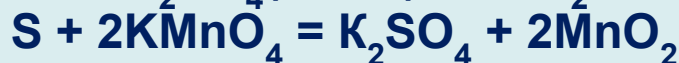
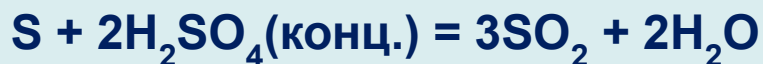
Сера S

С H_2 и металлами

восстанавливается до S^{-2} :

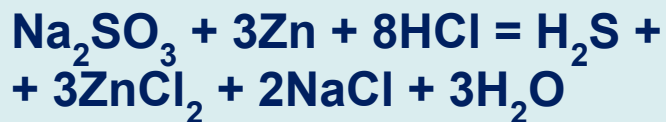
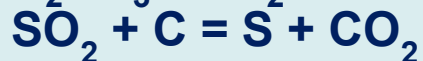


Под действием O_2 , Cl_2 , конц. H_2SO_4 , конц. HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. окисляется до S^{+4} или S^{+6} :

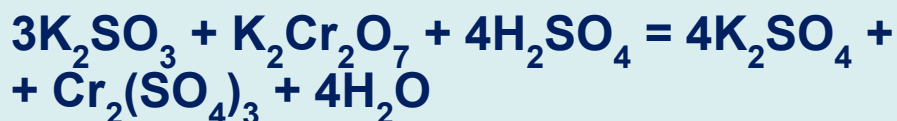
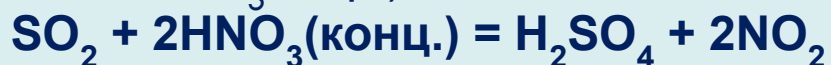


SO_2 , H_2SO_3 и сульфиты

Под действием восстановителей (H_2S , C, активных металлов и др.), восстанавливаются до S^0 или S^{-2} :



Под действием сильных окислителей (O_2 , KClO_3 , HClO_4 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, конц. HNO_3 и др.) окисляются до S^{+6} :



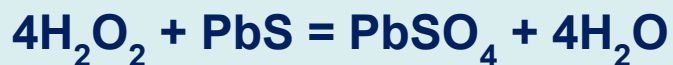
Окислительно-восстановительная двойственность

Окислитель

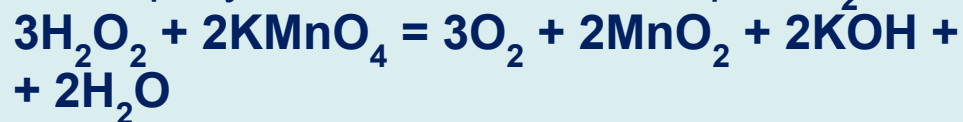
Восстановитель

Пероксид водорода H_2O_2

В присутствии восстановителей O^{-1} может понижать степень окисления до O^{-2} :



При взаимодействии с окислителями O^{-1} способен повышать степень окисления до O^0 , образуя в свободный кислород O_2 :



Типы ОВР

Тип ОВР	Примеры
1. Межмолекулярные - элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав молекул различных веществ	$\text{I}_2^0 + \text{H}_2\text{S}^{-2} = 2\text{HI}^- + \text{S}^0$
Частный случай межмолекулярных ОВР - реакции конпропорционирования : функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же элемент, который входит в состав разных веществ	$5\text{HI}^- + \text{HI}^{+5}\text{O}_3 = 3\text{I}_2^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. Внутримолекулярные - элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав одного вещества	$2\text{NaN}^{+5}\text{O}_3^{-2} = 2\text{NaN}^{+3}\text{O}_2 + \text{O}_2^0$

Типы ОВР

3. Диспропорционирование (самоокисление-самовосстановление)

Характерны для соединений, в которых элемент находится в одной из промежуточных степеней окисления.

Окислителем и восстановителем является один и тот же элемент

Примеры реакций диспропорционирования

Пероксид водорода H_2O_2 разлагается с выделением кислорода и образованием воды:



Сера S при нагревании диспропорционирует в растворах щелочей с образованием сульфита и сульфида:



Хлор Cl_2 и **бром** Br_2 при взаимодействии со щелочами дают разные продукты в зависимости от температуры:



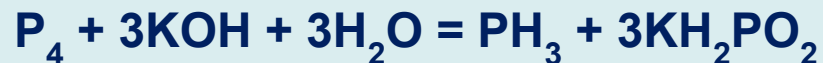
Иод I_2 реагирует с растворами щелочей с образованием иодата и иодида:



Типы ОВР

Примеры реакций диспропорционирования

Белый фосфор P_4 в горячих растворах щелочей диспропорционирует с образованием фосфина и гипофосфита:



Оксид азота(IV) NO_2 , взаимодействуя со щелочами, образует нитрат и нитрит:



Азотистая кислота HNO_2 , диспропорционируя, образует азотную кислоту и оксид азота(II):



Сульфиты при нагревании (около 600 °С) диспропорционируют, образуя сульфат и сульфид:

