

***Окислительно-
восстановительные
реакции***

План лекции

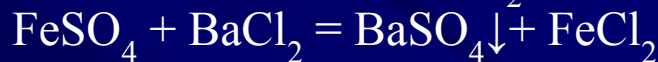
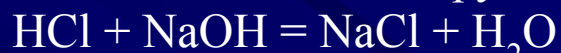
1. Основные положения электронной теории ОВР
2. Типы ОВР
3. Важнейшие окислители и восстановители
4. Составление уравнений ОВР.
 - а) электронный баланс
 - б) ионно-электронный метод
5. ОВР в заданиях билетов ЕГЭ
6. Подбор коэффициентов в уравнениях ОВР в неорганической и органической химии

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

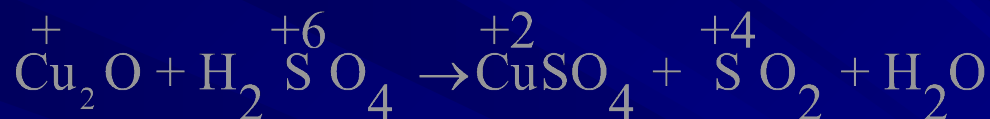
Многие природные (круговорот элементов) и производственные процессы (получение металлов, синтез различных веществ), коррозия металлов, превращение веществ, в целом сама биологическая жизнь являются окислительно-восстановительными процессами.

ОВР – реакции переноса электронов от восстановителей к окислителям.

Реакции ионного обмена протекают без изменения степени окисления элементов в случае образования малодиссоциирующего вещества, газа, осадка, например:

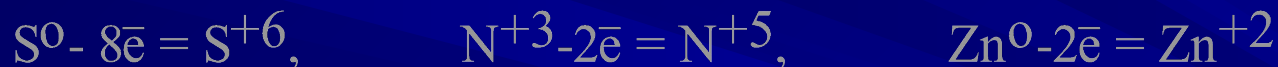


Окислительно-восстановительные реакции протекают с изменением степени окисления элементов, например:



Основные положения теории ОВР

Окисление – это отдача электронов частицей (атомом, ионом, молекулой), сопровождающаяся повышением ее степени окисления, например:



Сами вещества называются восстановителями.

Восстановление – это присоединение частицей (атомом, ионом, молекулой) электронов, приводящее к понижению ее степени окисления, например:

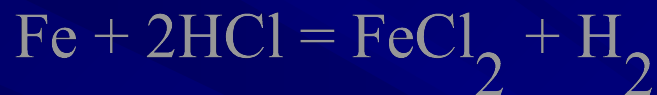


Сами вещества, содержащие такие структурные единицы, называются окислителями.

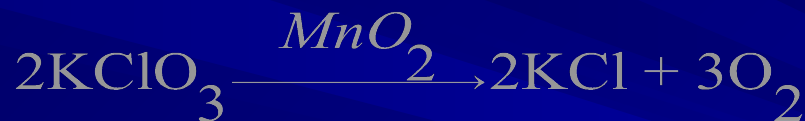
Процессы окисления и восстановления протекают одновременно. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Типы ОВР

Если элементы, изменяющие степень окисления, находятся в составе разных молекул, то такие окислительно-восстановительные реакции называются **межмолекулярными** ОВР, например:



В случае **внутримолекулярной** окислительно-восстановительной реакции, элементы, изменяющие степень окисления, находятся в составе одного и того же вещества, например:



Реакции, в которых степень окисления изменяет один и тот же элемент в одном и том же веществе, относятся к реакциям **самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)**,



а если в разных веществах, то к реакциям **конпропорционирования** например: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

Важнейшие окислители и восстановители

Атом элемента в своей положительной высшей степени окисления проявляет **только окислительные свойства** (только восстанавливается),

Атом в своей низшей степени окисления не может принимать электроны и проявляет **только восстановительные свойства** (только окисляется).

Атом элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять **как окислительные, так и восстановительные свойства**.

Рассмотрим на примере азота :



ТОЛЬКО

ВОССТАНОВИТЕЛЬ



ОКИСЛИТЕЛЬ – ВОССТАНОВИТЕЛЬ

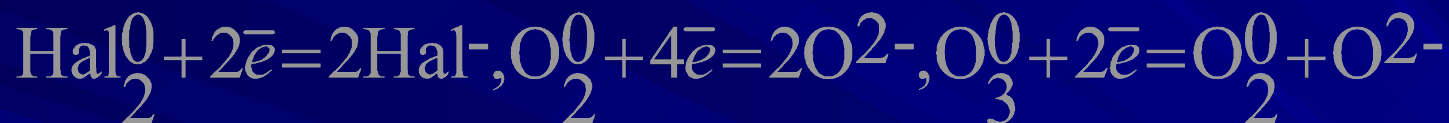


ТОЛЬКО

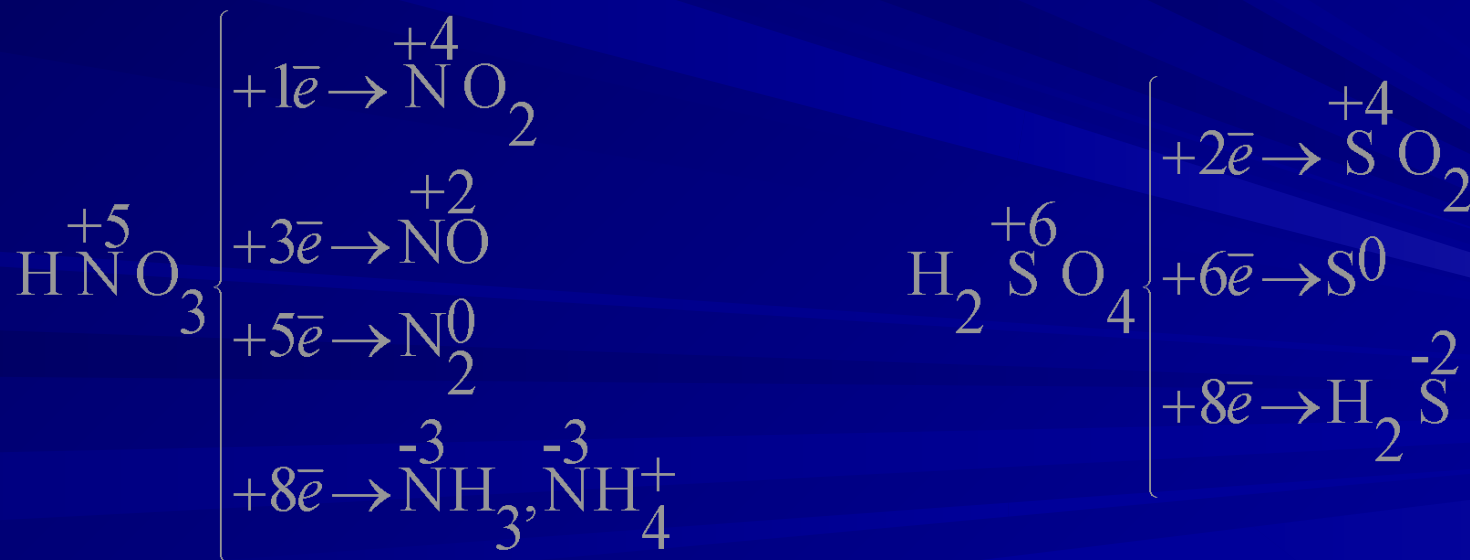
ОКИСЛИТЕЛЬ

Важнейшие окислители.

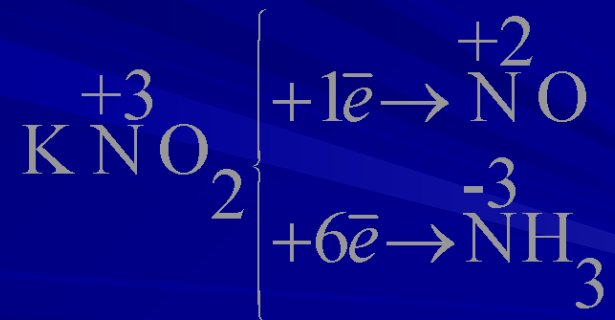
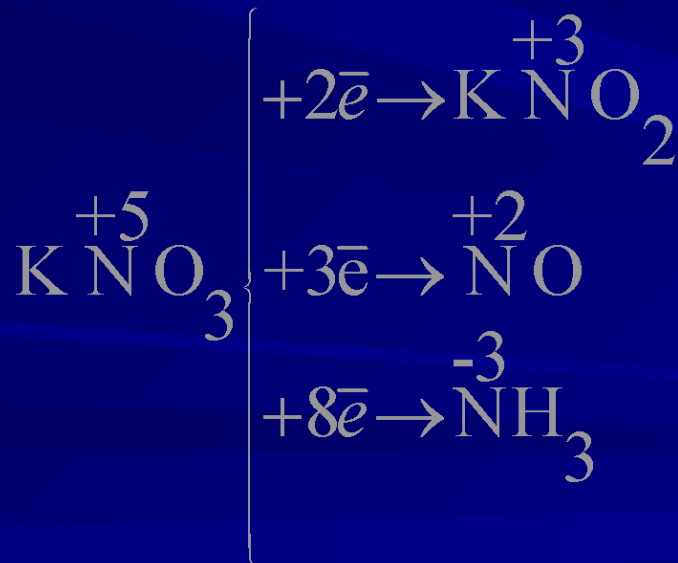
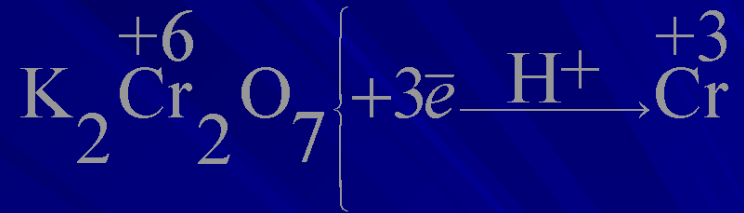
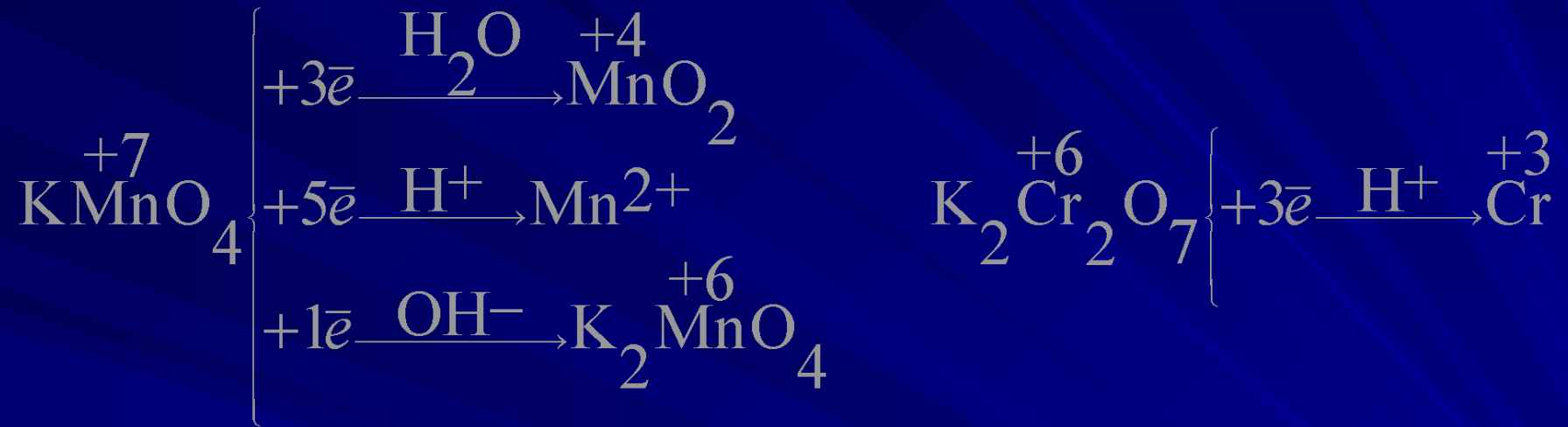
1. Все неметаллы по отношению к простым веществам (к металлам, к неметаллам с меньшей электроотрицательностью) являются окислителями. Из них наиболее **сильными окислителями являются галогены, кислород, озон** (они могут окислять и сложные вещества):



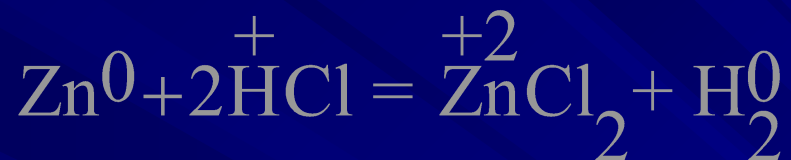
2. **Кислоты-окислители** за счет аниона (концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации):



3. Кислородсодержащие соли элементов в высокой степени окисления, например:



4. **Катион водорода** при взаимодействии с активными металлами (стоящими в ряду напряжений от магния до водорода), например:



или в общем виде: $\overset{+}{\text{H}}\text{H}_2^- \quad \quad \quad \begin{matrix} 0 \\ 2 \end{matrix}$

5. **Катионы металлов в более высокой степени окисления**, например:



Из окислителей практическую значимость имеют **перманганат калия и дихромат калия**. На их использовании основаны такие методы количественного анализа, как перманганатометрия, хроматометрия и йодометрия.

Из восстановителей широко применяются **йодид калия, сульфиды**. Они используются в аналитической химии.

Важнейшие восстановители.

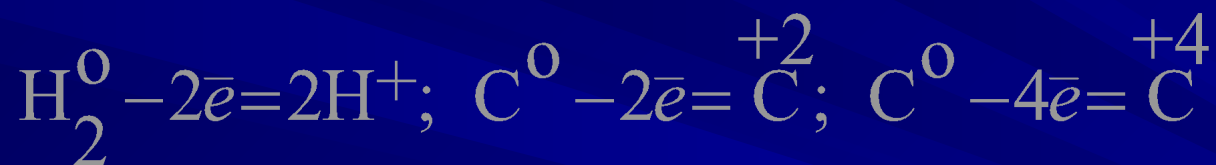
1. Простые вещества – **металлы** обладают только восстановительными свойствами:



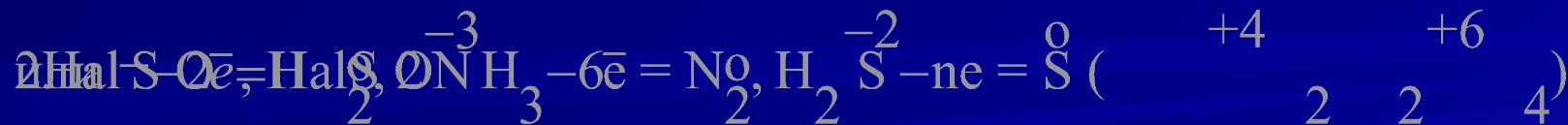
Восстановительная активность металлов обычно оценивается электродным потенциалом, по значениям которых они располагаются в ряд, называемый **рядом напряжений металлов**.

Металлы с меньшим потенциалом являются более активными, а с большим потенциалом менее активными (металлы, расположенные после водорода).

2. Простые вещества элементов IV- VII групп (неметаллы) в большей степени проявляют окислительные свойства. За исключением фтора, они могут проявлять и восстановительные свойства (при взаимодействии с более сильными окислителями). Из них наиболее часто в качестве восстановителей выступают **водород, углерод, фосфор, сера:**



3. Соединения неметаллов в низшей (отрицательной) степени окисления, например:



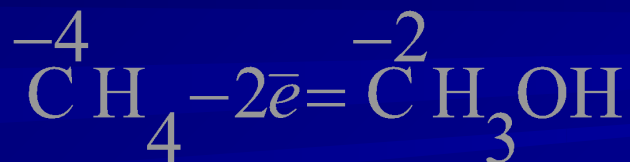
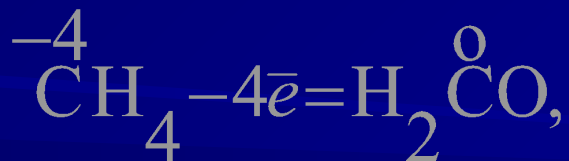
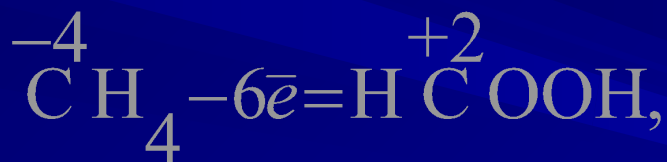
4. Гидриды металлов I A и II A групп:



5. Катионы металлов в низшей положительной степени окисления:



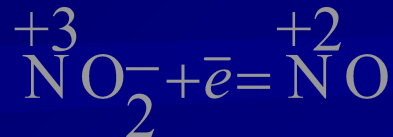
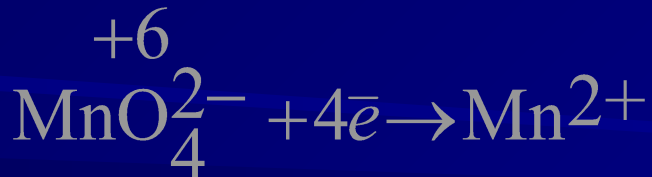
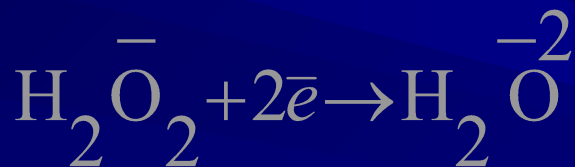
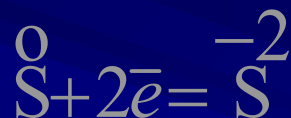
6. Некоторые классы органических соединений, например:



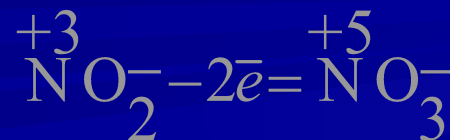
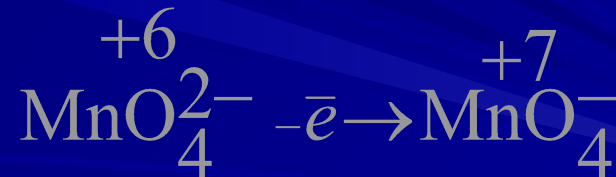
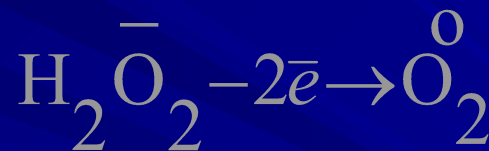
Окислительно-восстановительная двойственность

Вещества, в которых атомы элементов находятся в промежуточной степени окисления, в зависимости от условий реакций, проявляют окислительные или восстановительные свойства, например:

Восстановление



Окисление



Степень окисления

Под **степенью окисления** понимают условный заряд на атоме в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

Число оттянутых от атома связующих электронных пар соответствует значению **положительной степени окисления** элемента, а значение **отрицательной степени окисления** — числу притянутых электронных пар.

Например, в молекуле HF электроотрицательный атом фтора ($x = 4$) притягивает к себе электронную пару, т.е. фтор заряжается отрицательно. Для завершения (заполнения) валентного электронного слоя ему не хватает одного электрона, поэтому у него степень окисления принимается равной « -1 ».

Атом водорода ($x = 2$) отдает электрон. У него степень окисления равна « $+1$ ».

При определении степени окисления элементов пользуются следующими правилами:

1. сумма степеней окисления элементов, составляющих молекулу равна нулю, т.е. молекула в целом электронейтральна, например: $(\text{H}_3\text{PO}_4)^0$. Степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю, например: S^0 , O_2^0 , F_2^0 , Na^0 , Fe^0 .
2. в соединениях фтор всегда проявляет степень окисления « -1 »;
3. степень окисления кислорода в соединениях обычно равна « -2 » (кроме O^{+2}F_2 , $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ и др.);
4. степень окисления водорода в гидридах (CaH_2^{-1} , LiH^{-1} и др.) « -1 », в остальных случаях « $+1$ »;
5. степени окисления элементов I - III групп положительны и соответствуют номеру группы, например: K^+ , Ca^{+2} , Al^{3+} (у меди, серебра, золота, ртути – за счет «провала» электрона в d -слой проявляются и другие степени окисления); Максимальная положительная степень окисления элемента совпадает с номером группы в периодической таблице.
6. максимальная отрицательная степень окисления элемента равна максимальной степени окисления минус восемь, например, для фосфора: $+5 - 8 = -3$.

KMnO₄^{+ x -2}

Используя вышеуказанные правила, степень окисления элементов определяют следующим образом:

$$\overset{+}{\text{K}}\overset{x}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4 \quad +1 + x + 4(-2) = 0; \quad \text{отсюда } x = +7$$

или молекула условно делится на два полюса. Тогда:

$$\overset{+}{\text{K}}\overset{x}{\text{Mn}}|\overset{-2}{\text{O}}_4 \quad +1 + x = 4(-2); \quad \text{отсюда } x = +7$$

$$\overset{+}{\text{K}}_2\overset{x}{\text{Cr}}_2\overset{-2}{\text{O}}_7 \quad 2(+1) + 2x + 7(-2) = 0; \quad \text{отсюда } x = +6$$

$$\overset{x}{\text{Cr}}_2(\text{SO}_4)_3^{2-} \quad 2x + 3(2-) = 0; \quad \text{отсюда } x = +3$$

Обычно степень окисления указывают сверху символа элемента со знаком «+» или «-», например: S⁻², O₂⁰, O₂⁻¹, SO₃⁻² и т.д. При указании заряда иона принято знак (+ или -) ставить после цифры, например: O₂²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Применяются два метода составления уравнений ОВР:

1. метод электронного баланса
2. метод полуреакций (ионно-электронный метод) А.М. Васильева

Метод электронного баланса основан на равенстве числа отданных восстановителем и принятых окислителем электронов. Сравниваем степени окисления атомов в исходных и конечных веществах. Так, в реакции



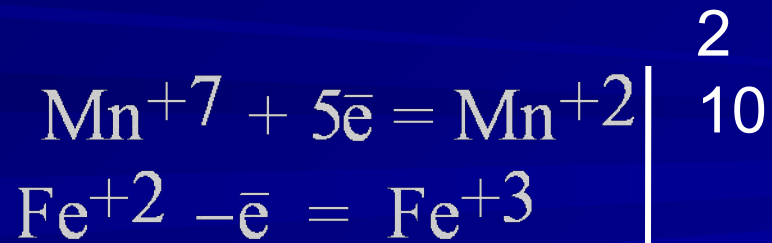
степень окисления изменяют только марганец и железо:



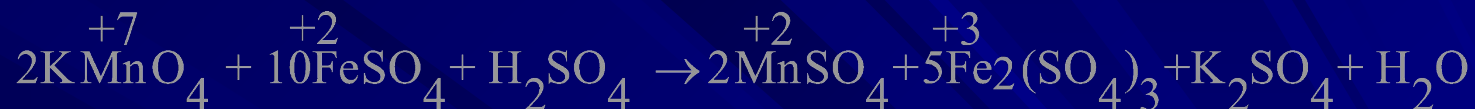
Чтобы поставить коэффициенты в уравнении реакции, необходимо найти кратное для чисел, показывающих повышение и понижение степеней окисления:



Марганец, принимая электрон, восстанавливается, поэтому соединение марганца (+7) KMnO_4 – окислитель. Железо отдает электрон, окисляется, поэтому соединение железа (+2) FeSO_4 – восстановитель. Основные коэффициенты уравнения – коэффициенты при окислителе и восстановителе – это 1 и 5. Однако, в результате реакции образуется $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, молекула которого содержит два атома железа (+3), поэтому основные коэффициенты следует удвоить:



Найденные коэффициенты подставляют в уравнение реакции:



Далее **подбирают коэффициенты** для других веществ, не участвующих в перераспределении электронов, соблюдая следующую последовательность: сначала для атомов металлов, затем для кислотных остатков и гидроксильных групп, в предпоследнюю очередь для атомов водорода и затем для атомов кислорода.

В рассматриваемом примере число атомов калия равно. В правой части уравнения 18 SO_4^{2-} - ионов, а в левой части – только 11. Для баланса сульфат - ионов, перед H_2SO_4 , идущей на солеобразование (связывание катионов металлов), записывают 8:



Далее по балансу атомов водорода определяют число молей воды:



Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают **баланс кислорода**.

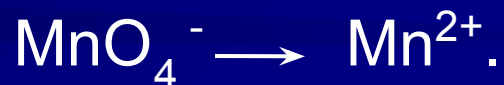
Ионно-электронный метод

Особенности метода полуреакций заключаются в следующем:

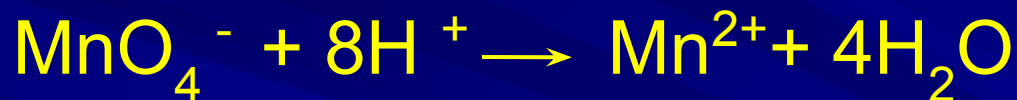
.Метод учитывает реальное существование ионов в водных растворах, следовательно, необходимо оценить заряд иона в целом, не определяя заряд на атоме (степень окисления).

Так, в растворе KMnO_4 содержатся ионы перманганата MnO_4^- , а не ионы Mn^{7+} .

.Метод указывает на характер водной среды (кислая, нейтральная, щелочная), в которой следует провести процессы окисления и восстановления и, в целом, данную окислительно – восстановительную реакцию. Например, перманганат- ион MnO_4^- в ходе восстановления превратился в элементарный ион Mn^{2+} :



Атомы кислорода должны быть перераспределены в системе так, чтобы образовалась вода (наименее диссоциированное соединение), для этого следует в реакционную смесь ввести достаточное количество ионов водорода :



Чтобы можно было поставить знак равенства, уравниваем заряды :



Получили частное уравнение стадии восстановления, протекающей в сильноокислой среде.

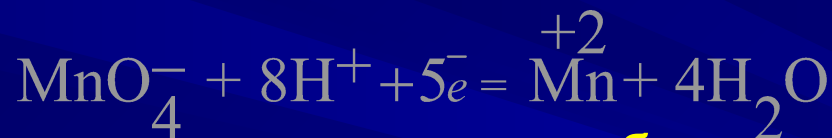
Ионно-электронный метод основан на составлении частных уравнений окисления и восстановления ионов (молекул) с последующим суммированием их в общее уравнение. Например, для реакции



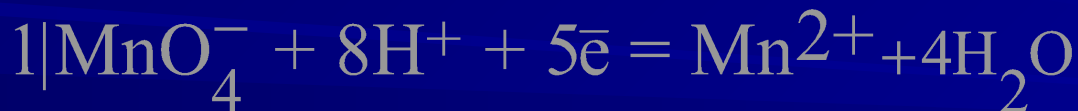
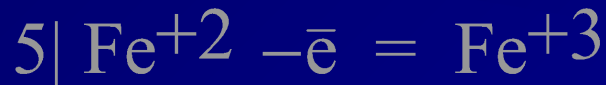
ионная схема выглядит в виде: $\text{MnO}_4^- + \overset{+2}{\text{Fe}} + \text{H}^+ \rightarrow \overset{+2}{\text{Mn}} + \overset{+3}{\text{Fe}} + \text{H}_2\text{O}$

Частное уравнение окисления ионов восстановителя: $\overset{+2}{\text{Fe}} - \bar{e} = \overset{+3}{\text{Fe}}$

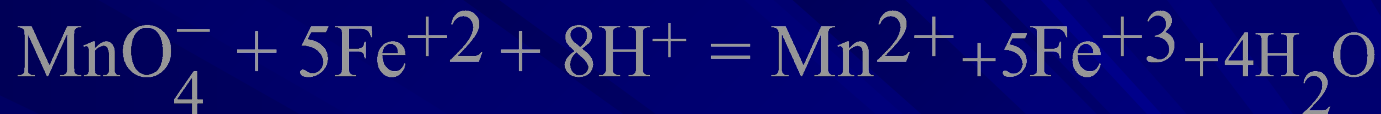
Частное уравнение восстановления ионов окислителя:



При выводе общего уравнения проводят **баланс электронов**:



Далее устанавливают **баланс атомов и зарядов** в общем уравнении:



Если в качестве среды взята серная кислота, то уравнение реакции можно записать в виде:



Для создания в растворе кислой среды используют разбавленную серную кислоту. Азотная и соляная кислоты используются для подкисления редко. Это объясняется окислительными свойствами азотной кислоты и восстановительными свойствами соляной кислоты. Щелочную среду создают растворами щелочей.

4. с остальными металлами и некоторыми неметаллами (S, P, C) восстанавливается до NO_2



Разбавленная азотная кислота

восстанавливается до NO (образуется смесь оксидов азота, в которой преобладает оксид азота (II))

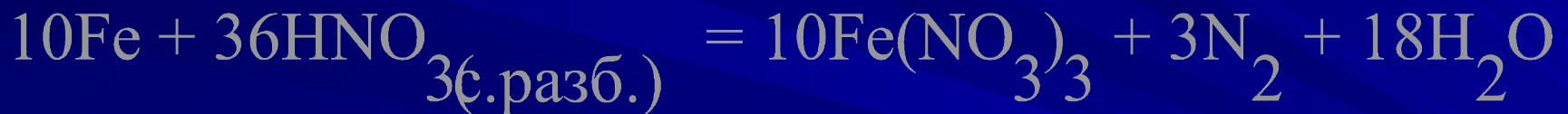


Сильно разбавленная азотная кислота

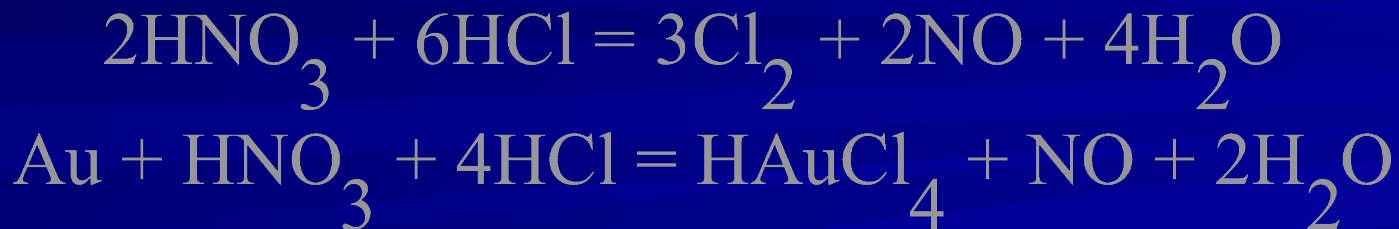
Активные металлы (Mg, Al, Zn) сильно разбавленную азотную кислоту восстанавливают до аммиака (образуется нитрат аммония):



Fe окисляется до Fe (II) или Fe (III), HNO_3 восстанавливается до аммиака или азота:

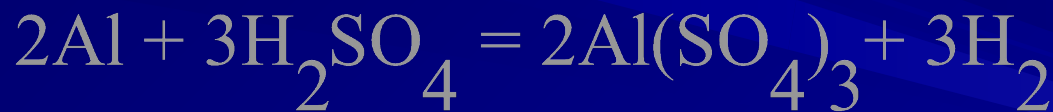
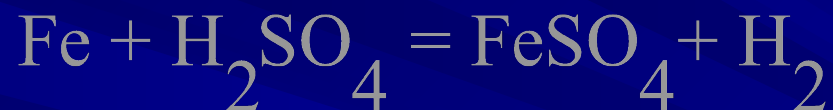
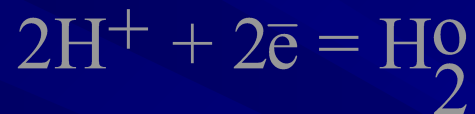


Для растворения золота, платины, палладия, осмия, иридия, рутения, иридия и родия применяется «царская водка»:



Разбавленная серная кислота

Разбавленная серная кислота проявляет **ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА** по отношению к активным металлам (стоящим в ряду напряжений до водорода) за счёт **ионов водорода**:

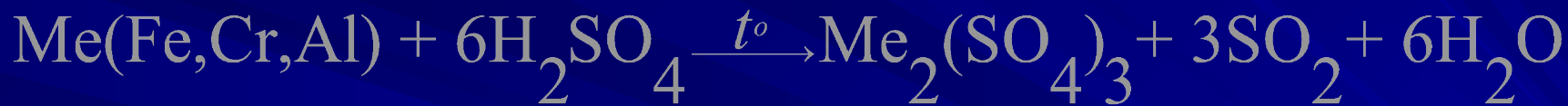


Разбавленная серная кислота с металлами, стоящими в ряду напряжений после водорода, **не взаимодействует**.

Концентрированная серная кислота

Окислительные свойства концентрированной серной кислоты определяются сульфат-ионом. Продуктами его восстановления в зависимости от силы восстановителя являются SO_2 , S или H_2S .

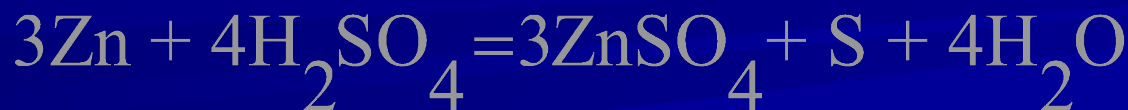
В обычных условиях она **пассивирует железо, хром и алюминий**, реагирует с ними только при нагревании:



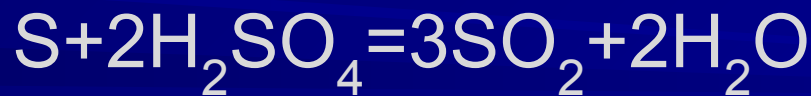
Щелочные и щелочно-земельные металлы, магний восстанавливают сульфат-ион до **сероводорода**:



В случае цинка, в зависимости от условий, кроме SO_2 и H_2S , возможно образование **серы**:



Концентрированная серная кислота с остальными металлами (за исключением Au, Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Ru) и некоторыми неметаллами (C, P, S) реагирует с образованием **SO₂**:



ОВР в заданиях билетов ЕГЭ

Степень окисления химических элементов (код 2.3),
окислительно-восстановительные реакции (код 3.7)
– **элементы содержания образования.**

Они проверяются в **КИМах** ЕГЭ

на базовом уровне сложности (в части А)

на повышенном уровне сложности (в части В)

на высоком уровне сложности (в части С)

На базовом и повышенном уровнях проверяются умения определять степень окисления химических элементов по формулам их соединений, наличие окислительно-восстановительных реакций, окислительные и восстановительные свойства веществ, коэффициенты перед символами окислителей и восстановителей и др., например:

Степень окисления, равную +3, железо имеет в соединении:



Высшую степень окисления марганец проявляет в соединении:



В реакции оксида марганца (II) с углеродом окислителем является:



Установите соответствие между химической формулой соединения и степенью окисления фосфора в нем.

ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

ФОСФОРА



1) +1

2) +3

3) +5

4) -1

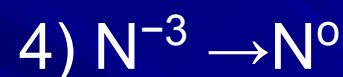
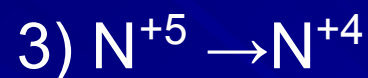
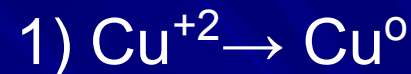
5) -3

А	Б	В	Г

Установите соответствие между схемой химической реакции и изменением степени окисления окислителя в ней.

СХЕМА РЕАКЦИИ

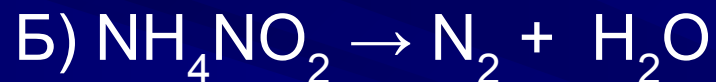
**ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ
ОКИСЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ**



А	Б	В	Г

Установите соответствие между схемой химической реакции и веществом - окислителем в каждой из НИХ.

СХЕМА РЕАКЦИИ



ОКИСЛИТЕЛЬ



А	Б	В	Г

По заданиям **высокого уровня сложности** проверяются умения составлять уравнения ОВР(С1,С2), производить расчёты по этим уравнениям(С4), например:

С1. Используя **метод электронного баланса**, составьте уравнение следующей реакции:



Определите окислитель и восстановитель.

С2. Даны водные растворы: хлорида железа(III). Йодида натрия, бихромата натрия, серной кислоты и гидроксида цезия. Приведите уравнения четырех возможных реакций между этими веществами.

С4. Сероводород, выделившийся при взаимодействии избытка концентрированной серной кислоты с 1,44 г магния, пропустили через 160 г 1,5 %-ного раствора брома. Определите массу выпавшего при этом осадка и массовую долю кислоты в образовавшемся растворе.