

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Окисно-відновні реакції.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

1 Визначення

Ступінь окиснення

- Виділяють 2 групи реакцій
 - $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ – реакція обміну
 - $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – ОВР
- *Ступінь окиснення* (СО) – гіпотетичний заряд атома
- Правила визначення ступеня окиснення
 - сума СО всіх атомів у частинці дорівнює її заряду
 - Li, Na, K, Rb, Cs: +1
 - Ba, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd: +2
 - F : –1
 - H: +1 з неметалами і –1 з металами
 - Cl, Br, I: –1 у бінарних сполуках з металами
 - O : –2 у більшості сполук; винятки легко виявляються
($\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1/3}{\text{O}}_3, \overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{O}}_2$)
- Приклади $\overset{+1}{\text{K}}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\overset{-2}{\text{O}}_7, \overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4, \overset{+3}{\text{Fe}}_2(\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4)_3$

Реакції зі зміною ступеня окиснення

- Окиснення – процес віддачі (втрати) електронів
- Відновлення – процес приєднання електронів
- Електрони приєднує окисник, а віддає – відновник
- *Окисник відновлюється, відновник окиснюється*
$$16 \underbrace{\overset{-1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}}_{\text{віднов}} + 2 \underbrace{\overset{+7}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4}_{\text{окисник}} = 2\overset{+2}{\text{Mn}}\overset{0}{\text{Cl}}_2 + 5\overset{0}{\text{Cl}}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1}{\text{Cl}}$$
- Широкий зміст терміну «окисник»:
частинка KMnO_4 , іон MnO_4^- , атом Mn (+7)
- 3 групи ОВР
 - міжмолекулярні: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
 - диспропорціонування: $2\overset{0}{\text{K}}\overset{0}{\text{O}}\text{H} + \overset{0}{\text{Cl}}_2 = \overset{-1}{\text{K}}\overset{-1}{\text{Cl}} + \overset{+1}{\text{K}}\overset{+1}{\text{Cl}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 - конпропорціонування: $\overset{-3}{\text{N}}\overset{+5}{\text{H}}_4\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3 = \overset{+1}{\text{N}}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

1.1 Окисники і відновники

- Окиснення відповідає підвищенню ступеня окиснення певного атома, а відновлення – пониженню
- Атом у вищому ступені окиснення може бути лише окисником, а у нижчому – лише відновником
- *Вищий ступінь окиснення елемента співпадає з номером його групи*
 - Приклади: S(+6), P(+5), Mn(+7)
 - Винятки: F(0), O(+2), Fe(+6), Co(+3), Ni(+3)
- *Найнижчий ступінь окиснення:*
 - 0 для металів
 - номер групи – 8 для неметалів
 - приклади: Co(0), F(–1), K(0), P(–3)
 - винятки: B(–3), благородні газы

1.2 Найважливіші відновники

До широковживаних відновників належать:

- активні метали (Al, Mg, Ca, Na, Zn)
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\overset{0}{\text{Al}} = 2\text{Cr} + \overset{+3}{\text{Al}}_2\text{O}_3$$
 – алюмотермія
- сполуки деяких металів у низьких ступенях окиснення (FeSO_4 , SnCl_2 , CrSO_4)
$$\overset{+2}{\text{Sn}}\text{Cl}_2 + 2\text{HNO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \overset{+4}{\text{Sn}}\text{Cl}_4$$
- ряд неметалів (H_2 , C) та їх сполук (CO , Na_2SO_3)
$$\text{CuO} + \overset{0}{\text{H}}_2 = \text{Cu} + \overset{+1}{\text{H}}_2\text{O}$$

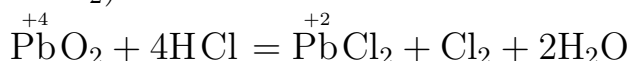
$$\text{Na}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

1.3 Найважливіші окисники

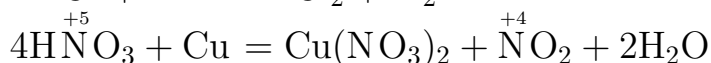
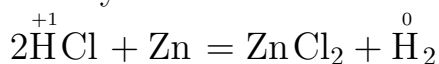
До основних окисників належать:

- неметали (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , S) та їх похідні (O_3 , SO_2Cl_2)
$$2\text{CuS} + 3\overset{0}{\text{O}}_2 = 2\overset{-2}{\text{Cu}}\overset{-2}{\text{O}} + 2\overset{-2}{\text{S}}\overset{+6}{\text{O}}_2$$

- сполуки деяких металів у вищих ступенях окиснення (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2)



- кислоти – неокисні за рахунок H^+ , а окисні – за рахунок кислотного залишку



2 Розстановка коефіцієнтів у рівняннях ОВР

Розстановка коефіцієнтів: загальні ідеї

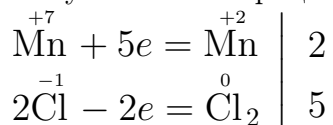
- Визначення коефіцієнтів у ОВР може бути складним завданням
- Загальна ідея проста: кількості відданих відновником та прийнятих окисником електронів однакові
- Для розстановки коефіцієнтів у рівнянні ОВР використовують 2 методи
 - метод електронного балансу для готової схеми реакції (відомі всі учасники)
 - метод електронно-іонного балансу (напівреакцій) придатний для будь-якої реакції у розчині
- Перший метод легко засвоїти, другий – ефективніше застосовувати

2.1 Метод електронного балансу

- Знаходять елементи, що змінюють ступінь окиснення



- Записують схеми процесів окиснення та відновлення



- Встановлюють баланс за числом електронів
 - Одержані множники переносять у рівняння
- $$\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$$
- Розставляють інші коефіцієнти перед

- атомами металів (K)
 - іонами кислотних залишків (Cl^-)
 - атомами гідрогену
- $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$

2.2 Метод електронно-іонного балансу

- У довіднику знаходять *схеми відновлення частинок*
 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1,51 \text{ В}$
 $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^- \quad E^\circ = 1,36 \text{ В}$
- Реакція з меншим E° відбувається як окиснення!
- Умова перебігу ОВР: $E_{\text{ок}} > E_{\text{відн}}$
- Баланс встановлюють за відомою схемою

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2
$2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$	5
$2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$	
- Підбором знаходять інші коефіцієнти
 $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$

3 Алгоритм запису рівняння ОВР

- Завдання: для відомих учасників реакції треба записати рівняння ОВР
 $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
- Алгоритм розв'язання може бути таким
 - знаходять окисник та відновник
 - записують схеми їх перетворення у продукт
 - складають напівреакції перетворень
 - враховують баланс за електронами
 - складають молекулярне рівняння реакції

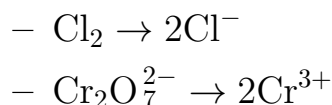
3.1 Схеми перетворень

- Запис схем перетворень потребує знань із неорганічної хімії
- Наприклад, відновлення MnO_4^- відбувається так

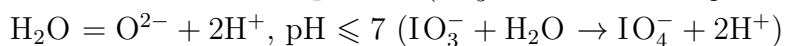
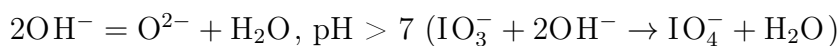
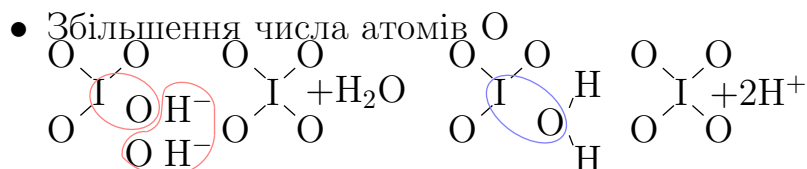
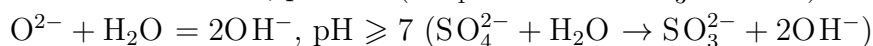
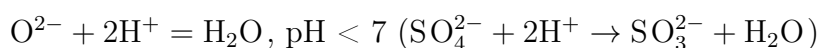
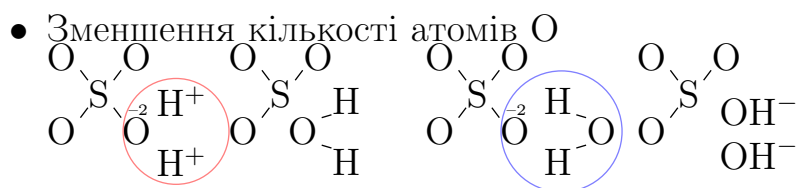
- $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH} < 7$ (кисле середовище)
- $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ при $\text{pH} = 7$ (нейтральне середовище)
- $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ при $\text{pH} > 7$ (лужне середовище)
- Інший приклад – HNO_3
 - концентрована відновлюється до NO_2
 - розведена відновлюється до NO
 - сильними відновниками відновлюється аж до NH_4^+

3.2 Зміна складу частинок

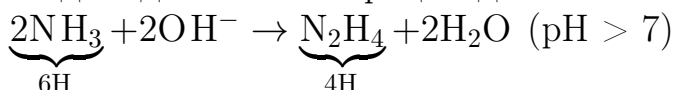
- Кількість атомів елемента, що змінює ступінь окиснення, балансується множниками



- Оксигеновий склад змінюється за допомогою H^+ , OH^- чи H_2O залежно від pH середовища



- Іноді подібна схема працює для *інших атомів*:



3.3 Напівреакції

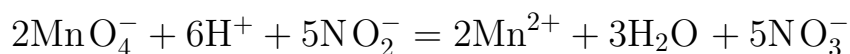
- На основі схеми окиснення або відновлення будується напівреакція (окиснення чи відновлення)
- Баланс складається у 3 етапи
 - за елементом, що змінює ступінь окиснення
 - за киснем
 - за електронами
- Приклад з відновленням: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{pH} < 7$
 - $1\text{MnO}_4^- \rightarrow 1\text{Mn}^{2+}$
 - $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Приклад з окисненням: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{pH} < 7$
 - $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 - $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$
 - $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6e = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$

3.4 Складування напівреакцій

- Дві напівреакції потрібно скласти для одержання рівняння ОВР у іонно-молекулярній формі
- Ключова вимога: формальне скорочення електронів з рівняння реакції
- Наприклад
$$\begin{array}{l|l} \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} & 2 \\ \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2e = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ & 5 \\ \hline 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} = & \\ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ & \end{array}$$
- Однакові частинки скорочують
$$2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{NO}_2^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{NO}_3^-$$

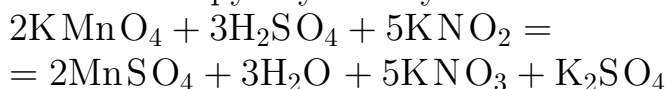
3.5 Молекулярна форма ОВР

- Іонно-молекулярне рівняння описує сутність процесу



Перманганат-іон у кислому середовищі окиснює нітрат (III)-іон до нітрат-іону.

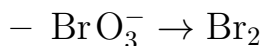
- При переході до молекулярної форми катіони та аніони повинні зв'язатися між собою
- У молекулярному рівнянні можуть з'явитися додаткові частинки, що формально не беруть участь у окисненні чи відновленні



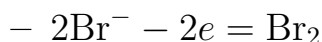
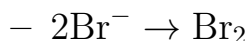
3.6 Приклади

- $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

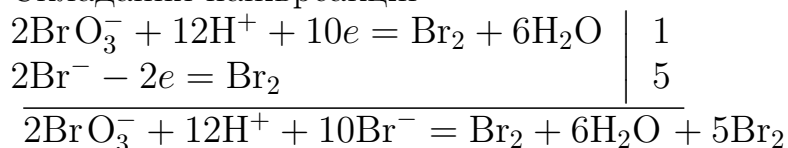
- Схема відновлення:



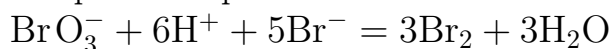
- Схема окиснення:



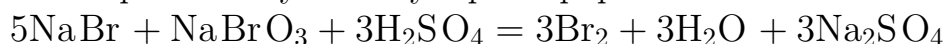
- Складання напівреакцій



- Скорочення рівняння

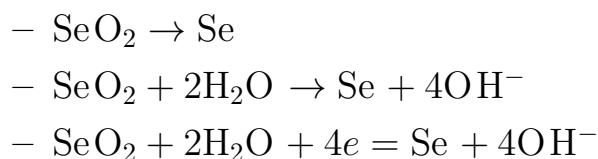


- Запис рівняння у молекулярній формі

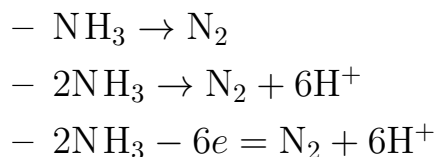




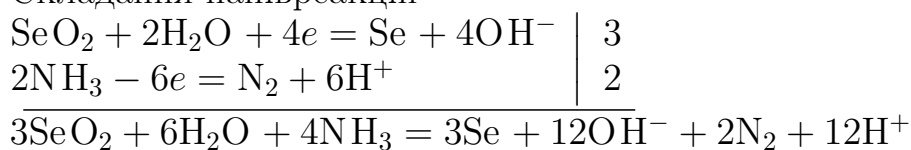
- Схема відновлення:



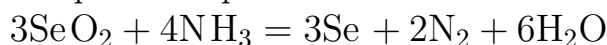
- Схема окиснення:



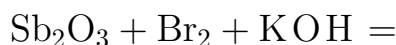
- Складання напівреакцій



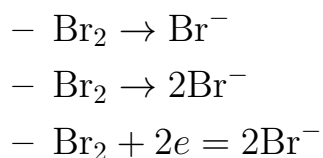
- Скорочення рівняння



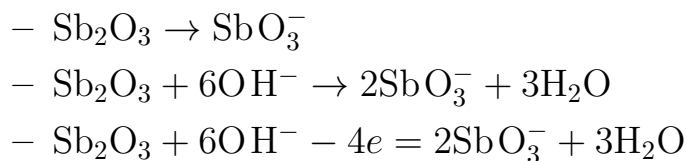
- Отримане після скорочення рівняння є молекулярним



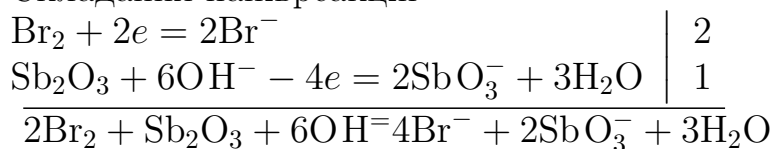
- Схема відновлення:



- Схема окиснення:



- Складання напівреакцій



- Запис рівняння у молекулярній формі

