

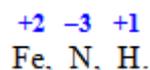
Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления

Во многих реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим. Это особый вид химического взаимодействия – окислительно-восстановительные реакции. Примером таких реакций являются процессы горения, фотосинтез в растениях, дыхание, метаболические процессы в живых организмах, коррозия металлов и другие.

Окислительно-восстановительными называются такие химические реакции, при которых **изменяются степени окисления у атомов** одного или нескольких элементов, входящих в состав исходных веществ.

Условные заряды, которые возникли бы на атомах при условии образования между ними ионной связи, называются степенью окисления.

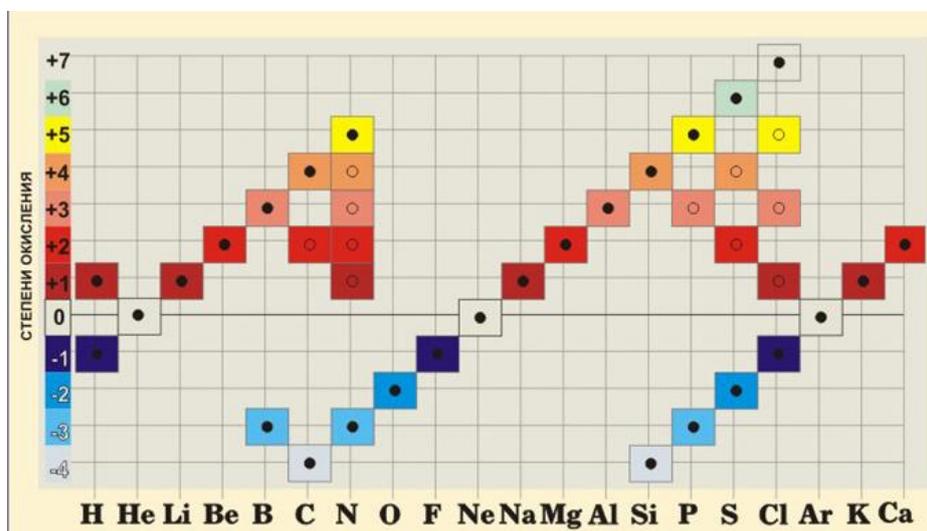
Степень окисления может иметь отрицательное, положительное, нулевое и дробное значения. Она записывается над символом элемента арабской цифрой со знаком «+» или «-» *перед* ней, например:



Степень окисления отличается от заряда иона: заряды ионов записываются арабскими цифрами со знаком «+» или «-» *после* цифры и размещаются вверху справа от символов химических элементов, например, Mg^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-} .

Для нахождения степени окисления атомов в соединениях используют несколько **правил**.

- 1. Атомы элементов в простом веществе имеют нулевую степень окисления**, ст. ок. = 0, например: N_2^0 , O_3^0 , S_8^0 , P_4^0 , Ne^0 .
- 2. Степень окисления кислорода в сложных соединениях равна - 2**, за исключением пероксидов ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$), озонидов ($\text{KO}_3^{-1/3}$), надпероксидов ($\text{K}_2\text{O}_4^{-1/2}$), фторидов кислорода (O^{+2}F_2 , $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$).
- 3. Водород в сложных соединениях имеет степень окисления +1** (H_2^{+1}O , H^{+1}F , $\text{H}_3^{+1}\text{PO}_4$), кроме гидридов активных металлов: CaH_2^{-1} , NaH^{-1} .
- 4. Фтор F** как наиболее электроотрицательный элемент в сложных соединениях проявляет степень окисления **-1**, например: AlF_3^{-1} , SOF_2^{-1} , OF_2^{-1} .
- 5. Степень окисления атомов щелочных металлов** (Li, Na, K и др.) в сложных соединениях равна **+1** (рис. 5.8), а **щелочноземельных** (Ca, Sr, Ba) – **+2**.



6. В нейтральных молекулах алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов равна нулю (рис. 5.9 а), а в ионе – заряду иона (рис. 5.9 б). По этому правилу можно определить степень окисления атомов любого элемента в молекуле или ионе. Например, степени окисления атомов S и Cr в молекуле BaSO₄ и ионе Cr₂O₇²⁻ можно рассчитать с помощью алгебраических уравнений с одним неизвестным:

$$\begin{aligned} & \overset{+2}{\text{Ba}} \overset{x}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}_4} \quad +2 + x + 4 \cdot (-2) = 0, \quad x = -2 - 4 \cdot (-2) = +6, \\ & \overset{2x}{\text{Cr}_2} \overset{-2}{\text{O}_7} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2, \quad x = 1/2 (2 - 7 \cdot (-2)) = +6. \end{aligned}$$

The diagram illustrates the algorithm for determining the oxidation state of an unknown element in a molecule (a) and an ion (b). It is divided into three steps:

- Шаг I:** $\Sigma(\text{ст.ок. всех атомов в мол-ле}) = 0$ for molecules and $\Sigma(\text{ст.ок. всех атомов в ионе}) = Z$ for ions, where Z is the charge.
- Шаг II:** Write down the known oxidation states. For CO₂, oxygen is -2. For SO₄²⁻, sulfur is -2 and oxygen is -2.
- Шаг III:** Calculate the unknown oxidation state. For CO₂, x + 2(-2) = 0, so x = +4. For SO₄²⁻, x + 4(-2) = -2, so x = +6.

Рисунок 5.9 – Схема алгоритма определения неизвестной степени окисления: а) молекулы CO₂; б) иона SO₄²⁻.

7. Высшая (максимальная) степень окисления для большинства элементов определяется по номеру группы периодической системы: **max. ст. ок. = номер группы**. Так, марганец находится в седьмой группе, поэтому его высшая степень окисления равна +7. Исключением из этого правила является подавляющее большинство d-элементов (рис. 5.10), а также такие элементы (в скобках отмечена их max ст. ок.): кислород (+2), фтор (0), бром (+5), криптон (+2).

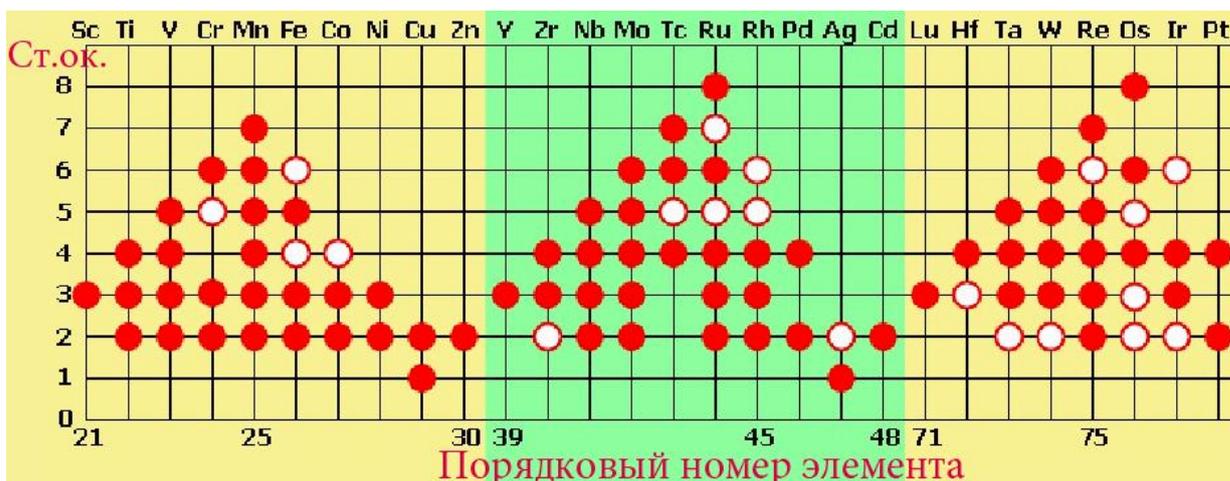


Рисунок 5.10 – Степени окисления d-элементов

8. Низшая (минимальная) степень окисления для атомов элементов IVA–VIIA-подгрупп рассчитывается из соотношения: **min. ст. ок. = (номер группы – 8)**, например, для элемента VIA-подгруппы селена (Se) низшая степень окисления равна 6 – 8 = –2. Для d-элементов низшая степень окисления равняется нулю.

Пример 5.1. Рассчитайте степени окисления элементов в соединениях: PH₃, SO₂, NH₄NO₃, Na₂HPO₄.

Решение. В фосфине PH_3 атомы водорода проявляют постоянную степень окисления +1, значит, сумма степеней окисления всех атомов H равна $+1 \cdot 3 = +3$. Атом фосфора должен проявлять одинаковую по абсолютной величине, но противоположную по знаку степень окисления, т. е. -3 . Получаем: $\text{P}^{-3}\text{H}^{+1}_3$.

В оксиде серы (IV) SO_2 степень окисления кислорода равна -2 , тогда в сумме на двух атомах O должно быть $-2 \cdot 2 = -4$, а на S – противоположная по знаку степень окисления, т. е. $+4$. Значит, имеем $\text{S}^{+4}\text{O}_2^{-2}$.

В гидроортофосфате натрия Na_2HPO_4 постоянные степени окисления проявляют элементы Na (+1),

H (+1), O (-2). Составим простейшее уравнение, обозначив через x степень окисления атома P:

$$3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0,$$

отсюда $x = +5$.

Следовательно, $\text{Na}_2^{+1}\text{H}^{+1}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$.

Контрольные вопросы

1. Что называется степенью окисления?
2. Расскажите правила для определения степеней окисления.
3. Какую степень окисления имеют атомы элементов в простых соединениях?
4. Какие элементы проявляют постоянные степени окисления в сложных соединениях? Приведите примеры.
5. Какие степени окисления проявляют водород и кислород в сложных соединениях?
6. Какие степени окисления в сложных соединениях характерны для таких металлов: *Na, Cs, Be, Mg, Al, Li, K, Ba, Cd, Zn, Rb*?
7. Какую степень окисления проявляет фтор F в сложных соединениях?
8. Какую степень окисления проявляют инертные элементы?
9. Как определить максимальную степень окисления элементов?
10. Какая степень окисления называется минимальной? Как рассчитать минимальную степень окисления?
11. Какими могут быть максимальная и минимальная степени окисления таких элементов: *N, S, Cl, Mn, Cr, Si, P, Se, As, Ga, V, Ti, Hg, Ge*?
12. Чему равны суммы степеней окисления всех атомов, которые входят в состав молекулы, иона?

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислите степень окисления каждого элемента в соединениях:
 - а) *S, H₂S, SO₂, SO₃, H₂SO₃, KHS, CaSO₄, Na₂S₂O₃, Na₂S₄O₆*;
 - б) *N₂, NH₃, HNO₂, N₂O₅, NO, N₂O*;
 - в) *Cr, Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇, Cr(OH)₃, K₂CrO₄, CrCl₃*;
 - г) *AsH₃, KH₂AsO₃, Ba(AsO₄)₂, (CaOH)₃AsO₄, As₂O₅, AsCl₃*;
 - д) *PH₃, P₂H₄, PH₄Cl, P₂O₅, Na₂HPO₄, Na₂H₂P₂O₇, Al(PO₃)₃*;
 - е) *V(OH)₂, NH₄VO₃, V₂O₃, H₆V₁₀O₂₈*;
 - ж) *CHCl₃, CO, CO₂, HCN, HCOOH, CF₂, NaHCO₃*;
 - з) *CaF₂, KHF₂, F₂, OF₂*;
 - и) *BaCl₂, KClO₃, Ca(ClO)₂, CrO₂Cl₂, NaClO₄, FeCl₂, FeCl₃, KClO₂*;
 - к) *H₂O, H₂O₂, OF₂, KO₃, K₂O₄, BaO₂, BaO, NaO₂*.
2. Вычислите степень окисления каждого элемента в ионах: *HSO₄⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, ClO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, Mn²⁺, Fe(OH)₂⁺, [Cu(NH₃)₂]²⁺, PO₄³⁻, PH₄⁺, MnO₄²⁻, [Al(OH)₆]³⁻, IO₆⁵⁻, VO₂²⁺, TiO²⁺, H₂PO₃⁻, FeOH²⁺*.

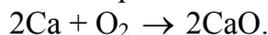
3. Как называется условный заряд на атоме в молекуле, который определяется на основании допущения, что все связи между атомами являются ионными: а) заряд иона; б) степень окисления; в) ковалентность; г) стехиометрическая валентность?
4. Какой основной признак характерен для окислительно-восстановительных реакций: а) образование нескольких веществ из одного, имеющего более сложный состав; б) образование одного сложного вещества в результате соединения нескольких простых; в) изменение степеней окисления атомов одного или нескольких элементов; г) укрепление связей между атомами?
5. Какая из перечисленных реакций относится к окислительно-восстановительным: а) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$; б) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$; в) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$?
6. В каком случае приведены только элементы, проявляющие в сложных соединениях постоянную степень окисления: а) Hg, Cl, O; б) Mn, H, C; в) Ba, F, Cd; г) S, N, Ni?
7. В каком ионе степень окисления хрома равна +6: а) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; в) CrO_2^- ; г) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$?
8. В каком ионе степень окисления йода равна +7: а) $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$; б) IO_2^- ; в) IO_3^- ; г) IO^- ?
9. В каком ионе степень окисления тантала равна +5: а) TaO^+ ; б) TaO^{2+} ; в) TaO_3^- ; г) TaO_3^{2-} ?
10. Рассчитайте степени окисления Фосфора в соединениях $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$; Ca_3P_2 : а) +3 и -2; б) г) +3 и -4; в) г) +5 и +3; г) +5 и -3.
11. Рассчитайте степени окисления марганца в ионах $\text{Mn}(\text{OH})_2^{2+}$ и MnO_4^{2-} : а) +4 и +6; б) +3 и +7; в) +2 и +4; г) +6 и +4.
12. В каком соединении сера проявляет свою высшую степень окисления: а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; б) SOCl_2 ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
13. В каком соединении сера проявляет свою низшую степень окисления: а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; б) SOCl_2 ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
14. Атомы каких элементов изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{Zn} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$: а) Zn, N; б) K, H; в) H, O; г) K, O?
15. Атомы каких элементов изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$: а) H, N; б) As, N; в) H, O; г) N, O?
16. Атомы каких элементов изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$: а) K, O; б) H, O; в) S, H; г) Mn, C?
17. Атомы каких элементов изменяют свои степени окисления в ходе реакции, протекающей по схеме: $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$: а) K, S, O; б) Na, K, O; в) Cr, S, N; г) Na, S, O?

Процессы окисления и восстановления.

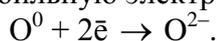
Окислители и восстановители

В окислительно-восстановительных реакциях причиной изменения степеней окисления может быть *смещение* электронов от одного реагента (восстановителя) к другому (окислителю). Это смещение принимают за *полный переход электронов* от атомов одного элемента к атомам другого.

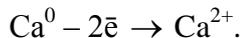
Рассмотрим горение кальция в кислороде согласно уравнению



Этот процесс можно рассматривать как переход двух электронов от атома кальция к атому кислорода, вследствие чего образуются отрицательно заряженные ионы кислорода, которые приобретают стабильную электронную конфигурацию $2s^2 2p^6$:

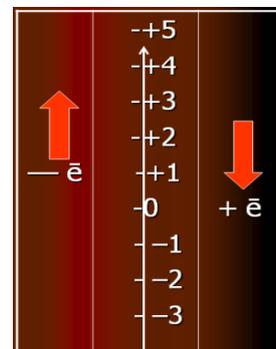
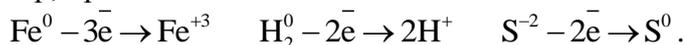


У атома кальция, который отдает два 4s-электрона и превращается в положительный ион, тоже появляется стабильная электронная конфигурация ($3s^2 3p^6$):

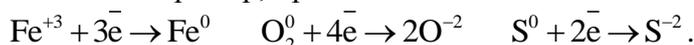


Процесс **отдачи электронов**, называется **окислением**. При этом степень окисления повышается.

Например, процессы окисления:



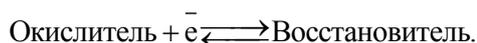
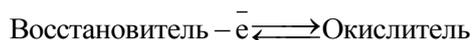
Процесс **присоединения электронов** называется **восстановлением**. При этом степень окисления уменьшается. Например, процессы восстановления:



Вещество, содержащее атомы элемента, которые присоединяют электроны, называется **окислителем**.

Вещество, атомы элемента которого отдают электроны, называется **восстановителем**.

Оба процесса являются обязательными и происходят одновременно (рис. 5.11):



Пример 5.2. Определить процессы окисления и восстановления в приведенных схемах:

а) $S^0 \rightarrow S^{+4}$; б) $Al^{+3} \rightarrow Al^0$.

Решение. а) В переходе $S^0 \rightarrow S^{+4}$ степень окисления серы повышается от 0 до +4, то есть атом серы отдает электроны. Это процесс окисления:

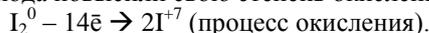


б) В переходе степень окисления алюминия снижается от +3 до 0, атом алюминия присоединяет электроны. Это процесс восстановления:



Пример 5.3. Какой процесс – окисление или восстановление – происходит в переходе $I_2 \rightarrow IO_6^{5-}$?

Решение. Определяем степени окисления элемента йода в I_2 и в ионе IO_6^{5-} : они равны 0 и +7 соответственно. Видно, что атомы йода повысили свою степень окисления, следовательно I_2 окислился:



Окислительно-восстановительные свойства веществ зависят от многих факторов (рис. 5.12): строения атомов и положения элементов в периодической



Рисунок 5.11 – Взаимозависимость процессов окисления и восстановления

системе, а также от значения степени окисления элементов, входящих в состав соединения.

В малых периодах с возрастанием порядкового номера элемента уменьшается атомный радиус,

| | | | | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ | | | | | | | | |
| Na ⁰ | Al ⁰ | Zn ⁰ | H ⁰ | Cu ⁰ | I ⁰ | Cl ⁰ | Mn ²⁺ | O ²⁻ |
| ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ | | | | | | | | |
| Na ⁺ | Al ³⁺ | Zn ²⁺ | H ⁺ | Cu ²⁺ | I ⁻ | Cl ⁻ | MnO ₄ ⁻ | O ⁻ |

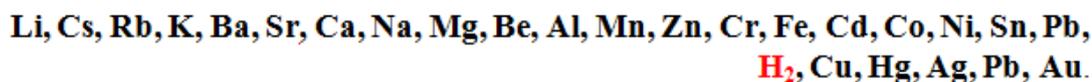
Рисунок 5.12 – Сравнительная шкала для качественной оценки окислительно-восстановительных способностей некоторых катионов и анионов

а количество валентных электронов на внешнем слое увеличивается, поэтому ослабляется способность атома отдавать электроны и, наоборот, усиливается способность присоединять их, т. е. восстановительные свойства уменьшаются, а окислительные – возрастают.

В главных подгруппах по мере увеличения заряда ядра возрастает как количество электронных слоев, так и радиус атома, внешние электроны размещаются все дальше от ядра и сильнее экранируются внутренними электронными слоями. По этой причине облегчается отдача электронов (следовательно, усиливается восстановительная активность) и затрудняется их присоединение (ослабляются окислительные свойства атомов элементов).

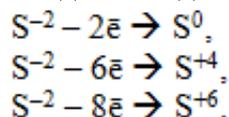
Типичные восстановители

1. Нейтральные атомы металлов и некоторых неметаллов (H₂, B, C, Si). Особенно важны металлы IA-, IIA-подгрупп, Al, Zn, Fe. Восстановительные свойства металлов в реакциях, протекающих в водных растворах, уменьшаются от начала к концу ряда напряжений металлов:



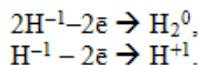
В химических реакциях металлы отдают электроны и окисляются по схеме
 $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{+n}$.

2. Отрицательно заряженные ионы неметаллов Eⁿ⁻. Например, сульфид-ион может окисляться до свободной серы S⁰ и до более высоких степеней окисления:

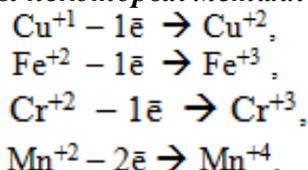


При одинаковом отрицательном заряде восстановительные свойства ионов возрастают с увеличением атомного радиуса. Так, среди галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются в ряду: Cl⁻¹, Br⁻¹, I⁻¹. Фторид-ион F⁻¹ восстановительных свойств вообще не проявляет.

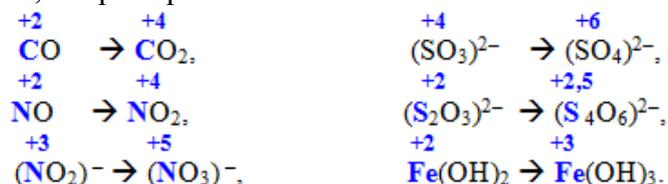
К этой группе восстановителей относятся гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов (NaH, CaH₂), содержащие гидрид-ион H⁻, который легко окисляется:



3. Ионы некоторых металлов в низких степенях, например:

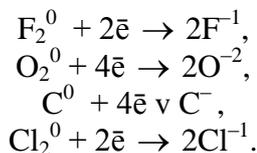


4. Сложные ионы или молекулы, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, например:

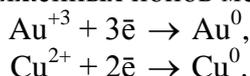


Типичные окислители

1. Нейтральные атомы и молекулы неметаллов. Самые сильные окислители среди простых веществ размещаются в VIIA- и VIA-подгруппах, а наиболее слабые – атомы элементов IVA-подгруппы. В пределах одной подгруппы с возрастанием порядкового номера окислительные свойства убывают, поэтому наиболее активным окислителем является фтор:



2. Положительно заряженные ионы металлов. Окислительные свойства ионов металлов уменьшаются от конца ряда напряжений к его началу, т. е. самый сильный окислитель среди положительно заряженных ионов металлов – катион золота (+3):



Если для металла возможны переменные степени окисления, то его окислительные свойства тем сильнее, чем более высокую степень окисления проявляют атомы металла. Например, Cu^{3+} более сильный окислитель, чем Cu^{2+} .

3. Положительно заряженные ионы водорода H^+ окисляют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, а сами при этом восстанавливаются:

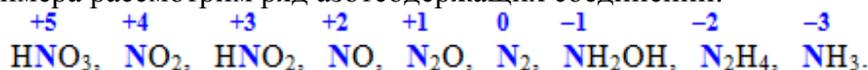


4. Сложные молекулы или ионы, содержащие атомы элементов в максимальной (или достаточно высокой) степени окисления: концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 и их соли; кислотные остатки ClO_3^- , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. п.

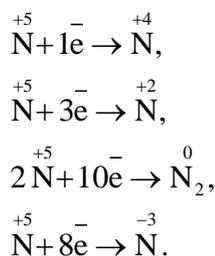
Степень окисления, которую проявляют атомы элемента в конкретном соединении, существенным образом влияет на окислительно-восстановительные свойства:

с повышением степени окисления увеличивается окислительная способность атомов элемента, а с понижением, наоборот, усиливаются их восстановительные свойства.

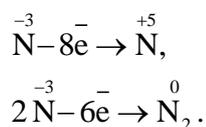
Для примера рассмотрим ряд азотсодержащих соединений:



Азотная кислота HNO_3 , в которой азот (+5) находится в максимальной степени окисления, проявляет *только окислительные* свойства и может *только восстанавливаться* по одной из схем:

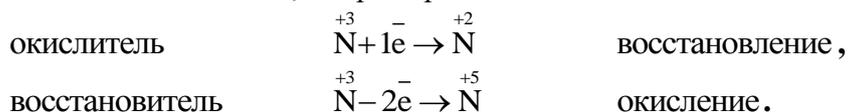


Аммиак NH_3 содержит азот (-3) в минимальной степени окисления, поэтому он является *только восстановителем* и может *только окисляться*, например:



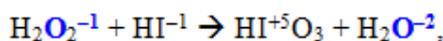
Соединения, в которых азот находится в промежуточных степенях окисления (от +4 до -2), в зависимости от условий могут проявлять как окислительный, так и

восстановительный характер. Такая способность называется *окислительно-восстановительной двойственностью*, например:

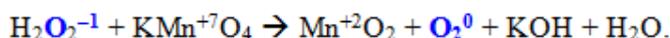


Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления, в зависимости от условий реакции могут проявлять либо восстановительные, либо окислительные свойства.

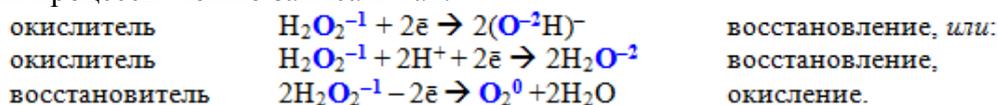
Характерным примером может служить пероксид водорода H_2O_2 и другие пероксиды, которые с более сильными восстановителями ведут себя как окислители:



а с более сильными окислителями – как восстановители:

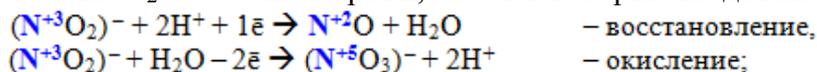


Эти процессы можно записать так:

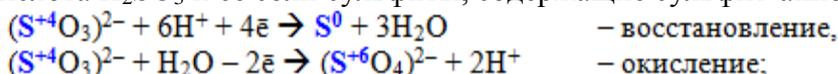


Аналогичные свойства характерны и для многих других соединений, например:

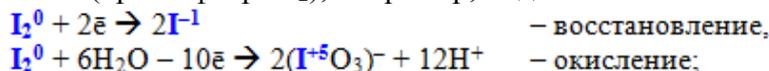
- азотистая кислота HNO_2 и ее соли нитриты, в состав которых входит нитрит-ион NO_2^- :



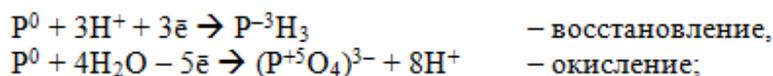
- сернистая кислота H_2SO_3 и ее соли сульфиты, содержащие сульфит-анион SO_3^{2-} :



- свободные галогены (кроме фтора F_2), например, йод:



- фосфор – P:



- свободная сера S:



Общий вывод об окислительной и восстановительной способности веществ:

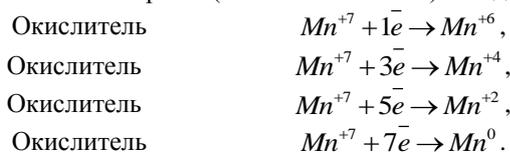
1. Атомы элементов в **максимальных степенях окисления** могут **только принимать электроны** и проявлять в окислительно-восстановительных реакциях **исключительно окислительные свойства**. Например: HN^{+5}O_3 , $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$

2. Атомы элементов в **минимальных степенях окисления** могут **только отдавать электроны** и проявлять **только восстановительные свойства**. Например: Mg^0 , Al^0 , Fe^0 , N^{-3}H_3 , H_2S^{-2} , HCl^{-1} .

Атомы элементов в **промежуточных степенях окисления** могут как **принимать**, так и **отдавать** электроны, поэтому в зависимости от условий способны проявлять **окислительно-восстановительную двойственность**. Например: N^{+2}O , KN^{+3}O_2 , N^{+4}O_2 , $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$.

Пример 5.4. Какие свойства будут проявлять атомы элемента марганца в соединениях: KMnO_4 , MnO_2 , MnSO_4 , Mn ?

Решение. В соединении $KMnO_7$ марганец (+7) имеет максимальную степень окисления. Поэтому атомы марганца (+7) могут только принимать электроны (быть окислителем) по одной из схем:



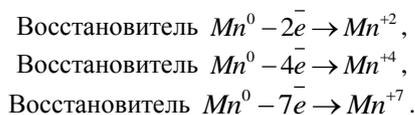
В соединении MnO_2 марганец (+4) имеет промежуточную степень окисления. Он может принимать или отдавать электроны, то есть может быть и окислителем, и восстановителем:



В соединении $MnSO_4$ марганец (+2) находится тоже в промежуточной степени окисления, поэтому проявляет окислительно-восстановительную двойственность и в зависимости от условий может быть окислителем или восстановителем:



В соединении Mn^0 марганец (0) имеет минимальную степень окисления. Он может только отдавать электроны, значит, может быть только восстановителем:

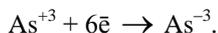


Пример 5.5. Заполните пропуски в полуреакциях: а) $As^{+3} \dots e^- \rightarrow As^{-3}$; б) $2Br^{-1} - 2e^- \rightarrow \dots$

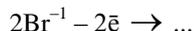
Решение. а) В правой и левой частях электронного уравнения

$$As^{+3} \dots e^- \rightarrow As^{-3}$$

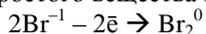
количество атомов мышьяка одинаково, а степень окисления понижается (от +3 до -3). Это происходит в случае присоединения электронов (процесс восстановления). Количество принятых электронов определяем с учетом степеней окисления атомов As до и после реакции: $+3 + x\bar{e} = -3$, откуда $x = 6$. Тогда заданная схема имеет вид:



б) В левой части схемы



находятся два атома брома, значит и в правой части тоже должно быть два атома. Но потеря двух электронов двумя атомами Br^{-1} (процесс окисления) показывает, что они приобрели нулевую степень окисления. Это соответствует образованию простого вещества Br_2^0 . Следовательно, схема полуреакции:



Контрольные вопросы

1. Дайте определение таким понятиям: а) окисление; б) восстановление; в) восстановитель; г) окислитель.
2. Как изменяется степень окисления в результате процесса восстановления? в результате процесса окисления?
3. Какие свойства проявляют атомы элемента в максимальной степени окисления?
4. Какие свойства проявляют атомы элемента в минимальной степени окисления?
5. Какие свойства проявляют атомы элемента в промежуточной степени окисления?
6. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют атомы элемента кислорода в степенях окисления -2, -1, -1/3, 0, +2?
7. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют атомы элемента фосфора в степенях окисления +5, +3, 0, -3?
8. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют атомы элемента азота в степенях окисления +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3?
9. Что называется окислительно-восстановительной двойственностью?
10. В какой степени окисления атомы элементов способны проявлять окислительно-восстановительную двойственность?

11. От чего зависит, какое свойство – окислительное или восстановительное – будут проявлять атомы элементов в промежуточной степени окисления?

Задания для самостоятельной работы

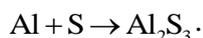
- Окислителем является вещество, содержащее атомы, которые:
а) понижают свою степень окисления; б) отдают электроны; в) повышают свою степень окисления; г) окисляются в процессе реакции.
- В каком из перечисленных случаев происходит процесс восстановления:
а) нейтральные атомы превращаются в отрицательно заряженные ионы;
б) нейтральные атомы превращаются в положительно заряженные ионы;
в) положительный заряд иона увеличивается; г) степень окисления увеличивается?
- В каком случае происходит процесс восстановления:
а) в результате реакции электронная конфигурация атомов не изменяется;
б) степень окисления атомов повышается; в) степень окисления атомов понижается;
г) атомы отдают свои валентные электроны?
- Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют ионы малоактивных металлов с максимально высоким положительным зарядом: а) только окислительные; б) только восстановительные; в) окислительно-восстановительную двойственность; г) высокую устойчивость по отношению к восстановителям?
- Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют атомы элементов в высших степенях окисления: а) окислительно-восстановительную двойственность; б) только восстановительные; в) только окислительные; г) высокую устойчивость по отношению к окислителям?
- Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют атомы элементов в промежуточных степенях окисления:
а) только окислительные; б) только восстановительные;
в) нейтральное отношение к окислителям и восстановителям;
г) окислительно-восстановительную двойственность?
- Определите процесс восстановления и укажите количество присоединенных электронов:
а) $N^{-3} \rightarrow N^+$; б) $Cl^- \rightarrow Cl^+$; в) $S^{+6} \rightarrow S^{+4}$; г) $2H^+ \rightarrow H_2^0$; д) $S^0 \rightarrow S^{-2}$; е) $S^{-2} \rightarrow S^{+6}$.
- Определите процесс окисления и укажите количество электронов, которое отдает атом восстановителя:
а) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+3}$; б) $2O^{-2} \rightarrow O_2^0$; в) $Al^{+3} \rightarrow Al^0$; г) $N^{+5} \rightarrow N^{-3}$; д) $S^{+4} \rightarrow S^0$; е) $Cl^{+3} \rightarrow Cl^{+7}$.
- Какие процессы – окисления или восстановления – происходят в данных схемах? Вычислите количество электронов, которые присоединяет или отдает атом:
а) $S^0 \rightarrow H_2S$; б) $SO_3^{-2} \rightarrow SO_4^{-2}$; в) $NO \rightarrow NO_2$; г) $NH_3 \rightarrow N_2^0$; д) $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$;
е) $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$; ё) $Cl_2^0 \rightarrow ClO_3^-$; ж) $Cl_2^0 \rightarrow Cl^-$; з) $O_2^0 \rightarrow O^{-2}$; и) $Mg^{+2} \rightarrow Mg^0$;
й) $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$; к) $Mn^0 \rightarrow Mn^{+2}$; л) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$; м) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{-2}$;
н) $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr^{+3}$; о) $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+2}$.
- Определите окислители и восстановители среди данных соединений:
а) Cr , Cr_2O_3 , $K_2Cr_2O_7$; б) N_2 , NH_3 , HNO_3 ; в) PH_3 , HPO_3 , Na_3PO_4 ; г) Fe , FeO , Fe_2O_3 ; д) NH_4OH , N_2O_5 , $NaNO_3$; е) Pb , PbO , PbO_4 .
- Какие из данных ионов могут быть восстановителями? Почему?
 Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cu^+ , Al^{3+} , VO_3^- , Fe^{2+} , I^- , Fe^{3+} , IO_4^- , F^- ?
- В каком превращении осуществляется процесс окисления:
а) $NO_3^- \rightarrow NO_2$; б) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$; в) $NH_3 \rightarrow NO$; г) $Fe(OH)_3 \rightarrow FeCl_3$?
- В каком превращении осуществляется процесс восстановления:
а) $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$; б) $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$; в) $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$; г) $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$?

14. Среди приведенных веществ укажите те, которые в окислительно-восстановительных реакциях могут быть только восстановителями:
а) KNO_2 ; б) NH_3 ; в) Cl_2 ; г) H_2O_2 .
15. Атомы какого элемента восстанавливаются в результате реакции, протекающей по схеме: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$:
а) N; б) H; в) Cr; г) O?
16. В каком превращении осуществляется процесс восстановления:
а) $\text{P}^0 \rightarrow \text{PH}_3$; б) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; в) $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3$; г) $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$?
17. В каком превращении осуществляется процесс восстановления: а) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^-$; б) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_3^{2-}$; в) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$; г) $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$?
18. Какая схема отражает процесс, проходящих без изменения степеней окисления у атомов всех элементов:
а) $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; б) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$; в) $[\text{CuCl}_4]^- \rightarrow \text{CuCl}_2$; г) $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_3$?
19. В каком превращении осуществляется процесс окисления:
а) $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^-$; в) $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4$; г) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HCOO}^-$?
20. В каком превращении осуществляется процесс восстановления:
а) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$; б) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$; в) $\text{HS}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; г) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$?
21. В каждой паре приведенных реакций определите, окислителем или восстановителем является выделенное шрифтом вещество, которое повторяется в обеих реакциях:
- $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{KCl}$,
 $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{PbO}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{H}_2\text{S} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{NaOH}$;
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{FeSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Fe}$;
 - $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{HCl} \rightarrow \text{As} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$,
 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HI} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}$,
 $\text{C} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$.

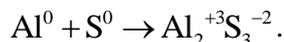
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций и расстановка коэффициентов в них имеет определенный алгоритм, который рассмотрим на примере взаимодействия алюминия с серой.

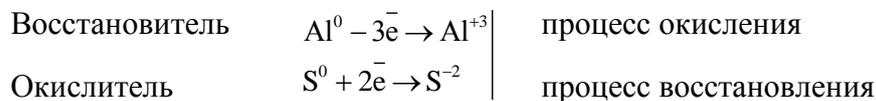
1. Записываем схему реакции:



2. Определяем степени окисления элементов до и после реакции:



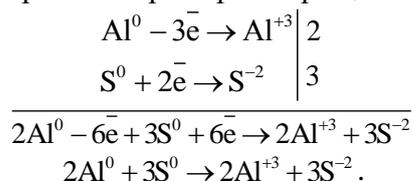
3. Составляем соответствующие **полуреакции**, то есть электронные уравнения процессов окисления и восстановления. Алюминий изменяет степень окисления от 0 до +3. Степень окисления повышается. Алюминий отдает три электрона. Это процесс окисления. Алюминий – восстановитель. У серы степень окисления понижается от 0 до –2. Сера присоединяет два электрона. Это процесс восстановления. Сера – окислитель.



Запомните!

Общее количество электронов, которые отдает восстановитель, равно общему количеству электронов, которое присоединяет окислитель.

4. Подбираем множители, на которые необходимо умножить каждый член обеих полуреакций, чтобы количество электронов, которые отдает восстановитель, равнялось количеству электронов, которое присоединяет окислитель. Записываем множители за длинной вертикальной черточкой справа от уравнений электронных полуреакций. С учетом множителей последовательно складываем левые и правые части полуреакций и записываем под длинной горизонтальной линией. Сокращаем подобные члены (в рассмотренном примере сокращаются члены «+6e⁻» и «-6e⁻»):



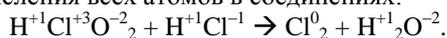
5. Переносим коэффициенты в уравнение реакции:



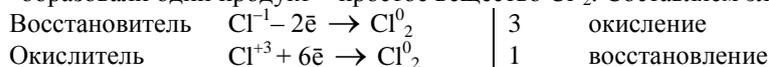
Пример 5.6. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме



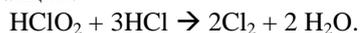
Решение. Определяем степени окисления всех атомов в соединениях:



Видно, что степени окисления изменились только у атомов элемента хлора, входящих в состав разных веществ: хлористой кислоты HClO₂ (Cl⁺³) и гипохлоритной кислоты HCl (Cl⁻¹). Однако в результате реакции Cl⁺³ и Cl⁻¹ образовали один продукт – простое вещество Cl⁰₂. Составляем электронные полуреакции:

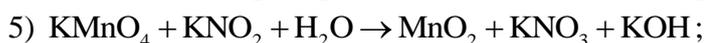
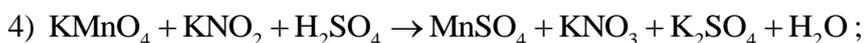
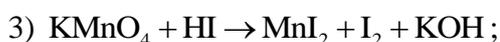
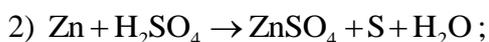


Полученные таким путем коэффициенты переносим в уравнение реакции (при этом коэффициент 1 не ставится), а остальные коэффициенты (перед формулой H₂O) находим методом подбора, анализируя количества атомов H и O до и после реакции:



Задания для самостоятельной работы

1. Подберите коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций. Определите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель:

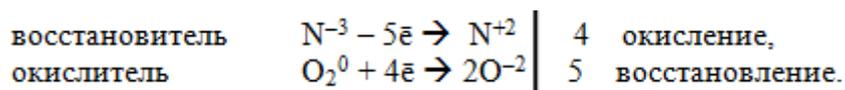
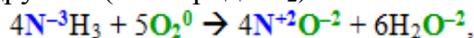


- 6) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 8) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 9) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$;
- 10) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 11) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 12) $\text{PbO}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 13) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 14) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 15) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 16) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 17) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 18) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 19) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 20) $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 21) $\text{KCrO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 22) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 23) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 24) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$;
- 25) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 26) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 27) $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 28) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_4 + \text{KOH}$;
- 29) $\text{KClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 30) $\text{FeCl}_3 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HCl}$.

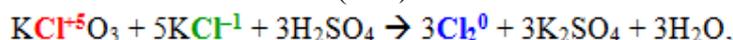
Типы окислительно-восстановительных реакций

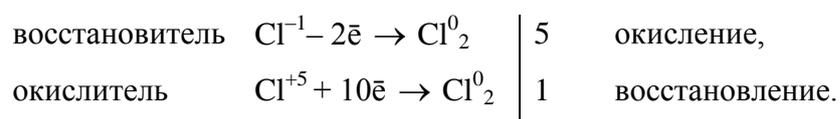
Окислительно-восстановительные реакции делятся на три типа.

I. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в которых *атомы* элемента – **окислителя** и атомы элемента – **восстановителя** входят в состав *разных* исходных **веществ**. Например, реакция окисления аммиака кислородом, в которой восстановитель (N^{-3}) входит в состав одного исходного соединения (аммиака NH_3), а окислитель (O^0) – в состав другого (кислорода O_2):

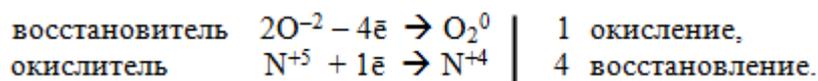
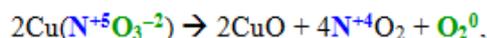


К этому типу принадлежат также реакции *межмолекулярной коммутации* – между *разными* исходными **веществами**, которые **содержат атомы одного элемента в разных степенях окисления**. Например, реакция между хлоратом калия (KClO_3), в состав которого входят атомы элемента-окислителя (Cl^{+5}), и хлоридом калия (KCl), который содержит атомы элемента-восстановителя (Cl^{-1}):

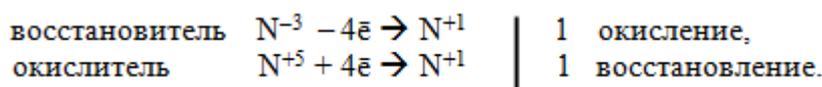
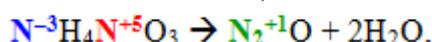




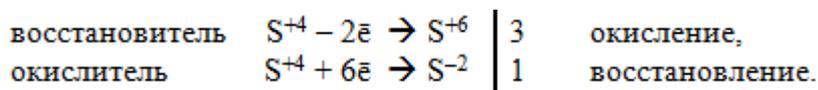
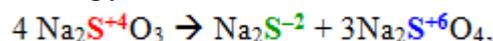
II. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых атомы **элемента-окислителя** и атомы **элемента-восстановителя** входят в **состав одного соединения**. Например, реакция разложения нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, при которой атомы элемента-окислителя (N^{+5}) и атомы элемента-восстановителя (O^{-2}) входят в состав одного вещества $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:



К этому типу принадлежат и реакции **внутримолекулярной конмутации** – разложения веществ, которые содержат **атомы одного элемента в разных степенях окисления**. Например, реакция разложения нитрата аммония, в которой атомы одного элемента – азота – входят в состав одного соединения, но проявляют разные степени окисления (восстановитель N^{-3} и окислитель N^{+5}):



III. Диспропорционирование – окислительно-восстановительные реакции, при которых **окислителем** и **восстановителем** являются **атомы одного элемента**, входящие в **состав одного соединения и проявляющие одну степень окисления**. Например, реакция разложения сульфита натрия Na_2SO_3 . В одном веществе (Na_2SO_3) атомы одного элемента – серы (+4) – одновременно являются окислителем и восстановителем, то есть часть атомов S^{+4} восстанавливается, а другая часть атомов S^{+4} окисляется:

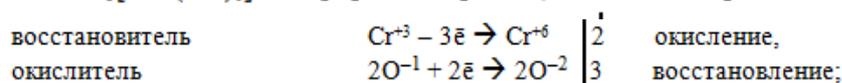
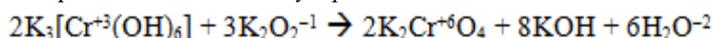


Пример VI.12. Исходя из степеней окисления атомов элементов в предложенных схемах, определите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждая из них:

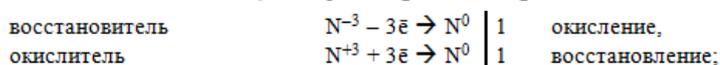
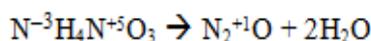
- а) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Au} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$;
 г) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$; д) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Решение. Для установления типа окислительно-восстановительной реакции необходимо определить степени окисления элементов и проанализировать, в состав каких веществ входят атомы с изменяющимися степенями окисления. Указываем степени окисления только для элементов-восстановителей и элементов-окислителей.

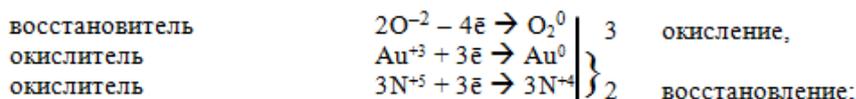
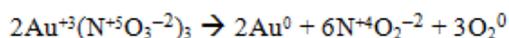
а) элемент-окислитель (O^{-1}) и элемент-восстановитель (Cr^{+3}) входят в состав молекул разных веществ – K_2O_2 и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, поэтому тип реакции – **межмолекулярная ОВР**:



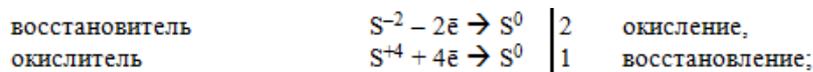
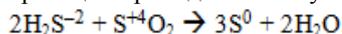
б) элемент-окислитель (N^{+5}) и элемент-восстановитель (N^{-3}) имеют разные степени окисления, но входят в состав одного вещества (NH_4NO_3), следовательно, данная реакция протекает по **типу внутримолекулярной конмутации**:



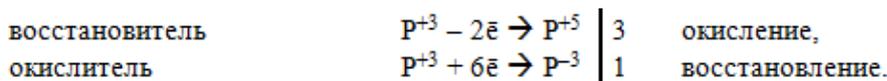
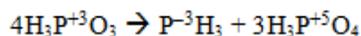
в) элементы-окислители (Au^{+3} и N^{+5}) и элемент-восстановитель (O^{-2}) входят в состав одного вещества ($\text{Au}(\text{NO}_3)_3$), но являются атомами разных элементов, значит, тип реакции – **внутримолекулярная ОВР**:



з) атомы окислителя (S^{+4}) и атомы восстановителя (S^{-2}) входят в состав разных веществ, но относятся к одному элементу – сере, поэтому данная реакция проходит по типу *межмолекулярной конмутации*:



д) атомы окислителя (P^{+3}) и атомы восстановителя (P^{+3}) не только входят в состав одного вещества (H_3PO_3) и являются атомами одного элемента – фосфора и проявляют одинаковую степень окисления (+3), поэтому тип этой ОВР – *диспропорционирование*:



Контрольные вопросы

1. Какие окислительно-восстановительные реакции называются межмолекулярными?
2. Какие окислительно-восстановительные реакции называются внутримолекулярными?
3. Какие окислительно-восстановительные реакции называются реакциями диспропорционирования?

Задания для самостоятельной работы

1. К какому типу ОВР относятся реакции, при которых степени окисления изменяются у атомов только одного элемента, входящих в состав одного вещества и проявляющих одну и ту же степень окисления:
 - а) диспропорционирования; б) внутримолекулярные; в) межмолекулярные; г) конмутации?
2. К какому типу ОВР относятся реакции, при которых степени окисления изменяются у атомов разных элементов, входящих в состав одного вещества:
 - а) диспропорционирования; б) внутримолекулярные; в) межмолекулярные; г) дисмутации?
3. Чем можно объяснить способность H_2O_2 и других пероксидов проявлять окислительно-восстановительную двойственность и диспропорционировать:
 - а) этим соединениям присуще высокое химическое сродство; б) атомы кислорода находятся в промежуточной степени окисления; в) атомы водорода проявляют степень окисления +1; г) эти соединения характеризуются неустойчивостью и быстро разлагаются?
4. Среди перечисленных веществ укажите то, которое может проявлять окислительно-восстановительную двойственность и диспропорционировать:
 - а) KMnO_4 ; б) Na_2SO_4 ; в) Na_2S ; г) Na_2SO_3 .
5. К какому типу ОВР относится реакция, протекающая по схеме: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:
 - а) диспропорционирования; б) внутримолекулярные; в) межмолекулярные; г) дисмутации?
6. К какому типу ОВР относится реакция, протекающая по схеме: $\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
 - а) диспропорционирования; б) внутримолекулярные; в) межмолекулярные; г) конмутации.
7. К какому типу ОВР относится реакция, протекающая по схеме: $\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$:

- а) диспропорционирования; б) внутримолекулярные; в) межмолекулярные; г) конмутации.
8. К какому типу ОВР относится реакция, протекающая по схеме: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2$:
а) диспропорционирования; в) внутримолекулярные; в) межмолекулярные; г) разложения.
9. К какому типу ОВР относится реакция, протекающая по схеме: $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$:
а) межмолекулярные; б) конмутации; в) диспропорционирования; г) внутримолекулярные.
10. Какая реакция протекает по типу диспропорционирования:
а) $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$; б) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
в) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$;
г) $2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?
11. Укажите внутримолекулярную окислительно-восстановительную реакцию:
а) $4\text{HMnO}_4 \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; б) $3\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; г) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$.
12. Среди окислительно-восстановительных реакций выберите реакцию межмолекулярной конмутации:
а) $4\text{Cl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$;
в) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$; г) $2\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOCl}_2 + \text{TiCl}_2 + 2\text{HCl}$.
13. Укажите уравнение межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции:
а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}$; б) $\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$;
в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$.
14. По степеням окисления элементов, которые входят в состав исходных веществ, определите типы окислительно-восстановительных реакций:
- | | |
|--|---|
| 1) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; | 14) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; |
| 2) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$; | 15) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{O}_2$; |
| 3) $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$; | 16) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$; |
| 4) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; | 17) $\text{HClO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_3$; |
| 5) $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{O}_2$; | 18) |
| $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; | |
| 6) $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{TiOCl}_2 + \text{HCl}$; | 19) $\text{HgC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Hg} + \text{CO}_2$; |
| 7) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_4 + \text{O}_2$; | 20) $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Au} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; |
| 8) $\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$; | 21) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$; |
| 9) $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$; | 22) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$; |
| 10) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBr} + \text{HOBr}$; | 23) |
| $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$; | |
| 11) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_4$; | 24) $\text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; |
| 12) $\text{IrCl}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ir}(\text{OH})_4 + \text{HCl} + \text{Cl}_2$; | 25) $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{Se}$. |
| 13) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; | |