ПРАКТИКУМ

По окислительно-восстановительным процессам

1. Определите степень окисления атомов (q), отмеченных звёздочкой, в соединениях: $Na_2S_2^*O_3$, $C_8^*H_{18}$, $K_2Cr_2^*O_7$, $Na_5I^*O_6$, $K_2S_4^*O_6$, $H_2Mn^*O_4$, $H_4P_2^*O_7$, $[Fe^*(OH)_2]_2SO_4$.

Несложное задание, если помнить, что степень окисления атомов щелочных металлов в соединениях постоянна и равна +1, степень окисления атомов водорода равна, как правило, +1. Степень окисления атомов кислорода в соединениях обычно равна -2. При условии электронейтральности молекулы получается:

$Na_2S_2^*O_3$	$2 \cdot (1+) + 2q + 3 \cdot (2-) = 0,$	$\mathbf{q} = 2 +$	$Na_{2}^{+}S_{2}^{2+}O_{3}^{2-}$
$K_2Cr_2^*O_7$	$2\cdot(1+)+2q+7\cdot(2-)=0$	q = 6+	$\mathbf{K}_{2}^{+}\mathbf{Cr}_{2}^{6+}\mathbf{O}_{7}^{2-}$
Na ₅ I*O ₆	$5\cdot(1+)+q+6(2-)=0$	q = 7 +	$Na_{5}^{+}I^{7+}O_{6}^{2-}$
$K_2S_4^*O_6$	$2 \cdot (1+) + 4q + 6 \cdot (2-) = 0$	q = 2,5+	$\mathbf{K}_{2}^{+}\mathbf{S}_{4}^{2,5+}\mathbf{O}_{6}^{2-}$
$H_2Mn^*O_4$	$2\cdot(1+)+q+4\cdot(2-)=0,$	q = 6+	H ₂ Mn ⁶⁺ O ₄ ²⁻
$H_4P_2^*O_7$	$2 \cdot (1+) + 2q + 7 \cdot (2-) = 0,$	q = 5+	$H_4^+ P_2^{5+} O_7^{2-}$

В ситуации $[Fe^*(OH)_2]_2SO_4$ увидим, что заряд катиона этой основной соли равен "1+", так как заряд сульфат—аниона равен "2—". Предыдущие упражнения позволяют сказать, что заряд гидроксильной группы "1—".

Отсюда -

$$[Fe^*(OH)_2]_2SO_4$$
, $[Fe^*(OH)_2]^+$ $q+2(1-)=1+$, $q=3+$ $[Fe^{3+}(OH)_2]_2SO_4$

2. Напишите формулы двух веществ, в молекулах одного из которых атомы фосфора могут быть только восстановителем, а в молекулах другого – только окислителем.

Здесь как раз понадобятся известные нам элементарные сведения о строении атомов, о том, что перенос электронов ($\pm n\bar{e}$) возможен во внешнем валентном слое атома. И о том, что все атомные системы в реакциях с переносом электронов проявляют тенденции к образованию "снаружи" устойчивого октета — как у инертных газов:

Конкретно о фосфоре. Элемент № 15 $1s^22s^22p^63s^23p^3$. На внешнем валентном слое атома фосфора пять электронов. "Сбросим" все пять:

$$P^0 - 5\bar{e} \rightarrow P^{5+} 1s^2 2s^2 2p^6 P_2^{5+} O_5^{2-}$$

В таком состоянии атом фосфора больше не отдаст ни одного электрона. Остаётся одна возможность – только принимать.

Следовательно, P^{5+} в P_2O_5 – окислитель.

С другой стороны, внешний валентный слой атома фосфора в основном состоянии может быть дополнен извне тремя электронами до полного октета:

$$P^0 + 3\bar{e} \rightarrow P^{3-}$$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $P^{3-}H_3^+$

В таком состоянии атом фосфора может только отдавать электроны, поэтому ${\bf P^{3-}}$ в фосфине ${\bf PH_3}$ – только восстановитель.

Иной раз необходимо проявлять особенную осторожность. Например, у атомов фтора узкий интервал изменения степеней окисления: \mathbf{F}_2^0 — только окислитель, \mathbf{F}_2^0 в **HF** и других фторидах — только восстановитель. Или, к примеру, металл цинк. Здесь два варианта: свободный цинк $\mathbf{Z}\mathbf{n}^0$ — только восстановитель. В оксиде цинка $\mathbf{Z}\mathbf{n}^{2+}\mathbf{O}^{2-}$ цинк будет только окислителем.

3. Окислением или восстановлением атомов хлора сопровождаются следующие превращения молекул: 1) $KClO_3 \rightarrow KCl$, 2) $HCl \rightarrow Cl_2$, 3) $HCl \rightarrow AlCl_3$? Определите число электронов, участвующих в этих процессах. Окислительные или восстановительные свойства проявляют в этих превращениях атомы хлора?

Определим степени окисления атомов хлора в молекулах:

1)
$$K^{+}\underline{Cl}^{+5}O_{3}^{-2} \rightarrow K^{+}\underline{Cl}^{-}$$
,

степень окисления атома хлора уменьшается, процесс — *восстановление* (присоединение электронов): $Cl^{+5} + x\bar{e} \rightarrow Cl^{-}$

$$+5 + x(-1) = -1 \implies \underline{x = 6}$$

 $Cl^{+5} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^{-}$

атом ${\rm Cl}^{+5}$ в ${\rm KClO}_3$ – *окислитель* (проявляет окислительные свойства).

2)
$$H^+\underline{Cl}^- \rightarrow \underline{Cl}_2^0$$
,

степень окисления атома хлора увеличивается, процесс – *окисление* (потеря электронов). Уравниваем число атомов хлора, и рассчитываем число электронов:

$$2Cl^{-} - x\bar{e} \rightarrow Cl_{2}^{0}$$

$$2(-1) - x(-1) = 2 \cdot 0 \implies \underline{x} = 2$$

$$2Cl^{-} - 2\bar{e} \rightarrow Cl_{2}^{0}$$

атом Cl^- в HCl- восстановитель (проявляет восстановительные свойства).

3)
$$H^{+}\underline{Cl}^{-} \rightarrow Al^{+3}\underline{Cl}_{3}^{-}$$
,

степень окисления атома хлора не изменяется, поэтому *ни окисления*, *ни восстановления* (передачи электронов) не происходит.

4. Что происходит с азотом – восстановление или окисление – в процессе $NH_3 \longrightarrow NO_3^-$?

И в этом случае для ответа достаточно подсчитать степень окисления атома азота в исходном аммиаке и в продукте нитрат—анионе:

$$N^{3-}H_3^+$$
 μ $(N^qO_3^{2-})^ q + 3x(2-) = 1-$, $q = 5+$

Поэтому здесь $N^{3-} - 8\bar{e} \to N^{5+}$ — окисление азота.

5. Проанализируйте реакцию – укажите окислитель, восстановитель, окисление, восстановление и расставьте коэффициенты в уравнении:

$$CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + KCl + H_2O.$$

1. Рассчитаем степени окисления всех атомов во всех молекулах:

$$Cr^{+3}Cl_3^- + Br_2^0 + K^+O^{-2}H^+ \rightarrow K_2^+Cr^{+6}O_4^{-2} + K^+Br^- + K^+Cl^- + H_2^+O^{-2}$$

2. Выпишем атомы, изменяющие степени окисления (с учётом их числа в исходных и конечных молекулах):

$$\begin{array}{ccc} Cr^{+3} & \xrightarrow{\text{ок-ние}} & Cr^{+6} \\ Br_2^0 & \xrightarrow{\text{в-ние}} & Br^{-} \end{array}$$

3. Уравняем число выписанных атомов (они не могут ни исчезнуть, ни появиться):

4. Определим число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления:

5. Уравняем число отданных и принятых электронов до наименьшего общего кратного, умножая уравнения окисления и восстановления на соответствующие коэффициенты:

$$\begin{array}{ccc}
Cr^{+3} - 3\bar{e} & \xrightarrow{0K-HHe} & Cr^{+6} \\
Br_{2}^{0} + 2\bar{e} & \xrightarrow{B-HHe} & 2Br^{-} \\
\end{array}$$

6. Составим суммарное уравнение электронного баланса:

$$\underline{\underline{2}Cr^{3+}} + \underline{\underline{3}Br_2^0} \xrightarrow{\underline{\pm} 6\overline{e}} \underline{\underline{2}Cr^{6+}} + \underline{\underline{6}Br^{-}}$$

7. Перенесём коэффициенты в исходную схему реакции:

$$\underline{2}Cr^{+3}Cl_3 + \underline{3}Br_2^0 + KOH \rightarrow \underline{2}K_2Cr^{+6}O_4 + \underline{6}KBr^- + KCl + H_2O$$

(эти коэффициенты больше менять нельзя, иначе нарушится электронный баланс)

8. Подбором коэффициентов уравняем числа оставшихся атомов: сначала – атомы хлора:

$$2CrCl3 + 3Br2 + KOH \rightarrow 2K2CrO4 + 6KBr + 6KCl + H2O,2·3 = 6$$

затем – атомы калия:

$$2\text{CrCl}_3 + 3\text{Br}_2 + 16\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 6\text{KCl} + \text{H}_2\text{O},$$

 $16 = 2 \cdot 2 + 6 + 6$

теперь – атомы водорода:

$$2\text{CrCl}_3 + 3\text{Br}_2 + 16\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O},$$

 $16 = 8.2$

Осталось проверить баланс по атомам кислорода: 16 = 2.4 + 8.

Всё верно!

9. Обозначим:

окислитель (присоединяет электроны) — атомы \mathbf{Br}^0 (и содержащий их \mathbf{Br}_2), *восстановитель* (отдаёт электроны) — атомы \mathbf{Cr}^{+3} (и содержащий их \mathbf{CrCl}_3)

6. Проанализируйте реакцию – укажите окислитель, восстановитель, окисление, восстановление и расставьте коэффициенты в уравнении:

$$HCl + KMnO_4 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + KCl + H_2O$$

Запишем степени окисления всех подряд атомов, входящих в состав молекул исходных веществ и продуктов реакции:

$$H^{+}Cl^{-}+K^{+}Mn^{7+}O_{4}^{2-} \rightarrow Cl_{2}^{0} + Mn^{2+}Cl_{2}^{-} + K^{+}Cl^{-}+H_{2}^{+}O^{2-}$$

Запишем электронные уравнения:

+
$$2C\Gamma - 2\bar{e} \xrightarrow{0\kappa - HHe} Cl_2^0 \mid x 5$$

 $Mn^{7+} + 5\bar{e} \xrightarrow{B - HHe} Mn^{2+} \mid x 2$
 $10Cl^- + 2Mn^{7+} \rightarrow 5Cl_2^0 + 2Mn^{2+}$

Перенесём коэффициенты из этого соотношения в первоначальное уравне- $10 \text{ HCl}^- + 2\text{KMn}^{7+}\text{O}_4 \rightarrow 5\text{Cl}_2^0 + 2\text{Mn}^{2+}\text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ние:

Заметим, что в левой части уравнения два атома калия. Поставим коэффициент "2" перед формулой КСІ в правой части уравнения:

$$10 \text{ HCl}^{-} + 2 \text{KMn}^{7+} \text{O}_{4} \rightarrow 5 \text{Cl}_{2}^{0} + 2 \text{Mn}^{2+} \text{Cl}_{2} + 2 \text{KCl} + \text{H}_{2} \text{O}$$

Сообразим, что 10 $C\Gamma$ превращаются в $5Cl_2^0$, но наличие в правой части $2MnCl_2$ и 2KCl – шесть анионов Cl^- – заставляет нас добавить к 10 HCl ещё 6HCl – для солеобразования:

$$16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + H_2O$$

Не надо быть химиком, чтобы догадаться поставить в правой части уравнения 8H₂O:

$$16HCl + 2KMnO4 \rightarrow 5Cl2 + 2MnCl2 + 2KCl + 8H2O$$

Убедившись, что в левой и правой частях "с кислородом всё в порядке" - баланс, заключаем: задание сделано правильно и полностью.

7. Проанализируйте реакцию и расставьте коэффициенты в уравнении: $\underline{Al}^0 + K^+ \underline{Cl}^{7+} O_4^{2-} + H_2^+ S^{6+} O_4^{2-} \to \underline{Al}_2^{3+} (SO_4)_3^{2-} + K^+ \underline{Cl}^- + H_2^+ O^{2-}$

$$\underline{\text{Al}}^0 + \text{K}^+\underline{\text{Cl}}^{7+}\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2^+\text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-} \to \underline{\text{Al}}_2^{3+} \text{(SO_4)}_3^{2-} + \text{K}^+\underline{\text{Cl}}^- + \text{H}_2^+\text{O}^{2-}$$

- расставили степени окисления, всё заметили и - за дело.

Для проверки убедимся в балансе по кислороду: слева 3x4+12x4=60. Справа 4x(4x3)+12=60.

7. Проанализируйте реакцию и расставьте коэффициенты: $\underline{Au}^{3+}Cl_3^- + H_2^+\underline{O}_2^- + Na^+O^{2-}H^+ \rightarrow \underline{Au}^0 + \underline{O}_2^0 + Na^+Cl^- + H_2^+O^{2-}$

В молекуле перекиси водорода формальный заряд атома кислорода -1 при условии, что заряд атома водорода +1

Дальше:
$$2Au^{3+}Cl_3 + 3H_2O_2^- + NaOH \rightarrow 2Au^0 + 3O_2^0 + NaCl + H_2O$$
 (2x3) Cl⁻

$$2Au^{3+}Cl_3 + 3H_2O_2^- + NaOH \rightarrow 2Au^0 + 3O_2^0 + 6NaCl + H_2O$$

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6NaOH \rightarrow 2Au + 3O_2 + 6NaCl + H_2O$$

$$(3x2)H^+ + 6H^+ = 12H^+$$

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6NaOH \rightarrow 2Au + 3O_2 + 6NaCl + 6H_2O$$

Как обычно, проверяем баланс по кислороду – всё в порядке.

Примеры решения тестовых заданий:

Задание 1. Какие атомы могут проявлять только восстановительные свойства?

- 1. Na⁰
- 2. C⁴⁺
- 3. H⁺
- $4. S^2$
- $5 ext{ } ext{F}^0$

Решение:

Только восстановителями могут быть атомы, способные лишь отдавать электроны, и не способные их принимать, т.е. атомы с минимальной степенью окисления.

Определим её для указанных атомов элементов по номеру группы Периодической системы и виду элемента (напомним — у металлов минимальная степень окисления — нуль): натрий Na — металл, 0; углерод C — IV группа, 4—8 = -4; водород H — I группа — -1, сера S — VI группа , 8—6 = -2, фтор — VII группа , 7—8 = -1.

Сравниваем с заданием и делаем вывод: только восстановительные свойства проявляют атомы Na^0 и S^{-2} , т.е. правильные ответы -1, 4.

Задание 2. Определите степень окисления атома марганца в соединении: $(NH_4)_2MnO_4$

1.4 +

- 2.5 +
- 3.6 +
- 4.7+
- 5.8+

Решение:

Исходя из известных зарядов иона $(NH_4)^+$ и O^{-2} и принципа электронейтральности молекулы в целом, рассчитаем:

$$(NH_4)_2Mn^*O_4$$
 $2\cdot(1+)+q+4\cdot(2-)=0$, $q=6+$ $(NH_4)_2^+Mn^{6+}O_4^{2-}$

Правильный ответ – третий.

Задание 3. Какие из перечисленных процессов являются окислительными?

- 1. Fe \rightarrow FeSO₄
- 2. $Cr(OH)_3 \rightarrow KCrO_2$
- $3. \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$
- $4. H_2S \rightarrow H_2SO_4$
- 5. $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

Решение:

Процесс окисления сопровождается потерей атомом электронов и увеличением его степени окисления.

Проставим степени окисления атомов молекулах и ионах: 1. ${\rm Fe}^0 \to {\rm Fe}^{+2} ({\rm SO}_4)^{-2}$

- 2. $Cr^{+3}(OH)_3^- \rightarrow K^+Cr^{+3}O_2^{-2}$
- 3. $Cl_2^+ O^{-2} \rightarrow H^+ Cl^-$
- $4. H_2^+ S^{-2} \rightarrow H_2^+ S^{+6} O_4^{-2}$
- 5. $(Mn^{+7}O_4^{-2})^- \rightarrow Mn^{+4}O_2^{-2}$

Вывод – окисление происходит в первом и четвёртом случаях.

Задание 4. Назовите процесс и число электронов, обеспечивающих изменение степени окисления атома хрома $K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$?

- 1. окисление
- 2. восстановление
- 3.6
- 4.3
- 5.8

Решение:

Исходя из известных зарядов атомов калия K^+ , кислорода O^{-2} и иона SO_4^{-2} , определим степени окисления хрома:

$$K_2^+ Cr_2^{6+} O_7^{2-}, Cr_2^{3+} (SO_4)_3^{2-}$$

Степень окисления хрома уменьшается – процесс восстановления (ответ 2).

Запишем электронную реакцию восстановления с учётом числа атомов хрома в молекулах и рассчитаем число принимаемых электронов:

$$2Cr^{+6} + x\bar{e} \to 2Cr^{+3}$$

$$2(+6) + x(-1) = 2 \cdot (+3) \implies \underline{x} = 6$$

$$2Cr^{+6} + 6\bar{e} \to 2Cr^{+3}$$

Правильные ответы – второй и третий.

8. Сколько всего электронов участвует в процессе восстановления, описываемого реакцией:

$$P + KOH + H_2O \rightarrow PH_3 + K_3PO_4$$

Ответ дать на основе вспомогательных реакций окисления-восстановления.

- 1.3
- 2.5
- 3.8
- 4. 10
- 5.15
- ((5))

Решение:

Проставим степени окисления всех атомов:

$$\underline{P}^{0} + K^{+}O^{2-}H^{+} + H_{2}^{+}O^{2-} \rightarrow \underline{P}^{3-}H_{3}^{+} + K_{3}^{+}\underline{P}^{5+}O_{4}^{2-}$$

Расставив степени окисления, отметим, что атом фосфора P^0 , с одной стороны, восстанавливается до P^{3-} в фосфине PH_3 , присоединяя три электрона, а с другой – окисляется до P^{5+} в фосфате калия K_3PO_4 отдавая 5 электронов. Однако восстановления без окисления не бывает.

Поэтому записываем электронные уравнения и окисления и восстановления и уравниваем отданные и принятые электроны:

Таким образом и в процессе окисления, и в процессе восстановления участвуют по 15 электронов – правильный ответ – пятый.

Задачи для самостоятельного решения

- Определите степень окисления атомов (*) в соединениях: Na₂Cr^{*}O₄, KMn*O₄, C₅*H₁₂, Na₂W₄*O₇, Ca(Cl*O₄)₂.
- Определите интервал значений степени окисления атома углерода в ряду предельных углеводородов C_nH_{2n+2} при изменении n от 1 до ∞

Otbet:
$$-4 \div -2$$
.

- 3. Что происходит с кислородом – окисление или восстановление – в процессе $H_2O_2 \rightarrow 2OH^-$?
- Что происходит с кислородом окисление или восстановление в процессе $H_2O_2 \rightarrow O_2$?
- Что происходит с азотом окисление или восстановление 5. в процессе $N_2 \rightarrow 2NH_3$?
- Что происходит с азотом окисление или восстановление в процессе $NO_3 \rightarrow NO_2$?
- Проанализируйте предложенные реакции укажите окислитель, восстановитель, окисление, восстановление и расставьте коэффициенты в уравнениях:

$$\begin{array}{c} Br_2 + HClO + H_2O \ \rightarrow \ HBrO_3 + HCl \\ P + HClO_3 + H_2O \ \rightarrow \ H_3PO_4 + HCl \\ Mn(NO_3)_2 + AgNO_3 + NH_4OH \ \rightarrow \ MnO_2 + Ag + NH_4NO_3 + H_2O \\ HClO_4 + SO_2 + H_2O \ \rightarrow \ HCl + H_2SO_4 \\ FeSO_4 + KClO_4 + H_2SO_4 \ \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O \\ PbO_2 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \ \rightarrow \ Pb(NO_3)_2 + HMnO_4 + H_2O \\ PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \ \rightarrow \ H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O \end{array}$$

- 8. В каком из перечисленных веществ атом хлора имеет наиболее ярко выраженные окислительные свойства?
- 1. Cl₂
- 2. HClO
- 3. Cl₂O₃
- 4. $Ca(ClO_3)_2$
- 5. Na(ClO₄)
 - 9. Определите степень окисления фосфора в соединении: Ca(H₂PO₄)₂
- 1.3-
- 2.3+
- 3.4+
- 4.5+
- 5.6+
- 10. Какой из указанных процессов является процессом восстановления?
- 1. $AlO_3^{3-} \rightarrow AlO_2^{-}$ 2. $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^{-}$
- 3. $\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{HClO}_4$
- 4. $PO_3^{3-} \rightarrow PO_4^{3-}$
- 5. $CrO_4^{2-} \rightarrow CrO_2^{-}$

- 11. Назовите процесс и число электронов, обеспечивающих изменение степени окисления атома хлора $Ca(ClO_4)_2 \rightarrow CaCl_2$?
- 1. окисление
- 2. восстановление
- 3.6
- 4. 16
- 5.8
- 12. Сколько всего электронов участвует в процессах окисления—восстановления, описываемых реакцией?

$$K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Ответ дать на основе вспомогательных реакций окисления и восстановления.

- 1. 2
- 2. 3
- 3.6
- 4.8
- 5. 10