

Разбор решения задач по ОВР ЕГЭ, ДВИ и химических олимпиад

к.х.н., доцент химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Карпова Елена Владимировна

Терминология

- Степень окисления – формальный заряд на атоме

Можно выделить элементы, которые в соединениях проявляют единственно возможную степень окисления: F^{-1} , A^{+1} (A =металлы IA (1)), AE^{+2} (AE =металлы IIA (2)), Al^{+3} .

Положение в ПТ химических элементов Д.И. Менделеева – диапазон н.с.о. и в.с.о. Элементы VA (15) группы: -3 - +5.

Взаимосвязь между электронным строением атома, электроотрицательностью и степенями окисления, которые могут проявлять атомы этого элемента в различных соединениях.

H_2O , H_2O_2 , Na_2O_2 , KO_2 , RbO_3 , H_2SO_4 , $H_2S_2O_7$, $H_2S_2O_8$, CH_3COOH , CH_3COOOH , O_2F_2 , OF_2 , HO_2F , $(O_2)^+[PtF_6]^-$

Терминология

- Окислитель **Ox**

Изначально находится в окисленном состоянии.

Окисляет второго участника реакции, сам восстанавливается.

Участствует в полуреакции восстановления.

Принимает электроны, понижая степень окисления.



- Восстановитель **Red**

Изначально находится в восстановленном состоянии.

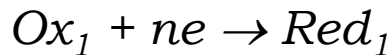
Восстанавливает второго участника реакции, сам окисляется.

Участствует в полуреакции окисления.

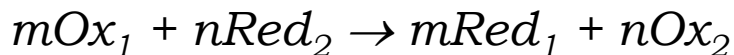
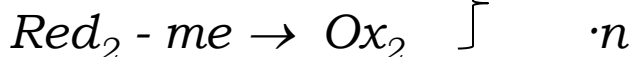
Отдает электроны, повышая степень окисления.



Терминология

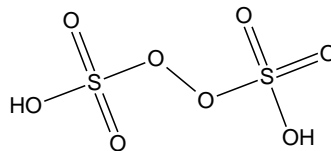
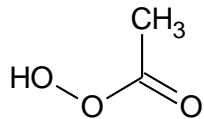
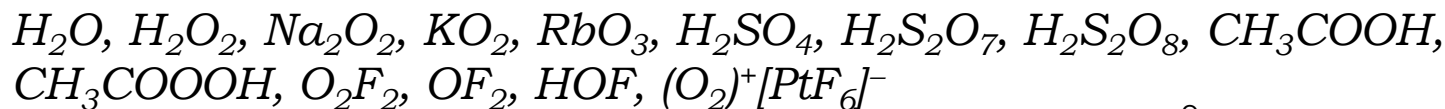
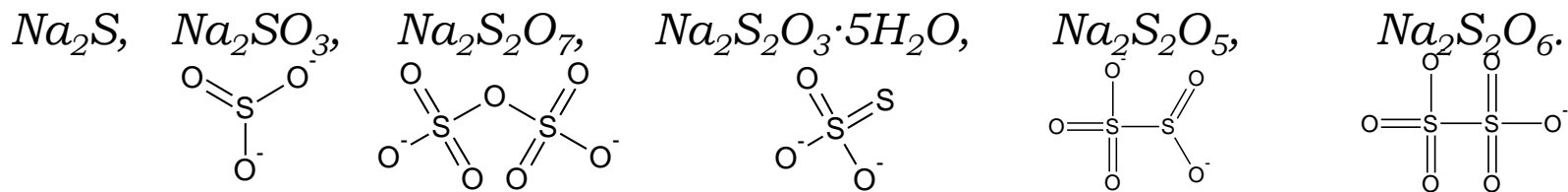
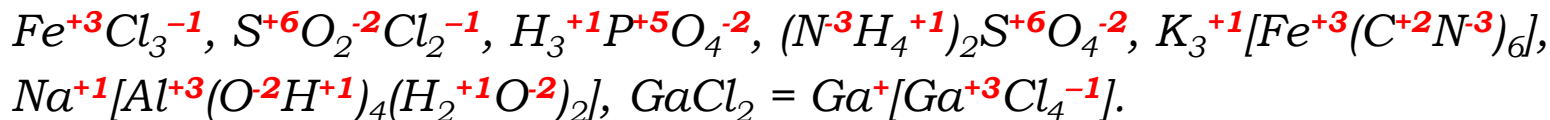
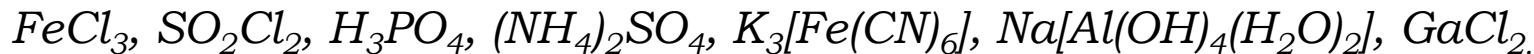


*Обязательно необходимо протекание обоих процессов. Не может происходить восстановления без процесса окисления, и наоборот!
Число отданных и принятых электронов должно быть одинаковым.*



Примеры заданий

Рассчитайте степени окисления элементов в соединениях:

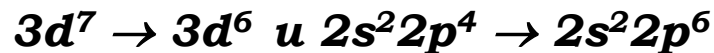


Примеры заданий

В ходе окислительно-восстановительной реакции электронная конфигурация валентных электронов одного из участников изменяется $3d^6 \rightarrow 3d^5$; изменение электронной конфигурации валентных электронов у второго участника $2s^0 \rightarrow 2s^1$. Приведите пример возможной реакции.



В ходе окислительно-восстановительной реакции электронная конфигурация валентных электронов одного из участников изменяется $3d^6 \rightarrow 3d^5$; изменение электронной конфигурации валентных электронов у второго участника $2s^0 \rightarrow 2s^2 2p^1$. Приведите пример возможной реакции.



Окислители и восстановители

Типичные окислители

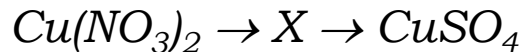
F_2 , O_3 , O_2 , Hal_2 (не всегда), H_2 (с металлами), H^+ и все атомы в в.с.о. (потенциально), $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_x$, H_2O_2 , K_2FeO_4 , $KBiO_3$, $K_2S_2O_8$, PbO_2 , XeF_2 , H_2SeO_4 .

Типичные восстановители

Металлы, атомы в н.с.о. (потенциально), H_2 и другие неметаллы с более электроотрицательными элементами.

Примеры заданий

Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме.



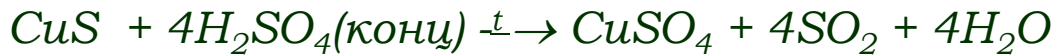
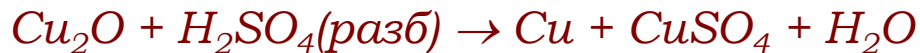
Рассмотрите четыре случая.

1. Обе реакции ОВР.

2. Обе реакции не ОВР.

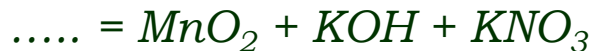
3. Только первая реакция ОВР.

4. Только вторая реакция ОВР.



Примеры заданий

По правой части уравнения восстановите левую часть и напишите уравнение химической реакции полностью

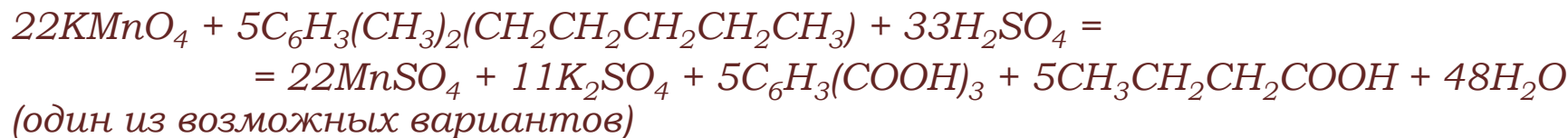
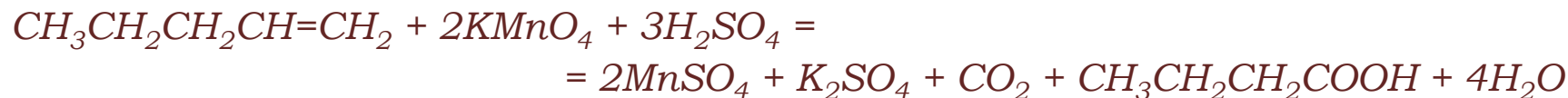


Какие два вещества вступили в реакцию, если известны продукты:

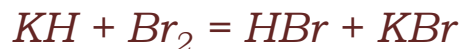


Примеры заданий

По правой части уравнения восстановите левую часть и напишите уравнение химической реакции полностью



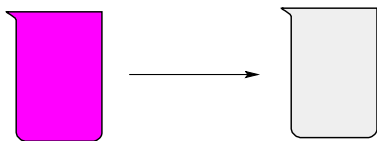
Какие два вещества вступили в реакцию, если известны продукты:



Примеры заданий

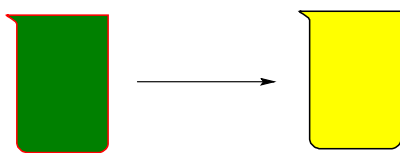
Предположите, какие вещества вступили в реакции, если наблюдали следующие качественные признаки:

1.



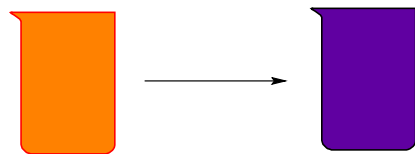
В колбе : $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, **$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$** , $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
Добавляемый реагент: KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 CH_3COOAg , **CH_3CHO** .

2.



В колбе : $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, **$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$** .
Добавляемый реагент: KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 CH_3COOAg , CH_3CHO , **H_2O_2** .

3.

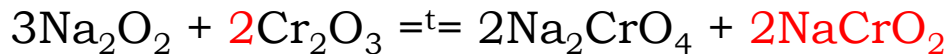
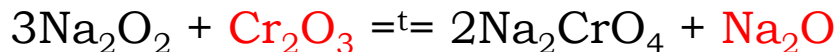
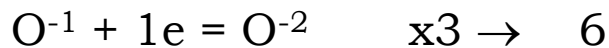
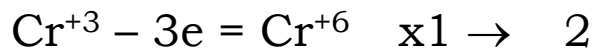
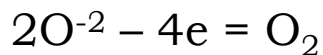
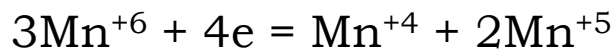
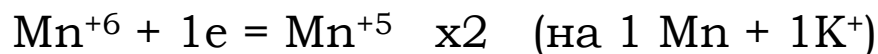
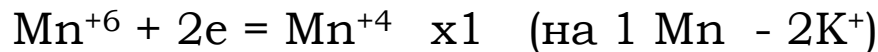


В колбе раствор: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$,
 $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, **$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$** .
Добавляемый реагент: KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 CH_3COOAg , **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$** .

Уравнивание и формы существования

KMnO_4	$\begin{matrix} [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{O}] \\ [\text{H}^+] \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{K}_2\text{MnO}_4 \\ \text{MnO}_2 \\ \text{Mn(II)} \end{matrix}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\begin{matrix} [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{O}] \\ [\text{H}^+] \end{matrix}$	$\begin{matrix} [\text{Cr(OH)}_4]^-, [\text{Cr(OH)}_6]^{3-} \\ \text{Cr(OH)}_3 \\ \text{Cr(III)} / \text{Cr(III)} \end{matrix}$
HNO_3	$\begin{matrix} \text{конц.} \\ \text{разб.} \\ \text{оч.разб.} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{NO}_2 \uparrow \\ \text{NO} \uparrow \\ \text{NH}_4^+ \end{matrix}$

Метод электронного баланса



Примеры заданий

Смесь содержит перманганат калия, манганат(VI) калия и оксид марганца(IV) в мольном соотношении 2:3:2. Рассчитайте максимальный объем газа, который может выделиться (н.у.) при взаимодействии 20 г этой смеси с концентрированным раствором соляной кислоты. Рассчитайте объем 36 масс % раствора соляной кислоты (плотность 1.179 г/мл), который потребуется для полного протекания реакции.



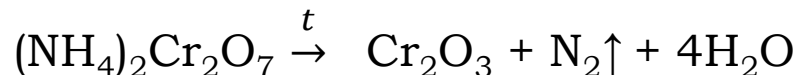
$$V(\text{Cl}_2) = (5x + 6x + 2x) \cdot V_M = 5.3872 \text{ л (н.у.)},$$

$$V(\text{HCl}_{p-p}) = (16x + 24x + 8x) \cdot \text{M}(\text{HCl}) / (w(\text{HCl}) \cdot \rho) = 76.364 \text{ мл}$$

Примеры заданий

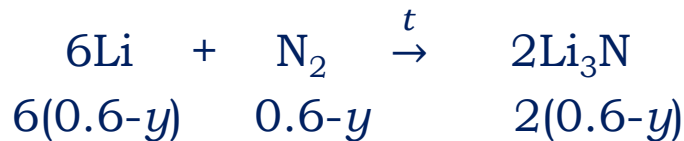
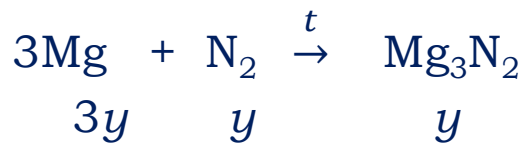
При полном термическом разложении навески дихромата аммония образовались твердый остаток, вода и выделилось 14.47 л газа (21°C, 1 атм). Газ полностью прореагировал при нагревании с 34.2 г смеси магния и лития. Определите состав и массы образовавшихся при этом соединений.

Твердый остаток после разложения полностью прореагировал при сплавлении с твердым гидроксидом калия. К полученному продукту добавили воды, и образовался темно-зеленый раствор. Пропускание в этот раствор избытка углекислого газа привело к выпадению 92.7 г серо-зеленого осадка. Определите состав осадка и его выход в этой реакции. Напишите уравнения всех реакций.



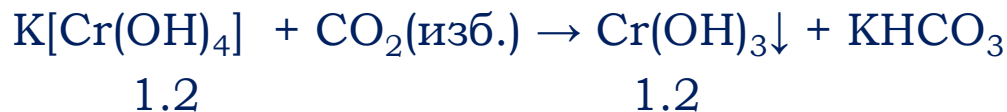
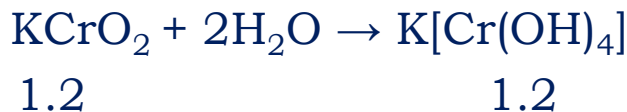
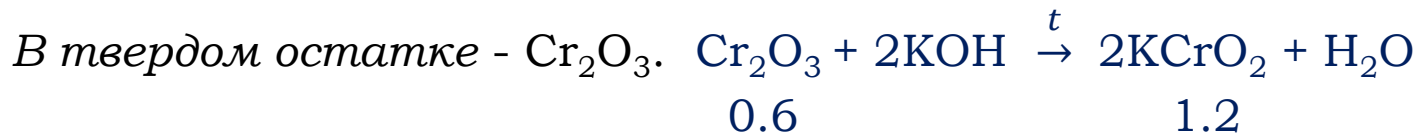
$$n(\text{N}_2) = pV / RT = 101.3 \cdot 14.47 / (8.314 \cdot 294) = 0.6 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.6 \text{ моль}$$



$$m(\text{смеси металлов}) = 3y \cdot 24 + 6(0.6 - y) \cdot 7 = 34.2, \quad y = 0.3 \text{ моль}$$

$$m(\text{Mg}_3\text{N}_2) = 0.3 \cdot 100 = 30 \text{ г}, \quad m(\text{Li}_3\text{N}) = 2(0.6 - 0.3) \cdot 35 = 21 \text{ г}$$



$$m(\text{Cr}(\text{OH})_3)_{\text{теор.}} = 103 \cdot 1.2 = 123.6 \text{ г}$$

$$\text{Выход } \eta = m(\text{практ.}) / m(\text{теор.}) = 92.7 / 123.6 = 0.75 \text{ (или 75\%)}$$

Примеры заданий

Газы X_1 и X_2 являются очень сильными окислителями и состоят из одних и тех же элементов. Смесь этих газов в объемном соотношении 1:3 в 3.3 раза тяжелее воздуха, а в соотношении 3:1 – в 1.8 раза тяжелее углекислого газа. Определите формулы газов (обязательно приведите расчеты) и напишите уравнение реакции получения более тяжелого газа из более легкого.

Система уравнений для молярных масс газов:

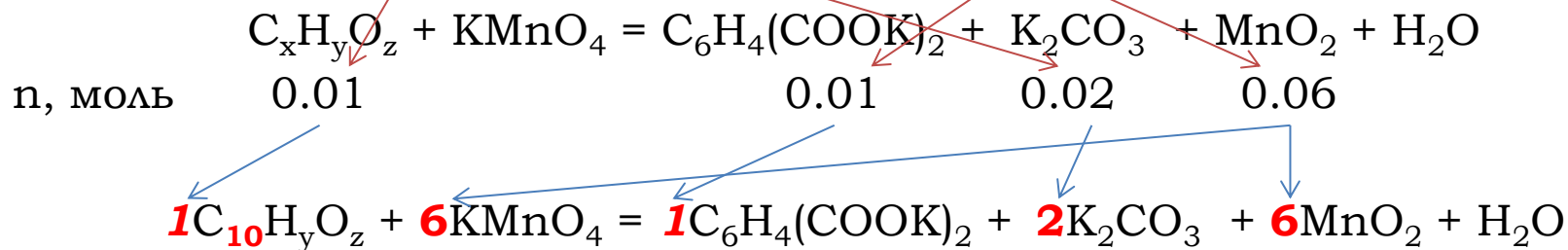
$$\begin{cases} \frac{M(X_1) + 3M(X_2)}{4} = 3.3 \cdot 29 \\ \frac{3M(X_1) + M(X_2)}{4} = 1.8 \cdot 44 \end{cases}$$

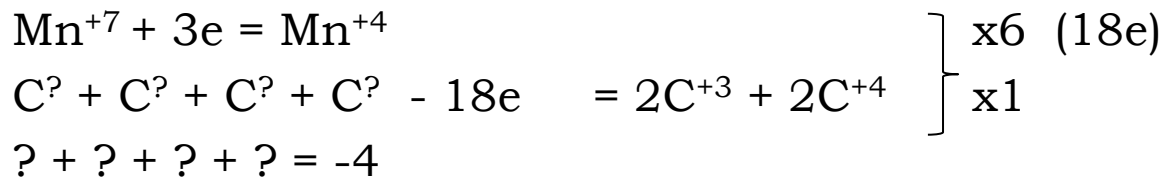
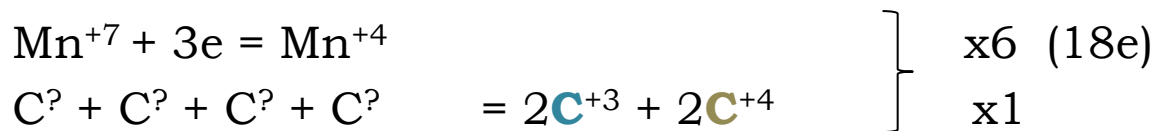
$$M(X_1) = 71 \text{ г/моль}, M(X_2) = 104 \text{ г/моль}$$



Примеры заданий

При окислении 0.01 моль неизвестного органического соединения водным раствором перманганата калия образовалось 2.42 г терефталата калия, 2.76 г карбоната калия, 5.22 г диоксида марганца и вода. Предложите возможную структуру исходного соединения, запишите уравнение реакции его окисления.





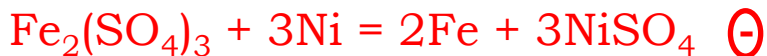
Возможные варианты $-\text{C}^0 \equiv \text{C}^-\text{H}$ и $-\text{C}^-\text{H} = \text{C}^{-2}\text{H}_2$

Исходное соединение: пара- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$

Примеры заданий

В 400 г 20%-ного раствора сульфата железа(III) поместили никелевую пластину и вынули в момент, когда массовая доля соля никеля сравнялась с массовой долей сульфата железа(III). Рассчитайте, как изменилась масса пластины.

- Ряд напряжений металлов



$$\omega(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \omega(\text{NiSO}_4)$$

$$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = m(\text{NiSO}_4)$$

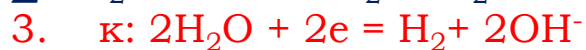
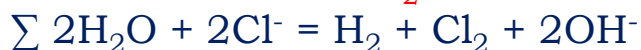
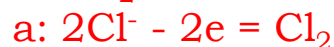
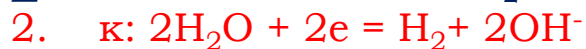
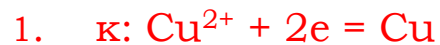
Если прореагировало x моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: $400 \cdot 0.2 - 400x = 155x$; $x = 0.144$ моль

$$\Delta m(\text{пластины}) = -59x = -59 \cdot 0.144 = 8.496 \text{ г}$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ (ЭХРН)																	
Ряд активности металлов																	
Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Au
																	
Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается																	

Примеры заданий

К 200 г 28.2%-ного раствора нитрата меди прилили 200 г 23.4%-ного раствора хлорида натрия и полученный раствор подвергли электролизу с инертными электродами. Электролиз закончили, когда массовая доля нитрат-ионов в растворе стала равной 11.07%. Рассчитайте массы продуктов, выделившихся на электродах и количество электричества, прошедшего через раствор.



$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0.3 \text{ моль (недостаток для 1.)}$$

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{NaCl}) = 0.8 \text{ моль}$$

$$\begin{aligned} m(\text{р-ра конечн.}) &= m(\text{NO}_3^-) / \omega(\text{NO}_3^-) = \\ &= 2 \cdot 0.3 \cdot 62 / 0.1107 = 336 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{прод. электрол.}) &= m(\text{р-ра нач}) - m(\text{р-ра конечн.}) = \\ &= (200 + 200) - 336 = 64 \text{ г} = m(\text{Cu}) + m(\text{Cl}_2) + m(\text{H}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

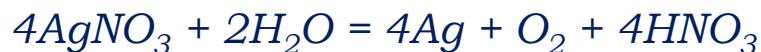
$$Q = n(\text{e}) \cdot F = (n_1 + n_2 + n_3) \cdot F$$

$$m(\text{Cu}) = 19.2 \text{ г}, m(\text{Cl}_2) = 28.4 \text{ г}, m(\text{H}_2) = 2 \text{ г}, m(\text{O}_2) = 14.4 \text{ г.}$$

$$Q = 250900 \text{ Кл}$$

Примеры заданий

При пропускании через 80 мл раствора, содержащего AgNO_3 и $\text{Cu(NO}_3)_2$, тока силой 0.80 А в течение 117 минут на катоде выделилась смесь металлов общей массой 3.0 г. Напишите уравнения электролиза каждой соли и определите молярные концентрации солей в исходном растворе, если известно, что на катоде не выделялись газы, а после окончания электролиза раствор не содержит ионов металлов.



$$Q = I \cdot \tau = n(e) \cdot F$$

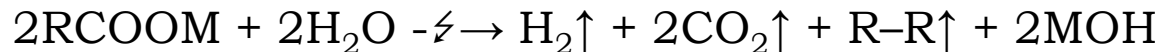
$$n(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag}) + n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = m(\text{металлов}) = 3$$

$$n(\text{Ag}) + 2n(\text{Cu}) = n(e) = I \cdot \tau / F = 0.80 \cdot (117 \cdot 60) / 96500 = 0.058 \text{ моль}$$

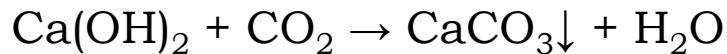
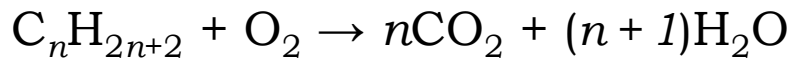
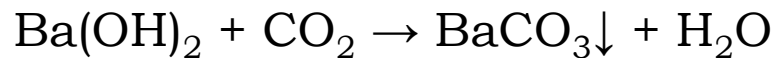
$$c(\text{AgNO}_3) = n(\text{Ag}^+) / V_{\text{ра}} = 0.1875 \text{ М}, \quad c(\text{Cu(NO}_3)_2) = 0.2688 \text{ М}$$

Примеры заданий

Водный раствор 30.9 г соли, образованной щелочным металлом и предельной одноосновной карбоновой кислотой, полностью подвергли электролизу с инертными электродами при комнатной температуре. Выделившуюся на аноде смесь газов пропустили через избыток раствора гидроксида бария, при этом выпал осадок. Непоглотившийся газ сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через избыток известковой воды, при этом выпал осадок массой 30.0 г. Определите формулу исходной соли. Ответ подтвердите расчётом. Запишите уравнения всех реакций.



R_2 – это алкан $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с чётным n , $n = 2$ или $n = 4$, т.к. по условию это газ.



$$n(\text{соли}) = x, n(\text{R}_2) = 0.5x, n(\text{CO}_2) = 0.5xn = n(\text{CaCO}_3)$$

$$n(\text{CaCO}_3) = n \cdot 0.5x = 30.0 / 100 = 0.3 \text{ моль}$$

При $n = 2$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{R} = \text{CH}_3$, соль – CH_3COOM , $x = 0.3$

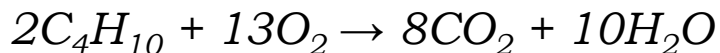
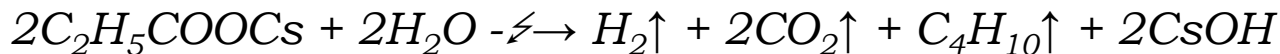
$$M(\text{CH}_3\text{COOM}) = 30.9 / 0.3 = 103 \text{ г/моль}, M(\text{M}) = 44 \text{ г/моль}$$

Такого щелочного металла нет.

При $n = 4$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, соль – $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOM}$, $x = 0.15$

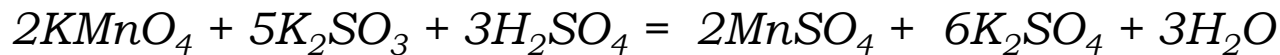
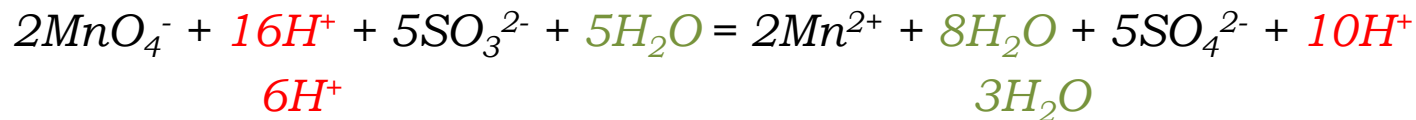
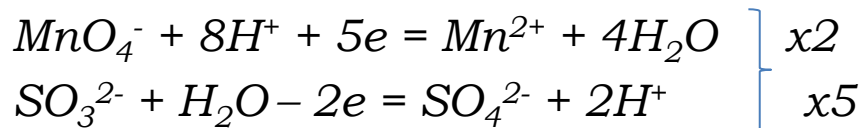
$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOM}) = 30.9 / 0.15 = 206 \text{ г/моль}, M(\text{M}) = 133 \text{ г/моль}, \mathbf{M - Cs}$$

Уравнения реакций:



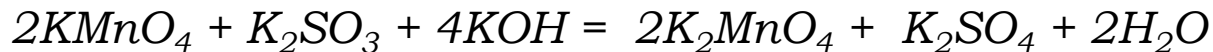
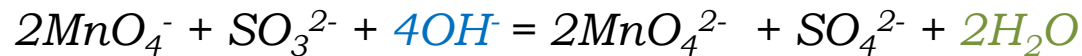
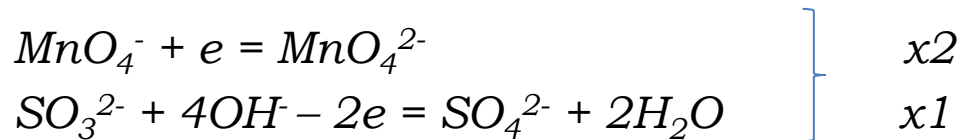
Метод электронно-ионного баланса

При **pH < 7**



Метод электронно-ионного баланса

При **pH > 7**



Спасибо за внимание!