ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3
1. Теоретическая часть 7
1.1. Основные понятия и определения 7
1.1.1. Определение окислительно-восстановительных реакций 7
1.1.2. Степень окисления 7
1.1.3. Окислитель и восстановитель. Окисление и восстановление 10
1.2. Взаимосвязь между величиной степени окисления и окислительно-восстановительной способностью атомов 12
1.2.1. Возможные степени окисления атомов 12
1.2.2. Восстановители и окислители 14
1.3. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций 17
1.3.1. Метод электронного баланса 17
1.3.2. Метод полуреакций или электронно-ионного баланса 20
1.3.3. Уравнивание ОВР в расплавах кислородсодержащих солей 26
1.3.4. Уравнивание ОВР с участием органических веществ 27
1.4. Количественные характеристики ОВР 28
1.5. Классификация ОВР 30
2. Практическая часть 32
2.1. Лабораторная работа № 1 Окислительно-восстановительные реакции. Часть 1 32
2.2. Лабораторная работа № 2 Окислительно-восстановительные реакции. Часть 2 36
3. Контрольные задания 39
Вариант 1 39
Вариант 2 40
Вариант 3 42
Вариант 4 44

Вариант 5 46
Вариант 6 47
Вариант 7 49
Вариант 8 51
Вариант 9 52
Вариант 10 54
Вариант 11 56
Вариант 12 58
Вариант 13 59
Вариант 14 61
Вариант 15 63
Вариант 16 64
Вариант 17 66
Вариант 18 68
Вариант 19 69
Вариант 20 71
4. Алгоритмы решения заданий 74
Задание 1. Определение степеней окисления элементов 74
Задание 2. Составление и уравнивание электронно-ионных полуреакций 75
Задание 3. Подбор коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций 76
Задание 4. Определение направления протекания ОВР 79
Задание 5. Изучение зависимости электродного потенциала системы от концентраций входящих в нее веществ 80
Задание 6. Изучение зависимости электродного потенциала ОВР от pH среды 82
Задание 7. Определение состава исходных веществ по известным продуктам реакции 86
Задание 8. Решение задач по уравнениям окислительно-восстановительных реакций 87
Приложение. Стандартные электродные потенциалы некоторых систем в водных растворах 89
Список использованной литературы 99

ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции занимают важное место среди разнообразных процессов и явлений, протекающих в окружающем нас мире. В важнейших биологических (фотосинтез, дыхание, обмен веществ, брожение и т. п.), геоэкологических (круговорот веществ в природе) и технологических (химическая энергетика, металлургия, электролиз и т. д.) процессах ключевую роль играют химические реакции такого типа. Без изучения окислительно-восстановительных реакций невозможно понять современную химию.

Данное учебное пособие призвано помочь студентам в освоении основных положений теории окислительно-восстановительных процессов и приобретении навыков решения разнообразных задач с их участием, начиная от подбора коэффициентов к уравнениям реакций, расчёта стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, и заканчивая комбинированными задачами, в которых необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы таких факторов, как изменение концентраций ионов окисленной и восстановленной форм, а также типа среды (pH) водного раствора. Для закрепления теоретических знаний на практике предложены методики выполнения опытов лабораторных работ.

Изучив тему «Окислительно-восстановительные реакции» студент должен уметь:

– отличать реакции с изменением степени окисления от других типов реакций;

– определять степени окисления в простых и сложных соединениях и ионах;

– в окислительно-восстановительных реакциях отличать окислитель и восстановитель;

– составлять электронные, электронно-ионные, ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций, пользуясь методами электронного, электронно-ионного и кислородного балансов;

– называть реагенты и продукты реакций по номенклатуре IUPAC;

– по значениям стандартных электродных потенциалов предсказывать направление протекания ОВР;

– решать задачи с использованием по уравнениям окислительно-восстановительных реакций;

– решать задачи с использованием зависимости электродных потенциалов от изменение концентраций ионов окисленной и восстановленной форм, а также от типа среды водного раствора;

– пользоваться справочной литературой.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Основные понятия и определения

1.1.1. Определение окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется. Физически подобное изменение соответствует перемещению электронов от одних атомов к другим. При этом происходит перестройка электронных конфигураций и химических связей таким образом, что изменяется число электронов, принадлежащих данному атому.

Наличие атомов, у которых в ходе реакции изменяется степень окисления — характерный признак ОВР.

1.1.2. Степень окисления

Степень окисления (СО) — формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов).

Следует помнить, что величина *СО* выражается не в кулонах, а в количестве отданных (принятых) электронов. Заряд одного электрона равен $-1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Абсолютное значение этой величины обычно трактуют как число электронов, смещенных или от данного атома к его партнеру по химической связи, или от партнера к данному атому. Например, при образовании ковалентной полярной связи H–Cl в молекуле хлороводорода обобществленная электронная пара смещена в сторону атома хлора, т. к. его электроотрицательность (3,16 по Полингу) больше, чем электроотрицательность водорода (2,20 по Полингу). Можно считать, что электрон, предоставленный в обобществленную пару атомом водорода, смещен от последнего в сторону атома хлора, или, что то же самое, к атому хлора смещен один

электрон, первоначально принадлежавший атому водорода. Поэтому абсолютное значение степени окисления обоих атомов в данном случае равно единице.

Напомним, что *электроотрицательность (ЭО)* — это способность атома в веществе смещать к себе электроны от партнера по химической связи.

Знак *СО* определяется соотношением величин *ЭО* данного атома и его партнеров по химическим связям в конкрентном веществе. В случае бинарных соединений, т. е. образованных атомами двух элементов, атом с меньшей электроотрицательностью приобретает положительную *СО*, а с большей — отрицательную. В нашем примере $CO_H = +1$, а $CO_{Cl} = -1$. Обозначают степень окисления в виде верхнего или правого верхнего индекса при химическом знаке элемента, причем вначале ставят знак, а затем — цифру (в случае зарядов ионов — наоборот): $\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}$ или $H^{+1}Cl^{-1}$.

Не следует отождествлять степень окисления и реальный заряд, существующий на атоме в соединении. Так, величина эффективного заряда диполя H–Cl составляет всего 0,17 от элементарного (заряда электрона), а вовсе не 1. Степень окисления — формальный показатель, который, однако, содержит важную химическую информацию, характеризующую возможное поведение атома при различных взаимодействиях.

Правила определения степени окисления

1. *СО* атомов в простых веществах равны нулю.

Например: $\overset{o}{Fe}, \overset{o}{P_4}, \overset{o}{He}, \overset{o}{O_2}$.

2. Атомы элементов главной подгруппы I группы, II и III групп периодической системы (кроме B и Tl) в соединениях имеют постоянные *СО*, равные номеру группы, взятому со знаком «+».

Например: $\overset{+1}{K}Cl, \overset{+2}{Ca}O, \overset{+3}{Al}Br_3$.

3. Атомы кислорода в большинстве соединений, имеют $CO = -2$.

Например: $H_2\overset{-2}{O}, Ca\overset{-2}{O}, H_2S\overset{-2}{O_4}$.

Исключения составляют:

	соединения со фтором	*пероксиды*	*надпероксиды*	*озониды*
Пример	$\overset{+2}{O}F_2$	$H_2\overset{-1}{O}_2$, $Ca\overset{-1}{O}_2$	$Cs\overset{-1/2}{O}_2$	$Rb\overset{-1/3}{O}_3$

4. Атомы водорода, обычно, имеют *СО* = +1.

Например: $\overset{+1}{H}_2O$, $Na\overset{+1}{O}H$, $\overset{+1}{H}_2SO_4$.

Однако, в тех случая, когда они связаны с атомами элементов главной подгруппы I группы, II и III групп, а также с Si $CO_н = -1$.

Например: $Li\overset{-1}{H}$, $Mg\overset{-1}{H}_2$.

5. Степень окисления фтора во всех соединениях –1, поскольку фтор — самый электроотрицательный элемент в периодической системе (*ЭО* = 4,0 по Полингу).

Например: $H\overset{-1}{F}$, $O\overset{-1}{F}_2$.

6. Сумма *СО* всех атомов в сложном соединении (в формульной единице вещества) равна нулю. Это правило обычно используют при определении неизвестной степени окисления. Например, определим:

а) *СО* серы в серной кислоте $\overset{+1}{H}_2\overset{x}{S}\overset{-2}{O}_4$,

$$(+1)\cdot 2 + x\cdot 1 + (-2)\cdot 4 = 0,\ x = +6;$$

б) *СО* марганца в перманганате калия

$$(+1)\cdot 1 + x\cdot 1 + (-2)\cdot 4 = 0,\ x = +7;$$

в) *СО* железа в представленном гексагидроксоферрате калия $\overset{+1}{K}_4[\overset{x}{Fe}(\overset{-2}{O}\overset{+1}{H})_6]$,

$$(+1)\cdot 4 + x\cdot 1 + (-2 + (+1))\cdot 6 = 0,\ x = +2;$$

г) кислорода в озониде рубидия $\overset{+1}{Rb}\overset{x}{O_3}$,

$$(+1)\cdot 1 + x\cdot 3 = 0,\ x = -1/3.$$

Как видно, *СО* может быть дробной, что еще раз показывает формальный характер этой величины.

7. Сумма СО всех атомов в сложном ионе равна его электрическому заряду. Это правило также обычно используют при определении неизвестной степени окисления. Например, определим:

а) *СО* азота в нитрит-ионе NO_2^-,

$$(\overset{x}{N}\overset{-2}{O_2})^-,\ x\cdot 1 + (-2)\cdot 2 = -1,\ x = +3;$$

б) *СО* хрома в дихромат-анионе $Cr_2O_7^{2-}$,

$$(\overset{x}{Cr_2}\overset{-2}{O_7})^{2-},\ x\cdot 2 + (-2)\cdot 7 = -2,\ x = +6.$$

1.1.3. Окислитель и восстановитель. Окисление и восстановление

ОВР — один из наиболее распространённых и важных типов реакций не только в живой и неживой природе, но и в практической деятельности человека. Главная особенность ОВР — конкуренция за электроны между окислителем и восстановителем.

Окислитель (ок или Ox) — частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны, понижающая свою степень окисления.

Восстановитель (вос или Red) — частица, которая в результате ОВР отдаёт электроны, повышая свою степень окисления.

ОВР — единая реакция, которая может быть условно разбита на две полуреакции: окисление и восстановление.

Окисление — процесс, в ходе которого восстановитель отдаёт электроны, повышая, степень окисления атома и переходит в сопряжённую окисленную форму.

Восстановление — процесс понижения степени окисления атома, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряжённую восстановленную форму.

Подобно протолитической теории Брёнстеда — Лоури, согласно которой протекание кислотно-основных реакций объясняется конкуренцией за протоны между двумя парами сопряжённых кислот и оснований, в любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (*редокс-пары*). Полуреакции условно изображают с помощью электронных уравнений.

Условная форма записи ОВР:

– *полуреакция окисления* (*отдача электронов*):

$$Red_2 - ne = Ox_2\,;$$

– *полуреакция восстановления* (*прием электронов*):

$$Ox_1 + ne = Red_1\,;$$

Суммарная реакция: $Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$.

Отметим, что *СО* повышается на число «отданных» электронов и понижается на число «присоединенных» в полуреакциях. Например, реакции получения меди из раствора ее соли

$$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$$

соответствуют электронные уравнения полуреакций следующего вида:

восстановление — $Cu^{+2} + 2\bar{e} = Cu^0$ — окислитель;

окисление — $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{+2}$ — восстановитель.

Суммарная реакция: $Cu^{+2} + Zn^0 = Cu^0 + Zn^{+2}$

В ходе ОВР *восстановитель окисляется*, а *окислитель восстанавливается*. Также можно сказать, что восстановитель окисляется окислителем, а окислитель восстанавливается восстановителем. Обе эти формулировки означают, что в процессе ОВР происходит перемещение электронов от восстановителей к окислителям. Подчеркнем еще раз, что деление единой реакции на полуреакции носит условный характер, оно помогает понять сущность процесса.

1.2. Взаимосвязь между величиной степени окисления и окислительно-восстановительной способностью атомов

1.2.1. Возможные степени окисления атомов

Для большинства химических элементов характерно наличие у их атомов нескольких возможных степеней окисления. Более того, атомы практически всех элементов (кроме He, Ne и Ar — по современным представлениям) обладают, как минимум, двумя возможными значениями СО (нулевым — в простых веществах и отличным от нуля — в сложных). В зависимости от того, в какой из возможных *СО* находится атом, его окислительно-восстановительные возможности резко изменяются.

Представим себе, что данный атом в соединении «отдал» все электроны, которые возможно «отдать» при его электронной конфигурации. Напомним, что в простейших случаях речь идет об электронах внешнего энергетического уровня, застройка которого у атома происходит «сверх» электронной конфигурации благородного газа, завершающего предыдущий период таблицы Менделеева. Например, атом углерода, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^2$, «отдал» четырем атомам хлора все четыре своих валентных электрона ($ЭО_C$ = 2,55, $ЭО_{Cl}$ = 3,16 по Полингу). С точки зрения теории ОВР это означает, что более глубокое окисление углерода не происходит, т. к. частице C^{+4} больше нечего «отдавать», он уже приобрел электронное строение гелия. Иначе говоря, существование *СО*, больше чем +4, для атома углерода невозможно. Такую степень окисления называют *высшей* или *максимальной (max)*. Очевидно, что в любой ОВР с участием CCl_4 атом углерода может только «присоединять» электроны, т. е. способен служить только окислителем. В общем виде это положение может быть сформулировано так: *находясь в максимально-возможной степени окисления, атом способен только восстанавливаться, т. е. проявляет только окислительные свойства*.

Теперь представим себе соединение, в котором данный атом «присоединил» все электроны, которые возможно «присоединить» при его электронной конфигурации. Напомним, что в простейших случаях речь идет об электронах, которых не хватает для заверше-

ния внешнего энергетического уровня атома, т. е. чтобы атом приобрел строение благородного газа (октет электронов на внешнем уровне или дуэт на первом), завершающего данный период таблицы Менделеева. Применительно к атому углерода, которому до октета не хватает четырех электронов, таким соединение является, например, метан CH_4. В этой молекуле четыре атома водорода «отдают» атому углерода по одному электрону ($ЭО_C$ = 2,55, $ЭО_H$ =2,20 по Полингу). С точки зрения теории ОВР это означает, что в соединение CH_4 степень окисления углерода –4. Нетрудно понять, что более глубокое восстановление углерода не происходит, т. к. частица C^{-4} больше не может «присоединить» ни один электрон, он уже приобрел электронное строение неона. Такую степень окисления называют *низшей* или *минимальной (min)*. Данное положение может быть сформулировано в общем виде следующим образом: *находясь в минимально-возможной степени окисления, атом способен только окисляться, т. е. проявляет только восстановительные свойства*.

А теперь представим себя такое соединение, в котором наш атом углерода находится в степени окисления, большей чем –4, но меньшей чем +4, например, угарный газ $C^{+2}O^{-2}$. Такую степень окисления называют промежуточной. Очевидно, что в этом случае возможно как «присоединение» электронов атомом углерода, так и их «отдача» в ходе ОВР. Получим еще одно положение, которое в общем виде можно сформулировать как: *находясь в промежуточной степени окисления, атом способен и восстанавливаться, и окисляться, т. е. проявляет и окислительные, и восстановительные свойства*. (Конкретное проявление свойств зависит от партнера по реакции). Говорят, что такие атомы обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*.

Максимальная СО, как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент. Исключения (*f*-элементы не рассматриваются):

Элемент	F, He, Ne, Ar	O	Cu, Ag	Co, Ni, Pd	Au	Pt, Kr, Rh, Ir
max СО	0	+2	+3	+4	+5	+6

Минимальная СО для *s*- и *d*-элементов, а также для *p*-элементов III А группы, как правило, равна нулю, а для остальных *p*-элементов может быть найдена по формуле № группы – 8. Исключения (*f*-элементы не рассматриваются):

Элемент	H, Au, Co, Rh	Fe	B
min СО	–1	–2	–3

Отметим, что отрицательные степени окисления для металлов нехарактерны, и соединения с подобными степенями окисления встречаются редко.

1.2.2. Восстановители и окислители

Для удобства деления соединений на восстановители и окислители рассмотрим отдельно простые и сложные вещества.

Простые вещества

Для металлов, атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне до трех электронов, характерна «отдача» этих электронов в ходе ОВР с приобретением электронного строения предшествующего благородного газа. Поэтому в ОВР эти металлы являются *восстановителями*.

Для металлов, содержащих на внешнем энергетическом уровне от 4 до 6 электронов (Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po), возможны как «отдача», так и «присоединение» электронов в ходе ОВР. Эти металлы проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*.

Существует определенная зависимость между металличностью элемента и его восстановительной способностью. Поскольку в периоде справа налево, а в подгруппах сверху вниз металлические свойства, как правило, усиливаются, то и восстановительные изменяются так же.

Для неметаллов (исключая благородные газы), атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне от 3 до 7 электронов, также возможны как «отдача», так и «присоединение» электронов в ОВР. Т. е. такие неметаллы имеют *окислительно-восстановительную* природу. У некоторых из них преобладают

восстановительные свойства, например, у молекулярного водорода H_2 или углерода C в виде угля или графита, а у других — окислительные, например, у молекулярного кислорода O_2, озона O_3 или у галогенов Cl_2, Br_2, I_2. Исключительно *окислительные свойства* характерны, строго говоря, только для одного простого вещества — фтора F_2.

Зависимость между неметалличностью элемента и его окислительной способностью можно сформулировать исходя из его места положения в периодической системе Д. И. Менделеева: т. к. в периоде слева направо, а в подгруппе снизу вверх неметаллические свойства, как правило, усиливаются, то и окислительные изменяются подобным образом.

Относительно благородных газов, у атомов которых внешние энергетические уровни и так завершены, то He, Ne и Ar по современным представлениям не образуют химических соединений и являются в полном смысле слова инертными элементами, т. е. не обладают *никакими окислительно-восстановительными свойствами*. Соединения же Kr, Xe и Rn, содержащие атомы этих элементов в положительных степенях окисления, получены, поэтому можно сказать, что они проявляют некоторые (весьма слабые) *восстановительные свойства*.

Сложные вещества

Как было показано ранее, любое сложное вещество, содержащее атом какого-либо элемента, находящегося в минимальной *СО*, за счет последнего может быть только восстановителем. Однако, это не мешает тому же веществу быть окислителем за счет входящих в него атомов других элементов. Так, например, хлороводород HCl за счет Cl^-, находящегося в минимальной *СО*, может быть только восстановителем. Это означает, что в тех ОВР, в ходе которых хлор будет менять свою *СО*, он может ее только повышать. Однако это не исключает возможности протекания следующей ОВР:

$$\overset{0}{Mg} + 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mg}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{H_2}\ .$$

Видно, что в ходе представленной реакции атомы водорода, входящие в состав хлороводорода, понижают свою *СО*, т. е. молекула HCl проявляет здесь окислительные свойства за счет протонов H^+.

Практически, в качестве восстановителей используют, конечно, не только вещества, содержащие максимально восстановленные атомы (халькогено- и галогеноводороды (кроме HF) и их соли, аммиак и соли аммония), но и те соединения, содержащие атомы в промежуточных *СО*, которые, несмотря на формально возможную окислительно-восстановительную двойственность, в большей степени склонны проявлять восстановительные свойства. К ним относятся:

– соли некоторых металлов, содержащие катионы в наименьшей из положительных *СО*, возможной для данного металла: меди (I), железа (II), олова (II), марганца (II), титана (III) и т. д.;

– часть кислородсодержащих кислот, в которых атом образующий кислоту находится в промежуточной *СО*, и их соли: азотистая кислота HNO_2 и ее соли — нитриты, сернистая H_2SO_3 и сульфиты, фосфиновая H_3PO_2 и фосфинаты, муравьиная HCOOH и формиаты, щавелевая $H_2C_2O_4$ и оксалаты и т. д.;

– некоторые бинарные соединения: сернистый газ, гидразин, оксид азота (II) и т. д.

Соответственно, любое сложное вещество, содержащее атом какого-либо элемента, находящийся в максимальной степени окисления, может быть только окислителем в ОВР. И опять-таки, данное соединение может проявлять и восстановительные свойства из-за входящих в его состав атомов других элементов. Так, например, хлороводород за счет протонов H^+, имеющего максимальную для водорода степень окисления, может быть только окислителем. Это означает, что в тех ОВР, в ходе которых водород будет изменять свою *СО*, он может ее только понижать. Хотя это не исключает возможности протекания такой, например, ОВР:

$$16\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 \rightarrow 2\overset{+2}{Mn}Cl_2 + 5\overset{0}{Cl_2} + 2KCl + 8H_2O\,.$$

Видно, что в данной реакции атомы хлора, входящие в состав хлороводорода, повышают свою степень окисления, т. е. молекула HCl проявляет здесь восстановительные свойства за счет Cl^-.

Сопоставив приведенные в этом разделе два примера уравнений ОВР по хлороводороду, можно сделать вывод о том, что *окислительно-восстановительная двойственность сложного вещества не привязана к промежуточной степени окисления какого-либо*

из его атомов. Практически любое соединение в зависимости от партнера по ОВР может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, правда, зачастую в различной мере.

В качестве окислителей используют, конечно, не только вещества, содержащие максимально окисленные атомы (серную, селеновую, хлорную и азотную кислоты, нитраты, перхлораты, перманганат калия, оксид свинца (IV), дихромат калия и хромат калия), но и те соединения, содержащие атомы в промежуточных *СО*, которые, несмотря на формально возможную окислительно-восстановительную двойственность, в большей степени склонны проявлять в ОВР окислительные свойства. Например:

– соли некоторых металлов, содержащие катионы в ближайшей к максимальной *СО*, возможной для данного металла: железа (II), меди (II), серебра (I) и т. д.;

– часть кислородсодержащих кислот, кислотообразующий атом в которых находится в промежуточной *СО*, и их соли: хлорноватистая кислота HClO и ее соли — гипохлориты, хлорноватая $HClO_3$ и хлораты, манганат калия K_2MnO_4 и т. д.;

– некоторые бинарные соединения: пероксид водорода, пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных и щелочноземельных металлов, оксид марганца (IV) и т. д.

Кроме того, в качестве сильнейших окислителей используют «царскую водку» (смесь концентрированных азотной и соляной кислот); хлороводородную кислоту, насыщенную хлором; и смесь концентрированных плавиковой и азотной кислот.

1.3. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций

Методы уравнивания ОВР основаны на записи полуреакций окисления и восстановления.

1.3.1. Метод электронного баланса

Расставить коэффициенты в уравнениях многих ОВР можно с помощью метода электронного баланса. Он основан на том, что общее число электронов, «отдаваемых» восстановителем и «принимаемых» окислителем в одной и той же реакции должно быть одинаковым. Метод электронного баланса рассматривает, как

правило, не реально существующие частицы, а условные ионы, т. е. атомы, взятые в данной *СО*. Поэтому он, с одной стороны, носит формальный характер, а, с другой, может применяться для различных ОВР. Чаще его используют для уравнивания ОВР, протекающих в газовой и (или) твердой фазе.

Алгоритм метода:

1. Найти атомы, у которых изменяется *СО*, и составить схему полуреакций окисления и восстановления с участием этих атомов.

2. Уравнять каждую полуреакцию, добиваясь:

а) материального баланса (равенства числа атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения)

б) баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов в правой и левой частях уравнения реакции). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.

3. Умножить каждую полуреакцию на коэффициенты:

а) учитывающие стехиометрию реагирующих (образующихся) молекул (численное отношение между атомами в полуреакциях должно соответствовать стехиометрии молекул);

б) для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов.

4. Сложить полуреакции (при этом $\sum e = 0$).

5. Проверить материальный баланс.

Например, используя приведенный выше алгоритм, расставим коэффициенты методом электронного баланса в реакциях:

а) $P + KClO_3 \rightarrow P_2O_5 + KCl$,

б) $MnS + O_2 \rightarrow Mn_3O_4 + SO_2$.

Решение (а):

1. Исходя из правил определения *СО*, определим степени окисления у отдельных элементов:

$$\overset{0}{P} + \overset{+1}{K}\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3} \rightarrow \overset{+5}{P_2}\overset{-2}{O_5} + \overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl}.$$

Составим схемы полуреакций с элементами изменившими свои *СО*:

$$\overset{0}{P} \rightarrow \overset{+5}{P},$$

$$\overset{+5}{Cl} \rightarrow \overset{-1}{Cl}.$$

2. Далее уравняем количество фосфора в левой и правой частях полуреакции (материальный баланс), согласно основной ОВР:

$$2\overset{0}{P} \rightarrow 2\overset{+5}{P},$$

и определим количество электронов в каждой полуреакции исходя из зарядов (электронный баланс):

$2\overset{0}{P} - 2 \cdot 5e \rightarrow 2\overset{+5}{P}$ — фосфор отдает 10 электронов, т. е. восстановитель;

$\overset{+5}{Cl} + 6e \rightarrow \overset{-1}{Cl}$ — хлор принимает 6 электронов, т. о. является окислителем.

3. Для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов, поэтому найдем дополнительные множители для каждой полуреакции:

$$3MnS + 5O_2 \rightarrow Mn_3O_4 + 3SO_2 \quad \begin{array}{ll} 2\overset{0}{P} - 10e \rightarrow 2\overset{+5}{P} & \mid 10 \mid 5 \mid 3 \\ \overset{+5}{Cl} + 6e \rightarrow \overset{-1}{Cl} & \mid 6 \mid 3 \mid 5 \end{array}$$

4. Объединим две полуреакции, используя полученные выше дополнительные множители:

$$6\overset{0}{P} + 5\overset{+5}{Cl} \rightarrow 6\overset{+5}{P} + 5\overset{-1}{Cl}.$$

5. Переставим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение и проверили материальный баланс:

$$6P + 5KClO_3 \rightarrow 3P_2O_5 + 5KCl.$$

Решение (б):

1–2. $$\overset{+2}{Mn}\overset{-2}{S}+\overset{0}{O_2}\rightarrow \overset{+8/3}{Mn_3}\overset{-2}{O_4}+\overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}$$

$$\overset{0}{O_2}+2\cdot 2e\rightarrow 2\overset{-2}{O}$$ — окислитель

$$3\overset{+2}{Mn}-2e\rightarrow 3\overset{+8/3}{Mn}$$ — восстановитель

$$\overset{-2}{S}-6e\rightarrow \overset{+4}{S}$$ — восстановитель

Поскольку в молекуле MnS число атомов Mn и S равны, последнюю полуреакцию помножим на 3:

$$3\overset{-2}{S}-18e\rightarrow 3\overset{+4}{S}$$

и затем объединим две полуреакции по восстановителям (Mn и S):

$$3\overset{+2}{Mn}+3\overset{-2}{S}-20e\rightarrow 3\overset{+8/3}{Mn}+3\overset{+4}{S}$$

3–4.

$$\overset{0}{O_2}+4e\rightarrow 2\overset{-2}{O} \qquad \Big|\ 4\ \Big|\ 1\ \Big|\ 5$$

$$3\overset{+2}{Mn}+3\overset{-2}{S}-20e\rightarrow 3\overset{+8/3}{Mn}+3\overset{+4}{S} \qquad \Big|\ 20\ \Big|\ 5\ \Big|\ 1$$

$$5\overset{0}{O_2}+3\overset{+2}{Mn}+3\overset{-2}{S}\rightarrow 10\overset{-2}{O}+3\overset{+8/3}{Mn}+3\overset{+4}{S}$$

5. $$3MnS+5O_2\rightarrow Mn_3O_4+3SO_2.$$

1.3.2. Метод полуреакций или электронно-ионного баланса

Электронно-ионный метод применяется для ОВР, протекающих в водных растворах (или расплавах) с участием электролитов. Он основан на составлении ионно-молекулярных уравнений с уча-

стием электронов для процессов окисления и восстановления с последующим их суммированием в общее ионно-молекулярное уравнение. Как и в методе электронного баланса, общее число электронов, «отдаваемых» восстановителем и «принимаемых» окислителем в одной и той же реакции должно быть одинаковым. Метод полуреакций рассматривает более реальные частицы, существующие в растворе, поэтому он не столь формален, как предыдущий, но зато он неприменим для газообразных ОВР и реакций, протекающих на границе раздела между твердыми и газообразными веществами. Отметим также, что определение коэффициентов с помощью электронно-ионного метода не нуждается в понятии *СО*.

Алгоритм метода:

1. Найти изменившиеся частицы, и составить полуреакции с их участием. При этом необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и влияние pH среды (сильные электролиты диссоциируют полностью, слабые кислоты — только в щелочной среде, слабые основания — только в кислой).

2. Уравнять полуреакции, добиваясь:

а) *материального баланса*. Для достижения материального баланса в водных растворах можно использовать молекулы H_2O, кроме того, в кислой среде — катионы H^+, в щелочной — анионы OH^-, в нейтральной — или H^+, или OH^- (*табл. 1.1*).

Таблица 1.1

Использование H_2O, H^+ и OH^- для уравнивания ОВР

Нарушение материального баланса	pH ≤ 7	pH ≥ 7
Недостаток nO^{2-} ($SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$)	$+ nH_2O \rightarrow + 2nH^+$ ($SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$)	$+ 2nOH^- \rightarrow + nH_2O$ ($SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow$ $\rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$)
Недостаток mH^+ ($O_2 \rightarrow 2H_2O$)	$+ mH^+ \rightarrow$ ($O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$)	$+ mH_2O \rightarrow + mOH^-$ ($O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$)

Иногда возникает необходимость полуреакцию, или реакцию, составленную для кислой среды, уравнять для щелочной среды

(или наоборот). В этом случае к обеим частям уравнения необходимо прибавить соответствующее количество противоионов OH — (или H^+).

Например, полуреакцию, протекающую в кислой среде необходимо уравнять для щелочной среды:

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad (pH \le 7)$$

для этого добавим в обе части полуреакции ионы OH^-

$$+ 4OH^- \qquad\qquad + 4OH^-$$

В левой части $4H^+ + 4OH^-$ образуют $4H_2O$, в правой части $2H_2O + 4OH^-$ останутся, сократив обе части уравнения на $2H_2O$, получим требуемую полуреакцию в щелочной среде:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \qquad (pH \ge 7)$$

б) *баланса по зарядам* (равенства суммарных зарядов всех ионов и электронов в левой и правой частях уравнения). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.

3. Умножить полуреакции на коэффициенты, добиваясь выполнения условия: число отданных электронов (в полуреакции окисления) равно числу принятых электронов (в полуреакции восстановления).

4. Сложить обе полуреакции, в результате чего получится запись уравнения в ионно-молекулярной форме.

5. Записать уравнение в молекулярной форме, расставив перед соединениями соответствующие коэффициенты и проверить материальный баланс.

Рассмотрим метод электронно-ионного баланса для реакций перманганата калия $KMnO_4$ и сульфита натрия Na_2SO_3, протекающих в различных средах.

В кислой среде

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O\,.$$

1. Составим полную, а затем краткую ионно-молекулярные схемы реакции (без каких бы то ни было коэффициентов). При этом в диссоциированной форме, т. е. в виде ионов, в этих уравнениях записываются только формулы сильных электролитов, которые хорошо растворимы в воде. Формулы неэлектролитов, слабых электролитов, малорастворимых соединений и газообразных веществ в этих уравнениях записываются в недиссоциированном виде (в данном примере вода — слабый электролит).

Полная схема:

$$\underline{\mathbf{K}^+} + MnO_4^- + \mathbf{Na}^+ + SO_3^{2-} + H^+ + \boldsymbol{SO_4^{2-}} \rightarrow$$

$$\rightarrow Mn^{2+} + \boldsymbol{SO_4^{2-}} + \mathbf{Na}^+ + SO_4^{2-} + \underline{\mathbf{K}^+} + \boldsymbol{SO_4^{2-}} + H_2O$$

Сокращенная схема:

$$MnO_4^- + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O\,.$$

Данную реакцию можно разделить на две полуреакции:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}.$$

2. Составим ионно-электронные уравнения полуреакций — процессов окисления и восстановления. Поскольку реакция протекает в кислой среде, то для составления материального баланса можем использовать только H^+ и H_2O. Количество электронов в каждой полуреакции определим исходя из зарядов (электронный баланс). Последовательность написания уравнений полуреакций:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+},$$
$$MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O,$$
$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O,$$

$$\mathbf{MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O}.$$

Конец ознакомительного фрагмента.
Приобрести книгу можно
в интернет-магазине
«Электронный универс»
e-Univers.ru