

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановский государственный политехнический университет»

Кафедра химии, экологии и микробиологии

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Методические указания
для студентов первого курса всех специальностей

Иваново 2013

В методические указания включены основные понятия темы «Окислительно-восстановительные реакции», в них изложены методики составления продуктов реакций и уравнивания этих реакций методом электронного баланса, рассмотрены теоретические основы определения направления протекания ОВР с использованием окислительно-восстановительных потенциалов.

Данные указания содержат элементы алгоритмического обучения по составлению и уравниванию окислительно-восстановительных реакций.

Предназначены для организации самостоятельной работы студентов I курса всех специальностей и форм обучения, изучающих курс «Химия».

Составители: канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев,
доц. Н.И. Зуева

Научный редактор канд. техн. наук, доц. В.Р. Ополовников
Редактор Т.В. Федорова
Корректор Н.Е. Балыкова
Компьютерная верстка С.Б. Евстигнеевой

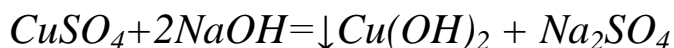
Подписано в печать 08.10.2013. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.
Плоская печать. Усл.печ.л. 2,09. Уч.-изд.л. 2. Тираж 100 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановского государственного политехнического университета
Отдел оперативной полиграфии
153000 г. Иваново, Шереметевский пр., 21

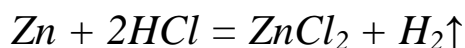
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕМЫ

Химические реакции могут быть разделены на две группы:

1) реакции, в которых происходит обмен ионами или атомами между соединениями. Такие реакции называются *обменными*:



2) реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов:



||| *Реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов, называются окислительно-восстановительными.*

Окислительно-восстановительные реакции многочисленны и многообразны. Они постоянно происходят в природе в виде процессов, поддерживающих жизнедеятельность организмов, а также горения, гниения, коррозии и т.п. Получение металлов из руд, производство лекарственных препаратов, выработка энергии и многие другие задачи производственной деятельности человека решаются на основе сознательного использования реакций окисления-восстановления.

Понятие о степени окисления

Для характеристики состояния элементов в соединении введено понятие степени окисления. Это понятие для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома, однако весьма широко используется в химии.

||| *Степенью окисления называется условный заряд атома в молекуле, рассчитанный из предположения, что соединение состоит из ионов.*

Степень окисления рассчитывают, используя следующие правила:

1) в *простом веществе*, например, в металле или в H_2 , N_2 , O_3 степень окисления элемента равна нулю;

2) степень окисления элемента в виде *одноатомного иона* в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона,

например $\overset{+1}{\text{Na}} \overset{-1}{\text{I}}$, $\overset{+2}{\text{Mg}} \overset{-1}{\text{Cl}}_2$, $\overset{+3}{\text{Al}} \overset{-1}{\text{F}}_3$, $\overset{+4}{\text{Zr}} \overset{-1}{\text{Br}}_4$;

3) степень окисления элемента в соединениях с *ковалентными полярными связями* имеет отрицательный знак у более электроотри-

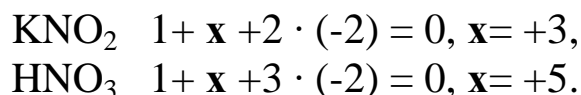
цательного элемента. Степень окисления и электроотрицательность некоторых элементов приведены в табл. 1;

Таблица 1

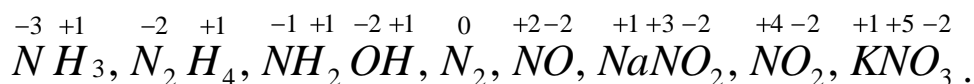
Элементы	Электроотрицательность	Степень окисления	Примечание
Фтор	4,0	-1	
Кислород	3,5	-2	
		-1	в пероксидах
		+2	OF ₂
Водород	2,1	+1	
		-1	в гидридах (LiH)
Щелочные металлы	0,7–1,2	+1	
Щелочно-земельные металлы		+2	

4) алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

Степень окисления **не изменяют** катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, катион водорода H⁺ (кроме реакций взаимодействия металлов с кислотами), кислород со степенью окисления -2 (кроме реакций внутримолекулярного окисления-восстановления). Большинство элементов может проявлять **переменную** степень окисления в соединениях. В качестве примера рассчитаем степень окисления азота (x) в соединениях KNO₂ и HNO₃. Степень окисления водорода и щелочных металлов в соединениях +1, а кислорода -2, соответственно степень окисления азота равна:

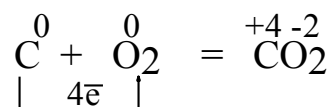


Аналогичным способом можно определить степень окисления элементов в любых соединениях. Для примера приведем соединения азота с разными степенями его окисления:



Понятие об окислителях и восстановителях

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются передачей электронов от одних атомов или ионов к другим. Например, можно условно считать, что происходит отдача четырех электронов от атома углерода к молекуле кислорода в следующей реакции:

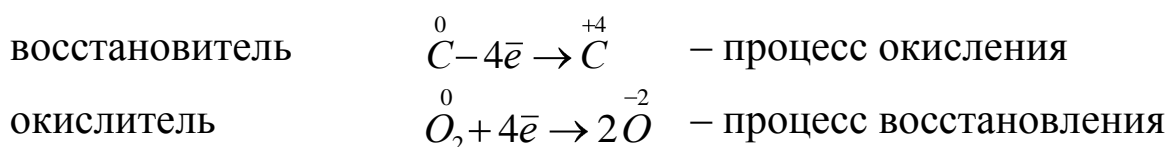


Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух противоположных процессов (полуреакций): окисления и восстановления. *Окисление* – процесс отдачи электронов. *Восстановление* – процесс принятия электронов.

Атомы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*, в процессе реакции они окисляются, при этом их степень окисления возрастает.

Атомы или ионы, принимающие электроны, называются *окислителями*. Окислители восстанавливаются, их степень окисления уменьшается.

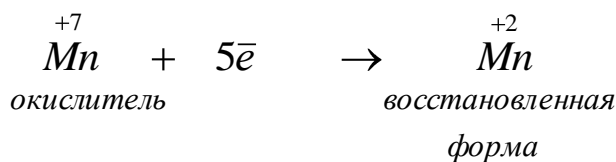
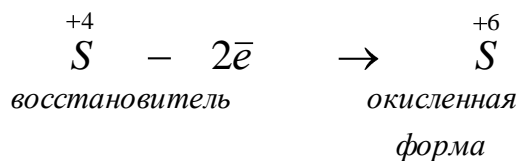
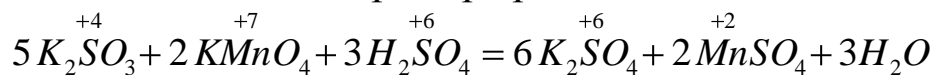
Для вышеприведенной реакции эти процессы выглядят так:



Окислитель, восстанавливаясь, превращается в вещество, которое может играть роль восстановителя. Например,



Для того чтобы подчеркнуть возможную обратимость этого процесса, продукт восстановления окислителя называют *восстановленной формой*, а продукт окисления восстановителя – его *окисленной формой*. Объясним это на примере реакции:

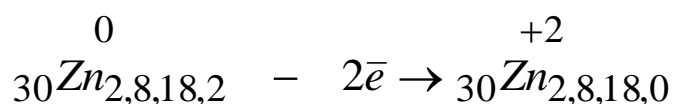


Окислитель со своей восстановленной формой составляет полупару окислительно-восстановительной системы, другой полупарой является восстановитель со своей окисленной формой.

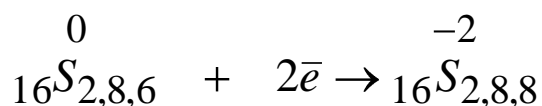
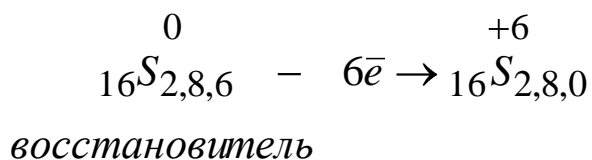
Любая окислительно-восстановительная реакция – результат одновременного протекания процесса окисления и процесса восстановления, которые в химических системах не могут существовать один без другого.

Функции окислителей и восстановителей могут выполнять как простые, так и сложные вещества. Роль атомов и ионов в окислительно-восстановительных реакциях можно установить на основании электронной конфигурации внешнего слоя. В связи с этим выделяют следующие группы частиц:

- атомы металлов, которые характеризуются низкими значениями энергии ионизации и электроотрицательности. Они могут легко отдавать электроны и, следовательно, в реакциях могут являться только восстановителями. Например:

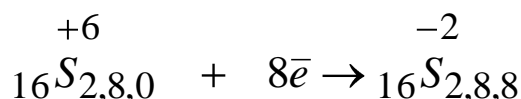


- атомы неметаллов, которые могут как принимать, так и отдавать их, следовательно, могут являться как восстановителями, так и окислителями:

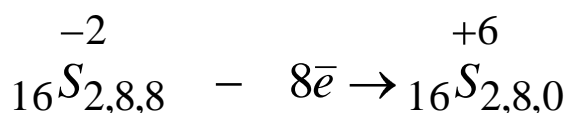


окислитель

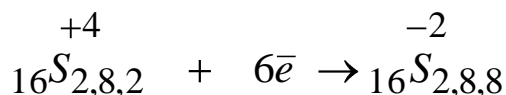
- ионы элементов в высшей степени окисления, не содержащие электронов на внешнем энергетическом уровне, поэтому отдавать электроны они не могут, а могут лишь принимать их, следовательно, быть только окислителями:



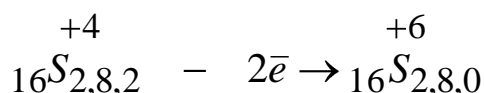
- ионы элементов в низшей степени окисления, имеющие завершённый (восьмиэлектронный) внешний уровень, поэтому они могут только отдавать электроны и, следовательно, быть только восстановителями:



• ионы в промежуточной степени окисления, которые могут являться как окислителями, так и восстановителями:



окислитель



восстановитель

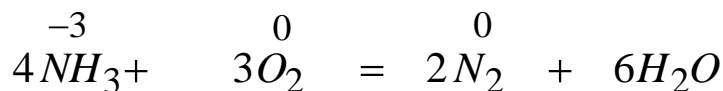
КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В зависимости от того, между какими атомами и каких веществ (одинаковых или разных) происходит переход электронов, все окислительно-восстановительные процессы можно разделить на три типа: межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования.

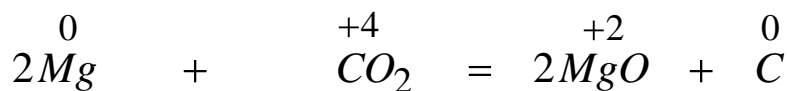
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Межмолекулярные реакции окисления-восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе разных веществ. К данным реакциям относятся *горение, действие растворов солей на металлы, простых веществ на оксиды металлов, кислот и щелочей на металлы* и другие.

Горение – это окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся выделением тепла и света:

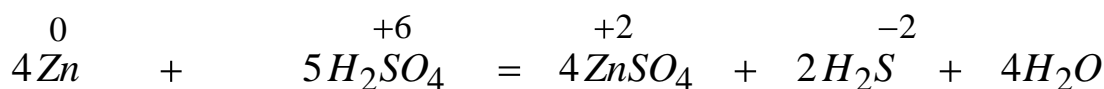
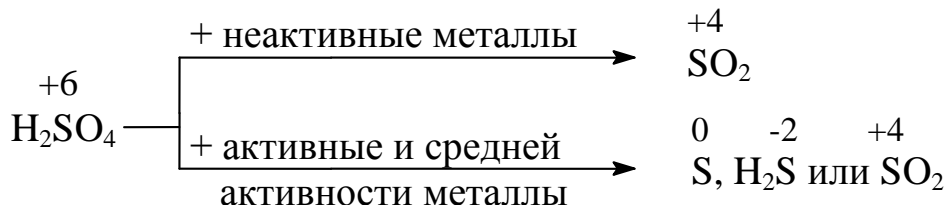


восстановитель окислитель



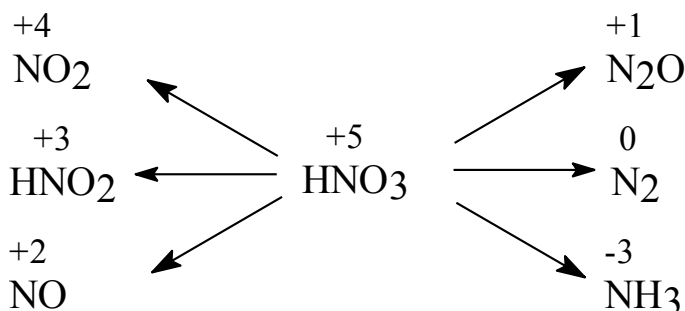
восстановитель окислитель

Разбавленная (<10%) серная кислота действует на металлы аналогично соляной, т.е. в ней роль окислителя играют ионы H^+ . В концентрированной кислоте эта роль переходит к атомам S^{+6} (точнее, к ионам HSO_4^- в присутствии H^+), поэтому в зависимости от восстановительной активности металла окисление происходит по следующей схеме:

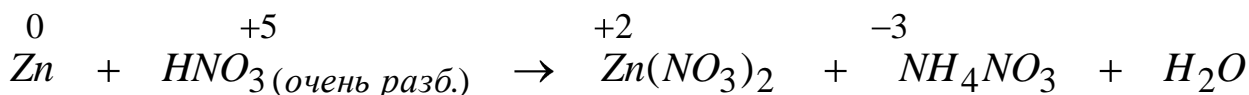
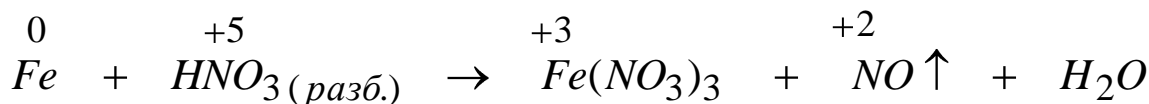
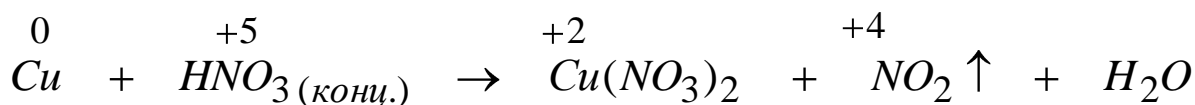


восстановитель окислитель

В растворе азотной кислоты любой концентрации окислителем всегда является N^{+5} (точнее, NO_3^- в присутствии H^+). Следует иметь в виду, что чем разбавленнее кислота и активнее взаимодействующий с ней восстановитель, тем больше понижается степень окисления азота:

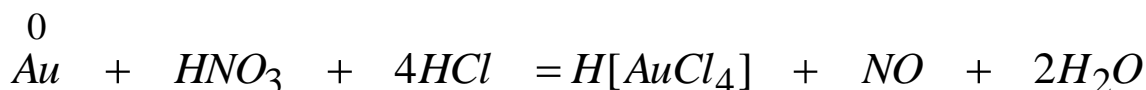


Для иллюстрации приведем схемы реакций окисления некоторых металлов азотной кислотой:

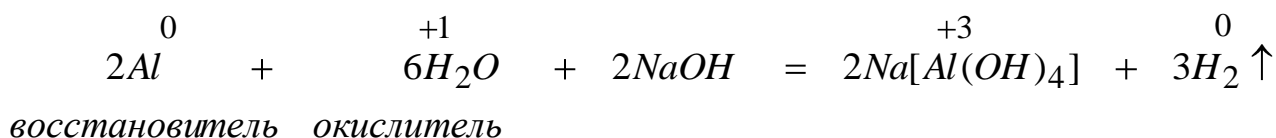
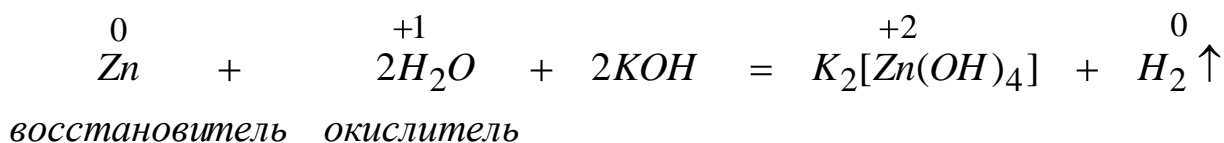


Даже такие неактивные металлы, как золото и платина, могут быть растворены смесью одного объема концентрированной азотной кислоты с тремя объемами концентрированной (38%) соляной кис-

лоты. Такая смесь называется «царской водкой». Реакция протекает по следующей схеме:

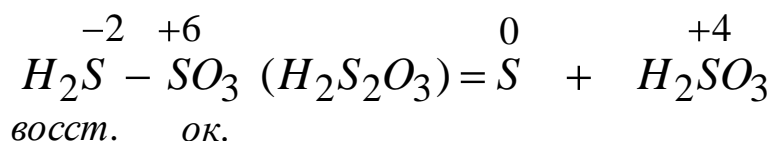
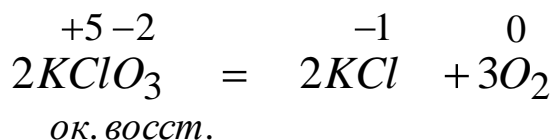
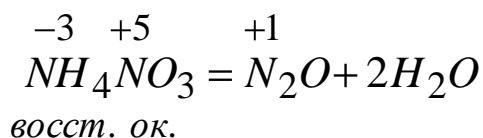


Действие щелочей на металлы. Металлы, гидроксиды которых амфотерны, окисляются водными растворами щелочей. При этом окислителем является вода, в результате восстановления которой происходит выделение водорода. Образующийся катион металла координирует гидроксид-ион OH^- из щелочи в прочный гидроксокомплекс:



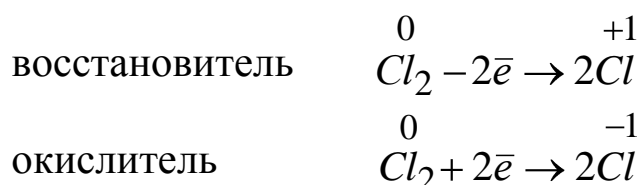
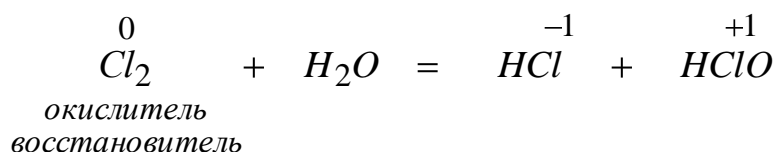
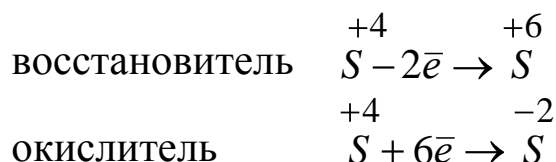
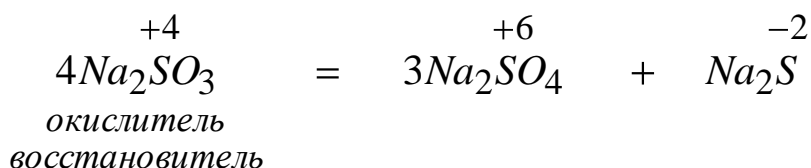
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном веществе. Эту роль могут выполнять атомы как разных, так и одного элемента, находящегося в различных степенях окисления. Обычно это реакции разложения веществ, например:



**РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ
(САМООКИСЛЕНИЕ-САМОВОССТАНОВЛЕНИЕ)**

Реакции окислительно-восстановительного диспропорционирования – это реакции, в которых функции окислителя и восстановителя выполняют атомы или ионы одного и того же элемента в одной и той же промежуточной степени окисления, входящие в состав одного вещества:



**СОСТАВЛЕНИЕ И УРАВНИВАНИЕ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА**

Для записи уравнения необходимо знать, во что превращаются исходные вещества в результате реакции. Продукты окислительно-восстановительных реакций могут быть определены опытным путем, причем нередко случаи, когда полуреакция окисления или восстановления протекает одновременно по разным схемам, что приво-

дит к образованию продуктов, содержащих элемент – окислитель или восстановитель – в нескольких различных степенях окисления.

Однако, используя наиболее общие закономерности изменения степени окисления, установленные экспериментально, можно теоретически предсказать образование наиболее вероятных продуктов процессов. Для этого необходимо, учитывая роль атомов и ионов в окислительно-восстановительных реакциях, влияние характера среды на состав продуктов, определить, до каких значений изменяют степени окисления окислитель и восстановитель.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций используют методы электронно-ионного баланса и электронного баланса. В данных методических указаниях рассматривается метод электронного баланса, в котором учитывается:

- а) что сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, равна сумме электронов, принимаемых окислителями;
- б) равное число одноименных атомов в левой и правой части электронных уравнений.

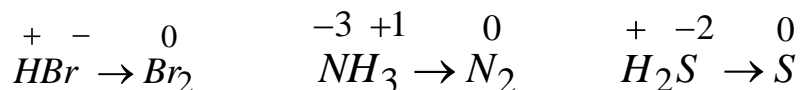
ПОРЯДОК СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.
2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.
3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления, и влиянии характера среды на состав продуктов.
4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.
5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительной реакции.
6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

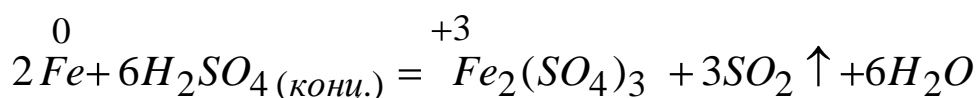
Выбор степени окисления элементов и влияние условий протекания реакций на характер продуктов

Выбор возможной степени окисления элементов в составе продуктов окислительно-восстановительных реакций определяется общими закономерностями:

а) если элемент может существовать более чем в двух степенях окисления, то, как правило, элемент с отрицательным зарядом окисляется до простого вещества:

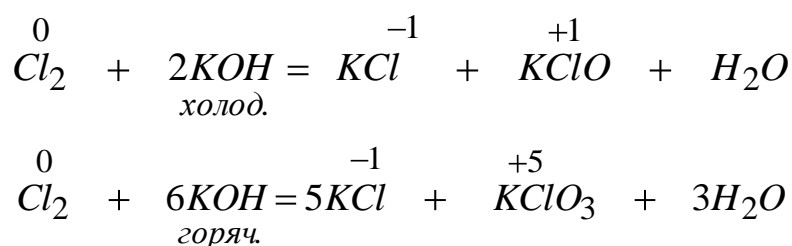


б) чем активнее окислитель, тем больше электронов он способен принять от восстановителя, т.е. сильнее (до более высокой степени окисления) может окислить восстановитель, и наоборот. Например, азотная и концентрированная серная кислоты могут окислять металлы до более высоких степеней окисления, чем соляная (с. 8):



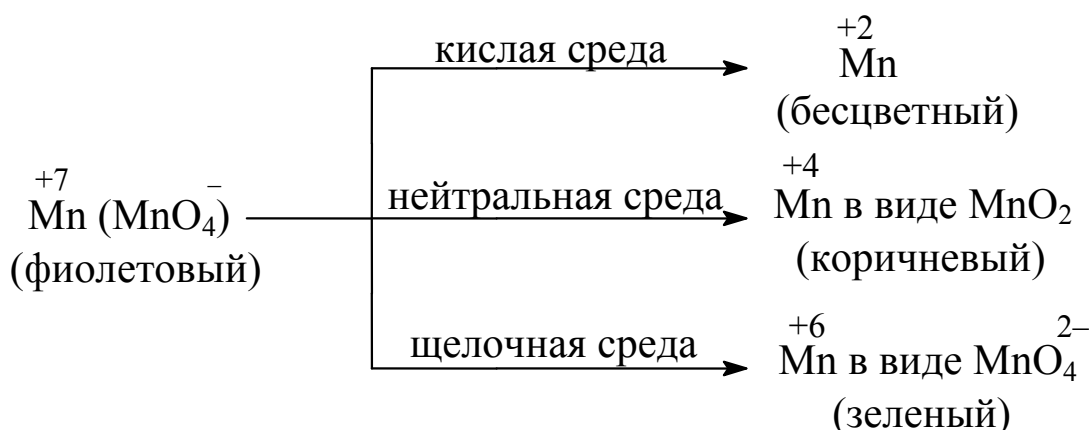
в) характер продуктов окислительно-восстановительных реакций зависит от *температуры, концентрации реагирующих веществ, реакции среды*.

Влияние **температуры** на глубину процесса:

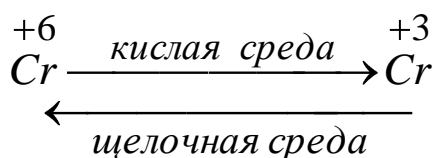


Влияние **концентрации растворов кислот** на продукты окисления-восстановления было рассмотрено в разделе «Классификация окислительно-восстановительных реакций» на с. 8-9.

В зависимости от **характера среды** продукты окислительно-восстановительных реакций могут изменяться. Например, один из важнейших окислителей $KMnO_4$ в кислой, нейтральной и щелочной среде может восстанавливаться с образованием различных продуктов:

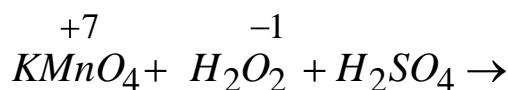


Соединения хрома окисляются и восстанавливаются в зависимости от среды по следующей схеме:

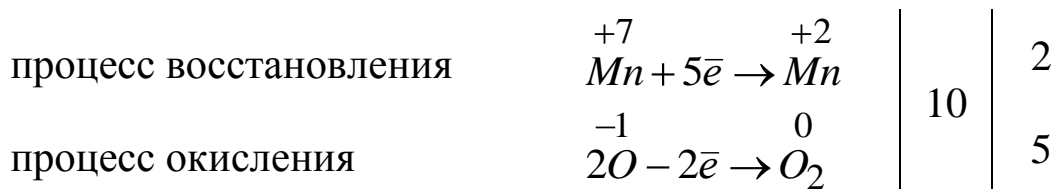


Написание реакций окисления и восстановления

Написание полуреакций окисления и восстановления рассмотрим на примере реакции:

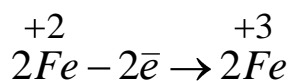


Необходимо выписать отдельно процесс окисления и процесс восстановления таким образом, чтобы число атомов каждого элемента в правой и левой части уравнения было одинаковым. Для уравнивания реакции используется метод электронного баланса, согласно которому нужно определить наименьшее общее кратное количества принятых и отданных электронов ($5 \cdot 2 = 10$) и приписать каждому из процессов такой коэффициент, чтобы число отданных и принятых электронов равнялось наименьшему общему кратному (в нашем примере 10):



После составления формул продуктов окислительно-восстановительной реакции в случае необходимости можно изменить коэффициенты электронной схемы. Например, если сульфат железа

FeSO₄ окисляется в Fe₂(SO₄)₃, то процесс окисления нужно удвоить и изменить коэффициенты в электронной схеме:

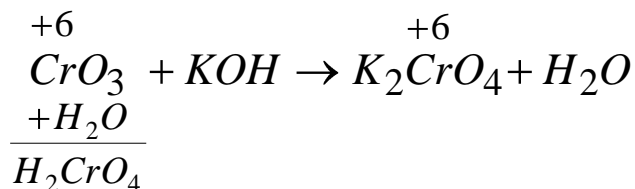


Составление формул продуктов окислительно-восстановительных реакций

В случае окислительно-восстановительных реакций, выполненных экспериментально, состав продуктов определяется с учетом наблюдений: изменения цвета, выделения газа, наличия или отсутствия запаха и т.д.

Составление формул продуктов окислительно-восстановительных реакций удобно начинать с написания формулы соответствующего простейшего (кислородного или водородного) соединения, а затем, учитывая характер этого соединения, записать вспомогательное уравнение взаимодействия его с веществом, определяющим среду (кислотой, щелочью или водой). Например, если в при-

сутствии KOH происходит переход $\begin{array}{c} +3 \qquad \qquad +6 \\ Cr - 3\bar{e} \rightarrow Cr \end{array}$, то простейший продукт представляет собой оксид металла в высокой степени окисления, а следовательно, обладает кислотным характером и способен взаимодействовать со щелочью:



Таким образом, молекулярной формой существования продукта окисления иона Cr³⁺ в присутствии KOH является K₂CrO₄.

Тем, кто испытывает затруднения в определении характера простейших соединений для составления формул продуктов реакции, можно использовать упрощенную методику, приведенную ниже.

Следует обратить внимание на металлическую или неметаллическую природу элемента и величину его степени окисления, исходя из этого выбрать один из четырех указанных вариантов.

I вариант	II вариант	III вариант	IV вариант
<p>Металл с невысокой степенью окисления (+1, +2, +3) соединяется с ионами вещества – среды. Например: образуется Cr^{+3}; среда – H_2SO_4; продукт – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$</p>	<p>Ионы неметалла с отрицательной степенью окисления (Cl^-, Br^-, F^-, S^{-2}) также соединяются с ионами вещества-среды. Например: образуется Cl^-; среда – NaOH; продукт – NaCl</p>	<p>Неметаллы и металлы с высокой степенью окисления в образующихся продуктах реакции находятся в составе кислотного остатка. Для определения продукта реакции надо: а) написать формулу соответствующего оксида; б) получить формулу кислоты, прибавив к оксиду воду; в) записать формулу соли, соответствующей этой кислоте. Например: образуется Cr^{+6}; среда – KOH; а) оксид CrO_3 $\quad\quad\quad +\text{H}_2\text{O}$ б) кислота H_2CrO_4 в) соль K_2CrO_4 Продукт реакции – K_2CrO_4</p>	<p>Элемент со степенью окисления, равной 0, выделяется в свободном виде (с другими элементами не соединяется). Например: O_2^0, I_2^0, S^0</p>

Уравнивание окислительно-восстановительных реакций

Коэффициенты в общем молекулярном уравнении рекомендуют расставлять в определенной последовательности:

а) расставить найденные на основании электронного баланса коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами их превращения в схеме реакции;

б) уравнивать число ионов элементов, непосредственно связанных с окислителем и восстановителем, кроме водорода и кислорода;

в) уравнивать количество ионов вещества, определяющего среду, кроме ионов H^+ и OH^- ;

г) уравнивать количество атомов водорода;

д) проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Возможность и полнота самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при заданных условиях могут быть оценены по изменению свободной энергии системы (энергия Гиббса ΔG) в ходе такого процесса. Изменение свободной энергии равно электрической работе, совершаемой системой, в которой электроны переходят от восстановителя к окислителю:

$$\Delta G = -A_{\text{эл}}.$$

Количество $A_{\text{эл}}$ равно электрическому заряду q , перенесенному от восстановителя к окислителю, умноженному на электродвижущую силу $E_{\text{э}}$ процесса:

$$A_{\text{эл}} = qE_{\text{э}} \text{ или } A_{\text{эл}} = nFE_{\text{э}}.$$

Следовательно,

$$\Delta G = -nFE_{\text{э}},$$

где n – число электронов, теряемых (или присоединяемых) одной частицей вещества;

F – число Фарадея ($F=96500$ кулонов);

$E_{\text{э}}$ – электродвижущая сила процесса (ЭДС).

Окислительно-восстановительная реакция включает в себя два процесса: восстановление и окисление. ЭДС реакции зависит от окислительно-восстановительных потенциалов (E), характеризующих энергию

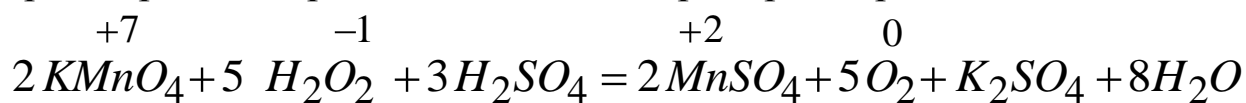
(или электрическое напряжение), с которой и окислитель, и восстановитель удерживают электроны, и определяется их разностью

$$E_{\text{э}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}.$$

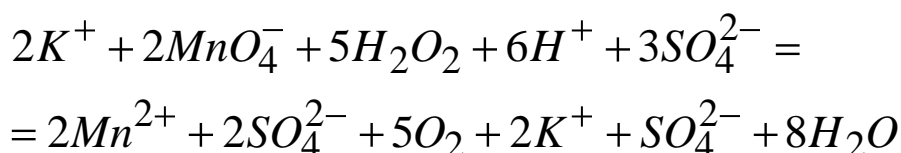
Протекание окислительно-восстановительной реакции возможно при условии $E_{\text{ок}} > E_{\text{вос}}$.

Чем значительнее разность между $E_{\text{ок}}$ и $E_{\text{вос}}$, тем больше ЭДС реакции, тем сильнее уменьшается свободная энергия системы и тем полнее протекает окислительно-восстановительный процесс.

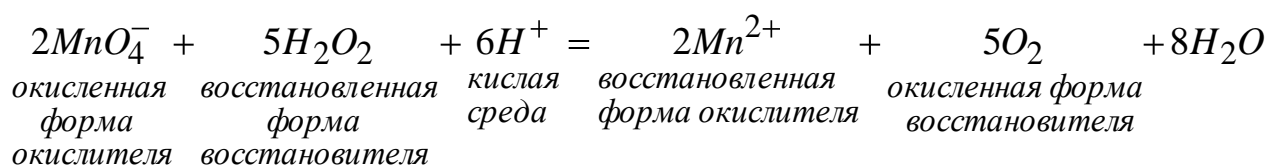
Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ряда процессов представлены в табл. 2. Обратите внимание, что пользование таблицей не только позволяет определить возможность и направление протекания процесса, но и значительно облегчает задачу составления формул продуктов окислительно-восстановительных реакций. Для грамотного использования таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов необходимо помнить, что в электрохимическом процессе окислитель и восстановитель существуют в растворе в виде реальных ионов. Например, для реакции:



реально существующие в растворе частицы можно найти, записав ионное уравнение:



или в сокращенной форме:



Кратко электрохимическую систему окислителя можно записать в таком виде: $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$, восстановителя – $\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}_2$, указывая слева окисленную, а справа восстановленную форму вещества. Для нашего примера:

$$E_{\text{окислителя}} = E^0_{\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В} \quad E_{\text{восстановителя}} = E^0_{\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}_2} = 0,68 \text{ В}.$$

Поскольку $E_{\text{ок}} > E_{\text{вос}}$, процесс может самопроизвольно осуществляться в направлении прямой реакции.

Таблица 2

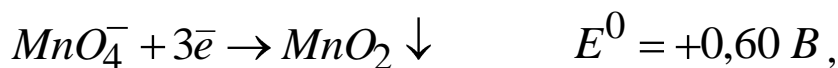
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E°

Окисленная форма	+ne ⁻	Восстановленная форма	$E^\circ, \text{В}$
1	2	3	4
K^+	1	K	-2,92
Na^+	1	Na	-2,71
Mg^{2+}	2	Mg	-2,34
Zn^{2+}	2	Zn	-0,76
Cr^{3+}	3	Cr	-0,74
Fe^{2+}	2	Fe	-0,44
Fe^{3+}	3	Fe	-0,04
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77
Sn^{2+}	2	Sn	-0,14
Sn^{4+}	4	Sn	+0,01
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
Cu^{2+}	2	Cu	+0,34
Ag^+	1	Ag	+0,80
Au^+	1	Au	+1,68
Mn^{2+}	2	Mn	-1,19
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,54
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,13
I_2	2	2I^-	+0,54
Br_2	2	2Br^-	+1,06
Cl_2	2	2Cl^-	+1,34
F_2	2	2F^-	+2,85
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2	2SO_4^{2-}	+2,0
2H^+	2	$\text{H}_2\uparrow$	0
$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,414
$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
$\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	2	2OH^-	+0,40
$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,68

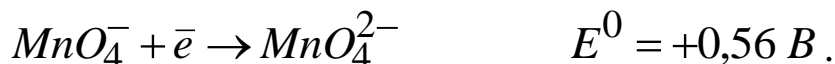
Изменение электродного потенциала в зависимости от характера среды может быть показано на примере перманганата калия:
в кислой среде



в нейтральной среде



в щелочной среде



Проследивая изменение E в зависимости от характера среды для перманганат-иона, можно сделать вывод, что окислительные свойства KMnO_4 выражены сильнее в кислой среде.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ НАПИСАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В текстильной промышленности в процессах беления, крашения, отделки часто используются различные вещества, применение которых основано на их окислительно-восстановительных свойствах, – это перекись водорода (H_2O_2), бихроматы калия и натрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), гипохлорит натрия (NaClO), хлорит натрия (NaClO_2), хлораты натрия и калия (NaClO_3 , KClO_3), хлорная известь (CaOCl_2), тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), аммиак (NH_3 , водный раствор аммиака NH_4OH), сульфид натрия (Na_2S), нитрит натрия (NaNO_2) и ряд других.

1. Написание и уравнивание типичной окислительно-восстановительной реакции: $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$

1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

Роль среды выполняет щелочь KOH , которая в растворе состоит из ионов K^+ и OH^- .

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют K^+ , O^{-2} , H^+ , и, как правило, не изменяется заряд иона SO_4^{2-} .

Переменную степень окисления проявляют Fe и Mn , поэтому нужно рассчитать их степень окисления в данных молекулах:

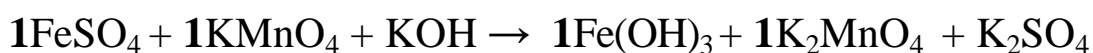
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион SO_4^{2-} связывается с ионами среды K^+).

Схема реакции имеет вид:



6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

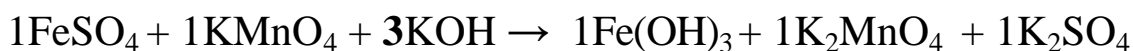
Поставить коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами окисления-восстановления из электронной схемы:



Уравнять ионы SO_4^{2-} , которые входят в состав восстановителя:

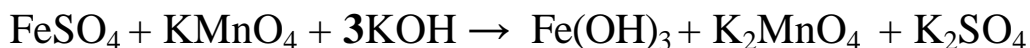


Уравнять ионы среды (K^+). В правой части 4 иона K^+ , в левой проставлен коэффициент 1, поэтому перед веществом KOH , выполняющим роль среды, необходимо поставить коэффициент 3:



Сосчитать количество атомов водорода в левой и правой части уравнения – они равны.

Проверить равенство количества атомов кислорода в обеих частях уравнения. Записать суммарное уравнение реакции:



II. Написание и уравнивание окислительно-восстановительной реакции, в которой вещество одновременно выполняет функцию среды и восстановителя: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$

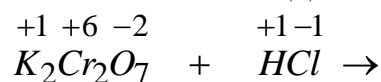
1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

Роль среды выполняет кислота HCl , которая в растворе состоит из ионов H^+ и Cl^- .

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют K^+ , O^{-2} , H^+ .

Переменную степень окисления проявляют Cr и Cl , поэтому нужно рассчитать их степень окисления в данных молекулах:

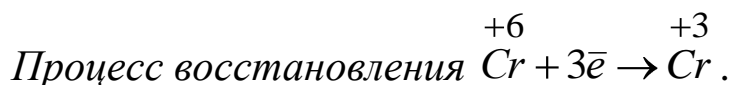


3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления.

Окислитель $K_2Cr_2O_7$, т.к. хром находится в высшей степени окисления.

Восстановитель HCl , т.к. хлор находится в низшей степени окисления.

4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.

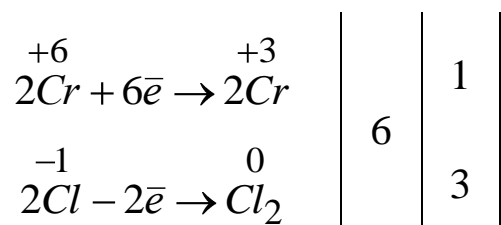


Исходное вещество $K_2Cr_2O_7$ состоит из двух атомов хрома, поэтому в электронной схеме нужно удвоить количество ионов хрома.



Хлор – простое вещество, состоящее из двух атомов, поэтому в электронной схеме количество ионов Cl^- нужно удвоить.

Таким образом, электронная схема записывается следующим образом:



5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительных реакций.

Хром:

$Cr^{+3} \rightarrow Cr_2O_3$ (амфотерный оксид) \rightarrow кислая среда (HCl) $\rightarrow Cr_2O_3$ (основные свойства) $\rightarrow Cr_2O_3 + HCl \rightarrow CrCl_3 + H_2O$.

Продукт восстановления – $CrCl_3$.

Хлор:

Неметалл со степенью окисления, равной 0, следовательно, продукт окисления – простое вещество Cl_2 .

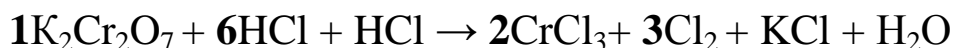
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион K^+ связывается с ионами среды Cl^- , ион H^+ записывается в составе H_2O).

Схема реакции имеет вид:



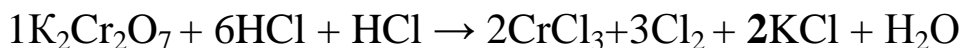
6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

Поставить коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами окисления-восстановления из электронной схемы:



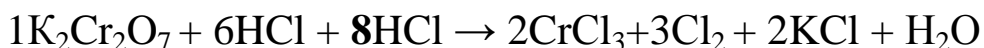
восст. среда

Уравнять ионы калия:



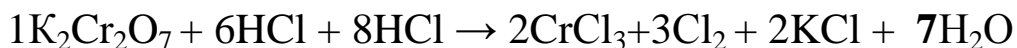
восст. среда

Уравнять ионы среды (Cl^-). В правой части 8 ионов Cl^- , поэтому перед веществом HCl , выполняющим роль среды, поставить коэффициент 8:



восст. среда

Сосчитать количество атомов водорода в левой части уравнения (14) и в правой части поставить коэффициент перед H_2O (7):



восст. среда

Проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения. Записать суммарное уравнение реакции:



III. Написание и уравнивание окислительно-восстановительной реакции, в которой после составления формул продуктов необходимо изменить коэффициенты в электронной схеме:



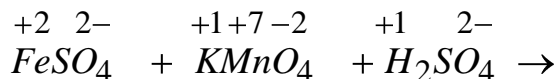
1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

Роль среды выполняет кислота H_2SO_4 , которая в растворе состоит из ионов H^+ и SO_4^{2-} .

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют K^+ , O^{-2} , H^+ , и, как правило, не изменяется заряд иона SO_4^{2-} .

Переменную степень окисления проявляют Fe и Mn, поэтому нужно рассчитать их степень окисления в данных молекулах:



3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления.

Марганец находится в высшей степени окисления, поэтому $KMnO_4$ – окислитель, а $FeSO_4$ – восстановитель, Fe переходит в Fe⁺³.

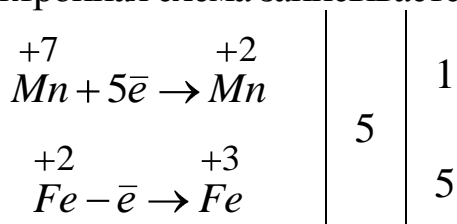
4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.



Напоминаем, что восстановление Mn в кислой среде происходит до Mn^{+2} .

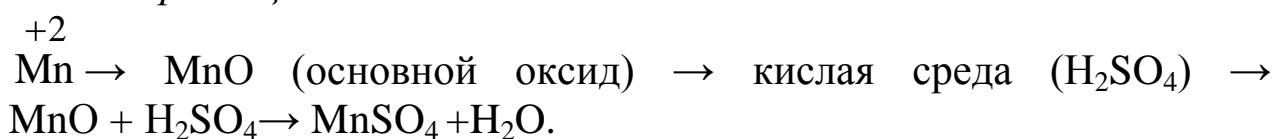


Таким образом, электронная схема записывается следующим образом:



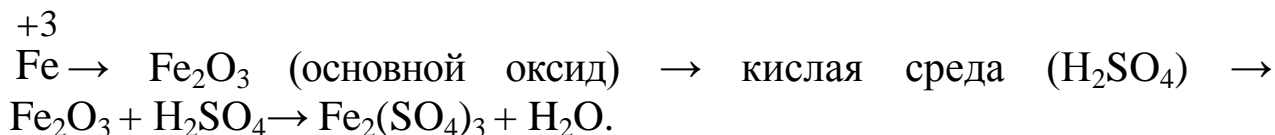
5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительных реакций.

Марганец:



Продукт восстановления – $MnSO_4$.

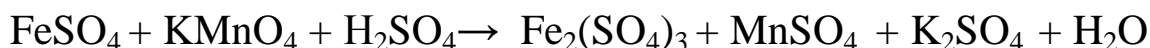
Железо:



Продукт окисления – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

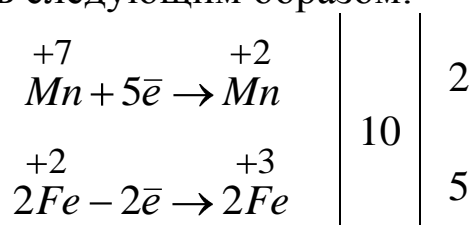
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион K^+ связывается с ионами среды SO_4^{2-} , и ион H^+ записывается в составе H_2O).

Схема реакции имеет вид:



6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

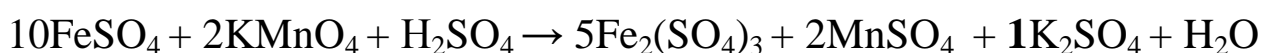
Продуктом окисления является вещество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, поэтому в электронной схеме необходимо удвоить ионы железа. Электронная схема будет выглядеть следующим образом:



Поставить коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами окисления-восстановления из измененной электронной схемы:



Уравнять ионы K^+ , которые входят в состав окислителя:



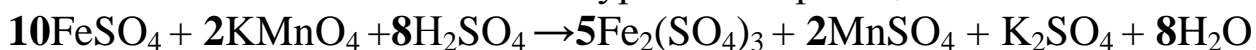
Уравнять ионы среды (SO_4^{2-}). В правой части 18 ионов SO_4^{2-} , в левой проставлен коэффициент 10, поэтому перед веществом H_2SO_4 , выполняющим роль среды, необходимо поставить коэффициент 8:



Сосчитать количество атомов водорода в левой части уравнения (16) и в правой части перед H_2O поставить коэффициент 8:



Проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения и записать окончательное уравнение реакции:



IV. Написание и уравнивание окислительно-восстановительной реакции, в результате которой образуется вещество, являющееся одновременно продуктом окисления или восстановления и состоящее из ионов среды: $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

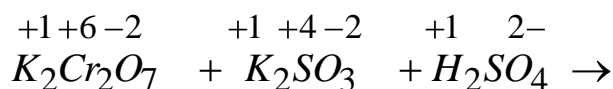
1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

Роль среды выполняет кислота H_2SO_4 , которая в растворе состоит из ионов H^+ и SO_4^{2-} .

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют K^+ , O^{-2} , H^+ , и, как правило, не изменяется заряд иона SO_4^{2-} .

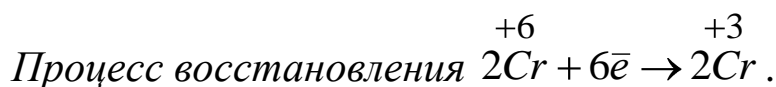
Переменную степень окисления проявляют Cr и S, поэтому нужно рассчитать их степень окисления в данных молекулах:



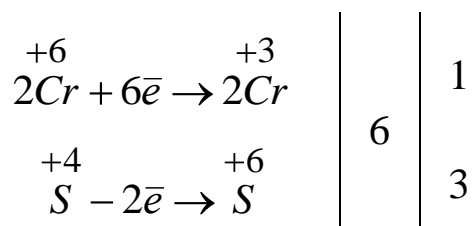
3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления.

Хром находится в высшей степени окисления, поэтому $K_2Cr_2O_7$ – окислитель, а K_2SO_3 – восстановитель, S переходит в S.

4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.



Таким образом, электронная схема записывается следующим образом:



5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительных реакций.

Хром:

+3

$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ (амфотерный оксид) \rightarrow кислая среда (H_2SO_4) $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ (основные свойства) $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Продукт восстановления $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Сера:

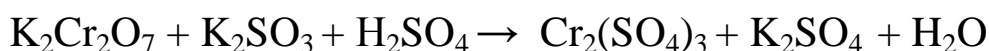
+6

$\text{S} \rightarrow \text{SO}_3$ (кислотный оксид) $\rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$.

В продукте окисления целесообразно ион водорода заменить катионом, входящим в состав восстановителя. *Продукт окисления K_2SO_4 .*

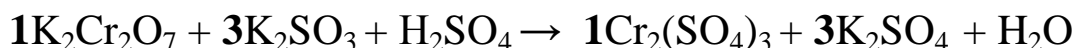
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион K^+ связывается с ионами среды SO_4^{2-} , образуя K_2SO_4 , ион H^+ записывается в составе H_2O).

Схема реакции имеет вид:



6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

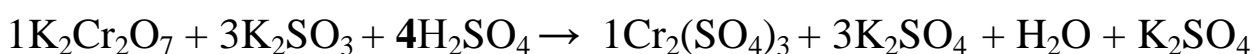
Поставить коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами окисления-восстановления из электронной схемы:



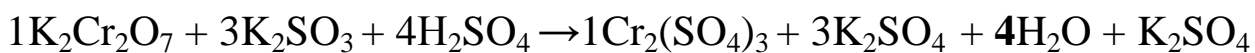
Уравнять ионы K^+ , которые входят в состав окислителя и восстановителя. В левой части уравнения 8 ионов калия, в правой – 6, поэтому в правую часть уравнения необходимо добавить 2 иона калия и связать их с ионами среды (SO_4^{2-}):



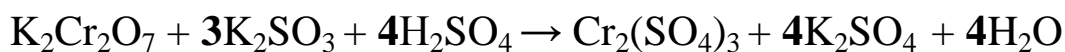
Уравнять ионы среды (SO_4^{2-}). В правой части 7 ионов SO_4^{2-} . Три из них образовались в процессе окисления ($3\text{K}_2\text{SO}_4$), четыре других – это ионы среды, поэтому в левой части уравнения перед веществом H_2SO_4 необходимо поставить коэффициент 4:



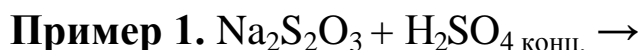
Сосчитать количество атомов водорода в левой части уравнения (8) и в правой части перед H_2O поставить коэффициент 4.



Проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения и записать суммарное уравнение реакции:



V. Написание и уравнивание окислительно-восстановительной реакции, в которой участвуют сложные по структуре вещества ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CaOCl_2).



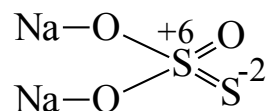
1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

Роль среды выполняет кислота H_2SO_4 , которая в растворе состоит из ионов H^+ и SO_4^{2-} .

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют Na^+ , O^{-2} , H^+ и, как правило, не изменяется заряд иона SO_4^{2-} .

Тиосульфат натрия – это натриевая соль тиосерной кислоты. Эта соль имеет следующую структурную формулу:



Переменную степень окисления проявляют S^{-2} в составе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и S^{+6} в составе концентрированной кислоты H_2SO_4 .

3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления.

Окислитель H_2SO_4 , т.к. сера находится в высшей степени окисления.

Восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, т.к. S^{-2} находится в низшей степени окисления.

4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.

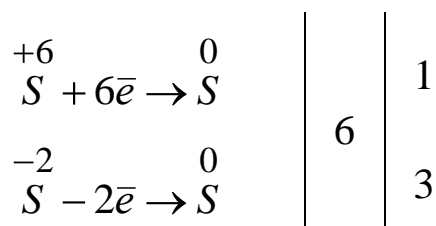


Состав продукта определен экспериментально. В результате реакции выпадает осадок серы:



Напоминаем: как правило, элемент из отрицательной степени окисления переходит в нулевую степень.

Таким образом, электронная схема записывается следующим образом:

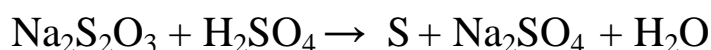


5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительных реакций.

Продуктом окисления-восстановления является простое вещество S^0 .

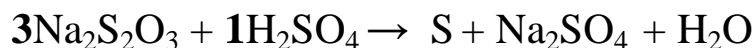
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион Na^+ связывается с ионами SO_4^{2-} , и ион H^+ записывается в составе H_2O).

Схема реакции имеет вид:

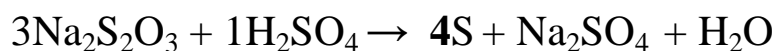


6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

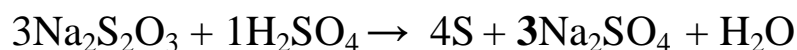
Поставить коэффициенты перед окислителем и восстановителем из электронной схемы:



Для того чтобы поставить коэффициент перед продуктом окисления-восстановления S^0 , необходимо в электронной схеме сложить коэффициенты (3+1):

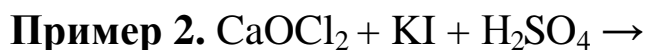
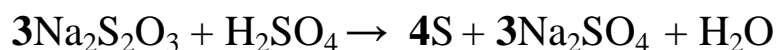


Уравнять ионы Na^+ , которые входят в состав восстановителя. В левой части уравнения 6 ионов натрия, в правой – 2, поэтому в правую часть уравнения необходимо поставить коэффициент 3:



Сосчитать количество атомов водорода в левой и правой части уравнения (2) – они равны.

Проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения и записать окончательное уравнение реакции:



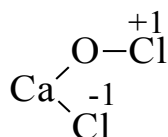
1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

Роль среды выполняет кислота H_2SO_4 , которая в растворе состоит из ионов H^+ и SO_4^{2-} .

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют Ca^{+2} , K^+ , H^+ , O^{-2} , и, как правило, не изменяется заряд иона SO_4^{2-} .

Хлорная известь – это смешанная кальциевая соль соляной и хлорноватистой кислоты. Эта соль имеет следующую структурную формулу:



Переменную степень окисления проявляют Cl^{+1} в составе CaOCl_2 и I^{-1} в составе KI .

3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления.

Восстановитель KI , т.к. I^{-1} находится в низшей степени окисления.
Окислитель CaOCl_2 .

4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.

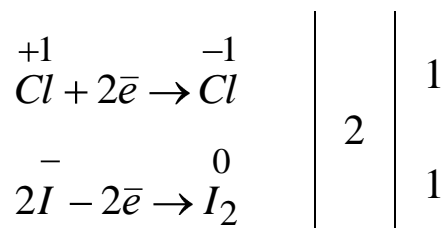


Хлор, входящий в состав кислородсодержащих кислот или их солей, как правило, восстанавливается до низшей степени окисления хлора (Cl⁻).



Напоминаем: как правило, элемент из отрицательной степени окисления переходит в нулевую степень.

Таким образом, электронная схема записывается следующим образом:



5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительных реакций.

Хлор:



Ионы водорода в HCl целесообразно заменить на те ионы, с которыми хлор был связан в исходном веществе, т.е. на ионы кальция.

Продукт восстановления CaCl₂.

Йод:

Неметалл со степенью окисления, равной 0, следовательно, продукт окисления – простое вещество I₂.

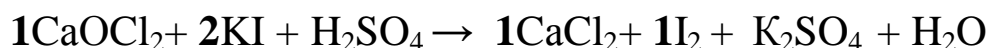
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион SO₄²⁻ связывается с ионами K⁺, и ион H⁺ записывается в виде H₂O).

Схема реакции имеет вид:



6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

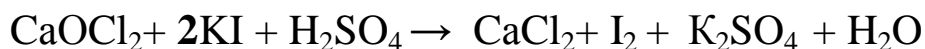
Поставить коэффициенты перед окислителем и восстановителем из электронной схемы:



Уравнять ионы K⁺, которые входят в состав восстановителя. В левой части уравнения 2 иона калия, в правой – тоже 2.

Сосчитать количество атомов водорода в левой и правой части уравнения (2) – они равны.

Проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения и записать окончательное уравнение реакции:



VI. Написание и уравнивание окислительно-восстановительной реакции, в которой участвуют два вещества – окислитель и восстановитель, без участия среды: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$

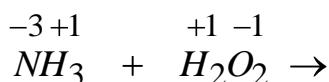
1. Определить вещество, которое выполняет функцию среды.

В данной реакции нет вещества, выполняющего роль среды.

2. Проставить степени окисления атомов элементов в исходных веществах.

Постоянную степень окисления имеют H^+ .

Переменную степень окисления проявляют азот и кислород. Обращаем внимание, что в пероксидах степень окисления кислорода равна -1.



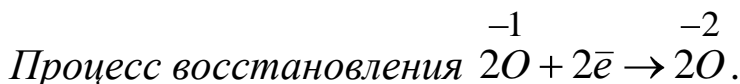
3. Определить вещества, являющиеся окислителем и восстановителем, основываясь на роли атомов и ионов, которые могут изменить свою степень окисления.

Восстановитель NH_3 , т.к. N находится в низшей степени окисления.

Окислитель H_2O_2 .

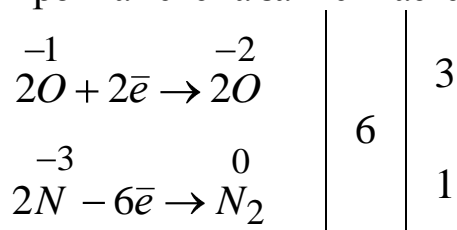
Обращаем внимание, что пероксид водорода в различных процессах может выполнять роль окислителя или восстановителя, это зависит от второго вещества, с которым он взаимодействует. Реакция с H_2O_2 в роли восстановителя приведена на с. 14.

4. Записать процессы окисления и восстановления с учетом количества атомов, изменяющих степень окисления.



Напоминаем: как правило, элемент из отрицательной степени окисления переходит в нулевую степень.

Таким образом, электронная схема записывается следующим образом:



5. Составить формулы продуктов окислительно-восстановительных реакций.

Кислород:

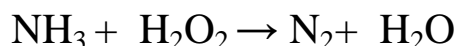
$O^{-2} \rightarrow$ водородное соединение $H_2O \rightarrow$ продукт восстановления H_2O .

Азот:

Неметалл со степенью окисления, равной 0, следовательно, продукт окисления – простое вещество N_2 .

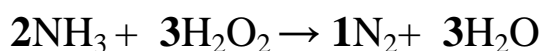
Продуктами реакции также являются вещества, состоящие из ионов, которые не изменили степень окисления (ион H^+ записывается в составе H_2O).

Схема реакции имеет вид:

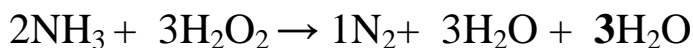


6. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию.

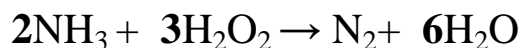
Поставить коэффициенты перед окислителем и восстановителем из электронной схемы:



Уравнять ионы H^+ . В левой части уравнения 12 ионов водорода, в правой – 6, поэтому в продукты необходимо добавить 6 ионов водорода и записать их в виде $3H_2O$:



Проверить количество атомов кислорода в обеих частях уравнения и записать окончательное уравнение реакции:



ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

Задание 1

1. Исходные вещества $KMnO_4 + NH_3 + KOH \rightarrow$

II. Исходные вещества $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow$

Составить окислительно-восстановительные реакции по приведенной ниже схеме:

- 1) определить характер среды: а) кислая, б) щелочная, в) нейтральная;
- 2) проставить степени окисления элементов и выбрать те элементы, которые играют роль окислителя и восстановителя;
- 3) составить электронные схемы, учитывая реакцию среды;
- 4) написать простейшие соединения, которые могут образоваться в результате реакции;
- 5) составить формулы продуктов с учетом характера среды;
- 6) записать окончательное уравнение реакции.

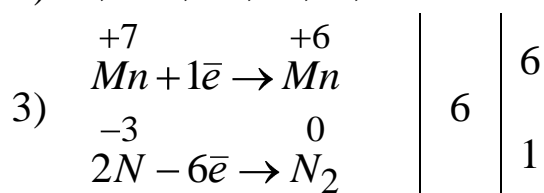
Проверить правильность выполнения задания, сравнив с ответами.

Ответы к заданию I

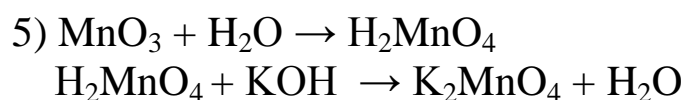
I.

- 1) щелочная;

- 2) K, Mn, N, H, O ; Mn – окислитель, N – восстановитель;



- 4) MnO_3, N_2 ;



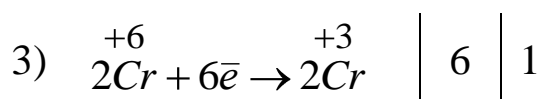
N_2 – простое вещество;

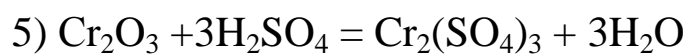
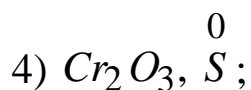
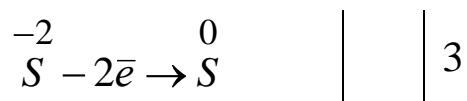
- 6) $6KMnO_4 + 2NH_3 + 6KOH = 6K_2MnO_4 + N_2 + 6H_2O$

II.

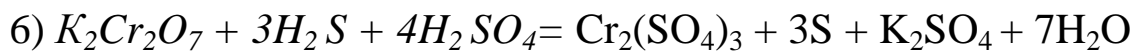
- 1) кислая;

- 2) K, Cr, O, S, S, H ; Cr – окислитель, S – восстановитель;





$\overset{0}{S}$ – простое вещество;



Задание 2. Для приведенных ниже окислительно-восстановительных реакций: а) определить окислитель и восстановитель; б) записать схемы процессов окисления и восстановления; в) уравнять реакцию; г) определить тип реакции.

