

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.И. Коузова, О.В. Хаймина

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
РГГМУ
2022

УДК 542.943:[502.51:543.062](075.8)

ББК 24.4я73

К73

Рецензент: Степанов А.И., канд. хим. наук, начальник технологической лаборатории ФГУП «СКТБ Технолог» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Коузова Н.И., Хаймина О.В.

Окислительно–восстановительные реакции. Учебное пособие / Коузова Н.И., Хаймина О.В. — Санкт-Петербург : РГГМУ, 2022. — 48 с.

В учебном пособии приведены основные понятия теории окислительно–восстановительных реакций, изложен алгоритм разбора зависимости окислительно–восстановительных свойств от степени окисления элементов, рассмотрены методы уравнивания окислительно–восстановительных реакций. Пособие также включает типовые задания к разделу «Окислительно–восстановительные реакции» и вопросы и задания для самостоятельной работы. Освоение теоретических основ и приобретение практических навыков написания ОВР является необходимой базой для понимания процессов, происходящих в природных водах и для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Введение в химию природных вод».

Учебное пособие предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 05.03.05 Прикладная гидрометеорология, профили – Прикладная гидрология и Прикладная океанология.

N.I. Kouzova, O.V. Khaimina. Redox reactions. Textbook. — St. Petersburg, RSHU Publishers, 2022. — 48 pp.

Reviewer: Ph.D. Stepanov A.I., Head of the Technological Laboratory, FSUE SKTB Technolog, Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation

The tutorial presents the basic concepts of the theory of redox reactions, outlines an algorithm for analyzing the dependence of redox properties on the degree of oxidation of elements, discusses methods of redox leveling reactions. The manual also includes typical tasks in the section "Redox Reactions" and questions and tasks for independent work. Mastering the theoretical foundations and the acquisition of practical skills in writing redox reactions is a necessary basis for carrying out laboratory work in the discipline Introduction to the Chemistry of Natural Waters and understanding the processes occurring in natural waters.

The manual is intended for undergraduate students enrolled in the direction of 05.03.05 Applied Hydrometeorology, profiles – Applied Hydrology and Applied Oceanology.

УДК 542.943:[502.51:543.062](075.8)

ББК 24.4я73

ISBN 978-5-86813-467-8

© Н.И. Коузова, О.В. Хаймина, 2022
© Российский государственный
гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2022

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	4
1.1 Основные понятия	4
1.2 Типичные восстановители и окислители.....	7
1.3 Понятие окислительно–восстановительной двойственности и алгоритм разбора зависимости окислительно–восстановительных свойств от степени окисления элементов..	8
1.4 Типы окислительно–восстановительных реакций.....	24
1.5 Порядок составления (написания) уравнений окислительно–восстановительных реакций.....	25
1.6 Направление протекания окислительно–восстановительных реакций	34
2. ТИПОВЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ «ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ»	40
2.1 Типовое практическое задание №1 «Окислительно–восстановительные реакции».....	40
2.2 Типовое практическое задание №2 «Зависимость окислительно–восстановительных свойств от степени окисления для типических элементов»	43
3 ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	44
ЛИТЕРАТУРА.....	46
Приложение — Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы	47

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

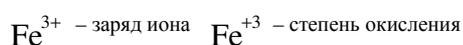
1.1 Основные понятия

Окислительно–восстановительные реакции (ОВР) — реакции, в ходе которых изменяются степени окисления химических элементов.

Степень окисления — условный заряд, который возникает на атоме элемента в соединении, если считать условно все связи чисто ионными или

степень окисления атома элемента — это число электронов, отданных атомом или принятых им, если считать все связи чисто ионными.

Степень окисления обозначается арабскими цифрами со знаком «+» или «-» в зависимости от направления смещения электронов.



Высшая степень окисления атомов металлов и неметаллов в большинстве случаев равна номеру группы ($N_{\text{группы}}$) в Периодической системе Д.И. Менделеева. Соответствующая электронная схема внешнего уровня атома (кроме первого периода) представлена на рисунке 1.

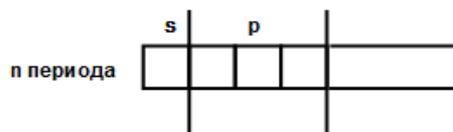


Рисунок 1 — Электронная схема внешнего уровня атома в высшей степени окисления (кроме первого периода)

Низшая степень окисления металлов равна нулю. Металлы в свободном состоянии только восстановители.

Низшая степень окисления неметаллов равна ($N_{\text{группы}} - 8$) за исключением водорода. Соответствующая электронная схема внешнего уровня атома (кроме первого периода) представлена на рисунке 2.

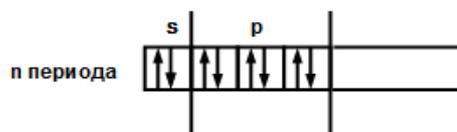
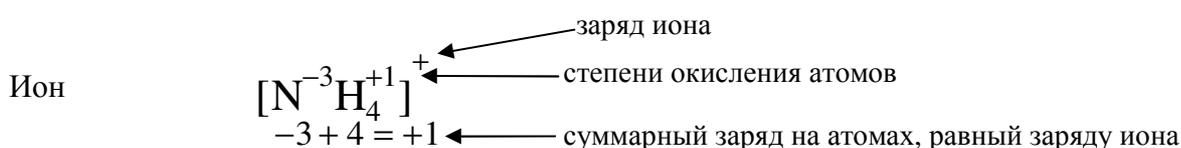
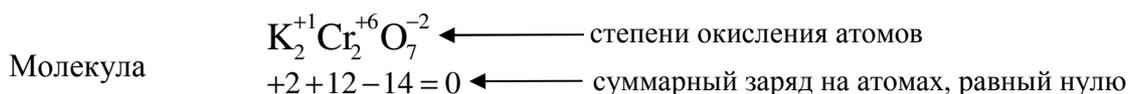


Рисунок 2 — Электронная схема внешнего уровня атома неметалла в низшей степени окисления (кроме первого периода)

Расчет степени окисления

1. В простых веществах степень окисления атомов равна нулю (например $\text{H}_2^0, \text{O}_2^0, \text{Cl}_2^0, \text{C}^0, \text{Li}^0, \text{Ba}^0, \text{Al}^0$ и т.д.).
2. В молекулах соединений алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов равна нулю, а для ионов — эта сумма равна заряду иона, например:



3. Степень окисления водорода в соединениях равна +1. Исключение составляют гидриды металлов ($\text{LiH}^{-1}, \text{BaH}_2^{-1}$ и др.).
4. Степень окисления кислорода в соединениях равна -2. Исключение составляют фториды ($\text{O}^{\text{+2}}\text{F}_2$ и $\text{O}_2^{\text{+1}}\text{F}_2$), пероксиды ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}, \text{Na}_2\text{O}_2^{-1}, \text{BaO}_2^{-1}$ и др.), а также надпероксиды и озониды.
5. Степень окисления щелочных металлов в соединениях — +1.
6. Степень окисления щелочноземельных металлов в соединениях — +2.
7. Степень окисления алюминия в соединениях — +3.
8. Степень окисления фтора в соединениях — -1.

Учитывая указанное, легко рассчитать степень окисления атома любого элемента в соединении.

Валентность (как величина) — число связей, в образовании которых принимает участие атом данного элемента. Валентность обозначается римскими цифрами без знака «+» или «-», так как не учитывается полярность связей.

Например, $\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}, \text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_3^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3^{\text{II}}$.

Изменение понятия «валентность»

Валентность по водороду — число атомов водорода, связанных с данным атомом, например, $\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_4, \text{N}^{\text{III}}\text{H}_3$ и т.д.

Валентность по кислороду — удвоенное число атомов кислорода, связанных с данным атомом, например, $\text{Ca}^{\text{II}}\text{O}, \text{C}^{\text{IV}}\text{O}_2$ и т.д..

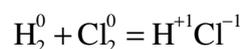
Валентность равна числу неспаренных электронов, которые принимают участие в образовании связи, если ковалентная связь образуется за счет спаривания неспаренных электронов атомов.

Валентность определяется числом орбиталей атома, которые участвуют в образовании связи, если ковалентная связь образуется по донорно–акцепторному механизму.

У атомов элементов второго периода имеется четыре валентные орбитали, поэтому максимально возможное число ковалентных связей (валентность) равно четырем.

У элементов третьего и последующих периодов валентные возможности возрастают из-за участия свободных внешних d- и f-орбиталей в образовании связей.

В ходе ОВР изменяется именно степень окисления, а не валентность атомов, которая остается неизменной. Например, в ОВР



степени окисления реагирующих водорода и хлора равны нулю, в продукте реакции степень окисления водорода — +1, хлора — -1. Валентность же водорода и хлора не изменяется и равна единице (I).

Изменение степени окисления атомов в ходе ОВР связано с перераспределением электронов между атомами веществ, участвующих в реакции:

— окислитель ПРИНИМАЕТ электроны от восстановителя, ОКИСЛЯЕТ восстановитель, сам при этом ВОССТАНАВЛИВАЕТСЯ;

— восстановитель ОТДАЕТ электроны окислителю, ВОССТАНАВЛИВАЕТ окислитель, сам при этом ОКИСЛЯЕТСЯ.

Эквивалент окислителя или восстановителя равен атому или молекуле окислителя или восстановителя, деленным на число электронов, принятых или отданных соответственно одним атомом или одной молекулой в ходе реакции.

Молярная масса эквивалентов окислителя или восстановителя равна массе 1 моль эквивалентов окислителя или восстановителя, выражается в $\left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right]$.

Процесс присоединения электронов, в результате которого степень окисления атома уменьшается, называется восстановлением.

Процесс отдачи электронов, в результате которого степень окисления атома увеличивается, называется окислением.

Процессы окисления и восстановления сопряжены, не может быть окисления, если нет восстановления и наоборот, т.е ОВР — есть совокупность полуреакций окисления и восстановления. Причем число отданных электронов восстановителем равно числу принятых электронов окислителем (электронный баланс).

Это позволяет лучше понять процессы окисления — восстановления, протекающие, в том числе, в гальванических элементах и в процессах электролиза.

В дальнейшем будем использовать условные обозначения:

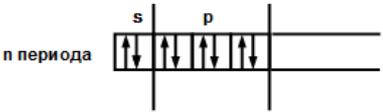
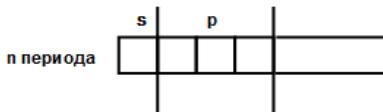
— о.о.в. — «отдал электроны, окислился, восстановитель» (в уравнениях ОВР будем подчеркивать атомы восстановителей одной черточкой);

— в.в.о. — «взял электроны, восстановился, окислитель» (в уравнениях ОВР будем подчеркивать атомы окислителей двумя черточками).

1.2 Типичные восстановители и окислители

К типичным восстановителям и окислителям (таблица 1) можно отнести наиболее используемые в окислительно–восстановительных реакциях вещества [1— 3].

Таблица 1 — Типичные восстановители и окислители

№ п/п	Восстановители (вещества, которые отдают электроны и сами окисляются (<u>о.о.в.</u>))	Окислители (вещества, которые принимают электроны и сами восстанавливаются (<u>в.в.о.</u>))
1	<p><i>Простые вещества восстановители:</i> — все металлы, особенно щелочные и щелочноземельные; — некоторые неметаллы — водород, углерод, кремний и другие (применяются как хорошие восстановители, но могут выступать и в роли окислителей).</p>	<p><i>Простые вещества окислители:</i> — активные неметаллы F_2, O_3, O_2, Cl_2 и др. Относительная электроотрицательность* соответствующих атомов равна: 4,0; 3,5; 3,5; 3,0 и др.[4].</p>
2	<p><i>Сложные вещества восстановители:</i> вещества, которые содержат атомы элементов в низшей степени окисления, равной ($N_{\text{группы}} - 8$).</p> <p>Электронная схема внешнего уровня атома (кроме первого периода) при этом имеет следующий вид</p>  <p>что характерно для веществ, которые могут быть только восстановителями</p>	<p><i>Сложные вещества окислители:</i> вещества, которые содержат атомы элементов в высшей степени окисления, равной $N_{\text{группы}}$.</p> <p>Электронная схема внешнего уровня атома (кроме первого периода) при этом имеет следующий вид</p>  <p>что характерно для веществ, которые могут быть только окислителями</p>

	(максимальное число электронов на внешнем уровне атома равно 8)																																									
	<p><u>Примеры:</u></p> <table border="1"> <tr> <td>Группа</td> <td>IV</td> <td>V</td> <td>VI</td> <td>VII</td> </tr> <tr> <td>N_{группы} –8</td> <td>4–8</td> <td>5–8</td> <td>6–8</td> <td>7–8</td> </tr> <tr> <td>Степень окисления</td> <td>–4</td> <td>–3</td> <td>–2</td> <td>–1</td> </tr> <tr> <td>Вещества</td> <td><u>CH</u>₄</td> <td><u>NH</u>₃</td> <td><u>H</u>₂<u>S</u></td> <td><u>KJ</u></td> </tr> </table>	Группа	IV	V	VI	VII	N _{группы} –8	4–8	5–8	6–8	7–8	Степень окисления	–4	–3	–2	–1	Вещества	<u>CH</u> ₄	<u>NH</u> ₃	<u>H</u> ₂ <u>S</u>	<u>KJ</u>	<p><u>Примеры:</u></p> <table border="1"> <tr> <td>Группа</td> <td>IV</td> <td>V</td> <td>VI</td> <td>VII</td> </tr> <tr> <td>N_{группы}</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Степень окисления</td> <td>+4</td> <td>+5</td> <td>+6</td> <td>+7</td> </tr> <tr> <td>Вещества</td> <td><u>PbO</u>₂</td> <td><u>HNO</u>₃</td> <td><u>H</u>₂<u>SO</u>₄ <u>K</u>₂<u>CrO</u>₄ <u>K</u>₂<u>Cr</u><u>O</u>₇</td> <td><u>HClO</u>₄ <u>KMnO</u>₄</td> </tr> </table>	Группа	IV	V	VI	VII	N _{группы}	4	5	6	7	Степень окисления	+4	+5	+6	+7	Вещества	<u>PbO</u> ₂	<u>HNO</u> ₃	<u>H</u> ₂ <u>SO</u> ₄ <u>K</u> ₂ <u>CrO</u> ₄ <u>K</u> ₂ <u>Cr</u> <u>O</u> ₇	<u>HClO</u> ₄ <u>KMnO</u> ₄
Группа	IV	V	VI	VII																																						
N _{группы} –8	4–8	5–8	6–8	7–8																																						
Степень окисления	–4	–3	–2	–1																																						
Вещества	<u>CH</u> ₄	<u>NH</u> ₃	<u>H</u> ₂ <u>S</u>	<u>KJ</u>																																						
Группа	IV	V	VI	VII																																						
N _{группы}	4	5	6	7																																						
Степень окисления	+4	+5	+6	+7																																						
Вещества	<u>PbO</u> ₂	<u>HNO</u> ₃	<u>H</u> ₂ <u>SO</u> ₄ <u>K</u> ₂ <u>CrO</u> ₄ <u>K</u> ₂ <u>Cr</u> <u>O</u> ₇	<u>HClO</u> ₄ <u>KMnO</u> ₄																																						
3	В процессах электролиза** — катоды (отрицательно заряженные электроды).	3. В процессах электролиза — аноды (положительно заряженные электроды).																																								

* электроотрицательность характеризует способность атомов оттягивать на себя валентные электроны [1 — 3]

** электролиз — это совокупность процессов, протекающих в электролите под действием постоянного электрического тока [1 — 3].

1.3 Понятие окислительно–восстановительной двойственности и алгоритм разбора зависимости окислительно–восстановительных свойств от степени окисления элементов

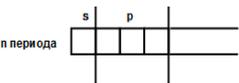
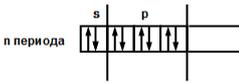
Если вещества содержат атомы элементов в низших степенях окисления, то в ОВР они являются только восстановителями. Если вещества содержат атомы элементов в высших степенях окисления, то в ОВР они являются только окислителями. Если вещества содержат атомы элементов в промежуточных степенях окисления, то в ОВР они могут быть как окислителями, так и восстановителями. Примеры атомов элементов в различных степенях окисления представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Примеры атомов элементов в различных степенях окисления

Высшая степень окисления (только окислитель)	Промежуточная степень окисления (как окислитель, так и восстановитель)	Низшая степень окисления (только восстановитель)
H ⁺¹	H ₂ ⁰	H ⁻¹
C ⁺⁴	C ⁺² , C ⁰	C ⁻⁴
N ⁺⁵	N ⁺⁴ , N ⁺³ , N ⁺² , N ⁺¹ , N ₂ ⁰	N ⁻³
S ⁺⁶	S ⁺⁴ , S ⁰	S ⁻²
Cr ⁺⁶	Cr ⁺³ , Cr ⁺²	Cr ⁰
Mn ⁺⁷	Mn ⁺⁶ , Mn ⁺⁴ , Mn ⁺³ , Mn ⁺²	Mn ⁰

Для более глубокого понимания окислительно-восстановительных реакций рассмотрим зависимость окислительно-восстановительных свойств веществ, образованных типическими элементами, от степени их окисления в соответствии с алгоритмом, приведенным в таблице 3 (**типическими элементами** Периодической системы Д.И. Менделеева называются элементы первых трех (малых) периодов [1]).

Таблица 3 — Алгоритм разбора зависимости окислительно-восстановительных свойств от степени окисления элемента

1	Элемент его относительная электроотрицательность (о.э.о.) [4]			
2	Группа			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	Степень окисления = $N_{\text{группы}}$		Степень окисления = 0	Степень окисления = $N_{\text{группы}} - 8$
3.2	Число электронов на внешнем уровне атома = 0		Число электронов на внешнем уровне атома = $N_{\text{группы}}$	Число электронов на внешнем уровне атома = 8
3.3	Примеры:		Примеры: атом простое вещество	Примеры:
3.4	Электронная схема внешнего уровня атома (кроме элементов первого периода)  (электронная оболочка инертного газа предшествующего периода)		Электронная схема внешнего уровня конкретного атома	Электронная схема внешнего уровня атома (кроме элементов первого периода)  (электронная оболочка инертного газа данного периода)
3.5a	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ
3.5б		Информация о других степенях окисления (при наличии)		
		Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители		
4	<p>$+e^-$, ст. окисл. ↓, восстановление (т.е. принятие электронов, степень окисления понижается, процесс — восстановление под действием восстановителей)</p> <p>—————→</p> <p>←—————</p> <p>$-e^-$, ст. окисл. ↑, окисление (т.е. потеря электронов, степень окисления повышается, процесс — окисление под действием окислителей)</p>			

Разберем в соответствии с предложенным алгоритмом некоторые типические элементы Периодической системы Д.И. Менделеева в качестве примера.

Пример 1 — Водород

Шаг 1. Вносим информацию о нулевой степени окисления водорода

1	Н о.э.о=2,1			
2	I (или VII)			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1			0	
3.2			1	
3.3			Н Н ₂	
3.4			^s 1 <input type="checkbox"/>	

Шаг 2. Вносим информацию о высшей степени окисления водорода

1	Н о.э.о=2,1			
2	I (или VII)			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+1		0	
3.2	0		1	
3.3	Н ₂ O HCl, H ₂ SO ₄ ^{разб} NaOH		Н Н ₂	
3.4	^s 1 <input type="checkbox"/>		^s 1 <input type="checkbox"/>	
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ			

Шаг 3. Вносим информацию о низшей степени окисления водорода

1	Н о.э.о=2,1			
2	I (или VII)			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+1		0	-1
3.2	0		1	2

3.3	H ₂ O HCl, H ₂ SO ₄ ^{разб} NaOH		H H ₂		NaH BaH ₂ (гидриды)
3.4	$1 \begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$		$1 \begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \uparrow \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$		$1 \begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Шаг 4. Вносим информацию о других степенях окисления водорода.

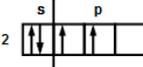
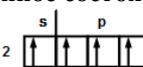
Другие степени окисления водорода отсутствуют (пустые промежуточные столбцы не заполняются).

Шаг 5. Делаем вывод об окислительно–восстановительных свойствах водорода и его соединений

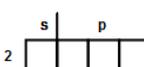
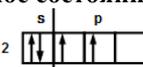
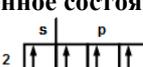
1	Н о.э.о=2,1			
2	I			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+1		0	-1
3.2	0		1	2
3.3	H ₂ O HCl, H ₂ SO ₄ ^{разб} NaOH		H H ₂	NaH BaH ₂ (гидриды)
3.4	$1 \begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$		$1 \begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \uparrow \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$	$1 \begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители		Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ
4	$+e^-$, ст. окисл. ↓, восстановление (т.е. принятие электронов, степень окисления понижается, процесс — восстановление под действием восстановителей)			
	$-e^-$, ст. окисл. ↑, окисление (т.е. потеря электронов, степень окисления повышается, процесс — окисление под действием окислителей)			

Пример 2 — Углерод

Шаг 1. Вносим информацию о нулевой степени окисления углерода

1	С о.э.о=2,5			
2	IV			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1			0	
3.2			4	
3.3			С	
3.4			<p>основное состояние атома</p>  <p>возбужденное состояние атома</p> 	

Шаг 2. Вносим информацию о высшей степени окисления углерода

1	С о.э.о=2,5			
2	IV			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+4		0	
3.2	0		4	
3.3	CO_2 H_2CO_3 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$ (карбонаты и гидрокарбонаты)		С	
3.4			<p>основное состояние атома</p>  <p>возбужденное состояние атома</p> 	
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ			

Шаг 3. Вносим информацию о низшей степени окисления углерода

1	С о.э.о=2,5			
2	IV			
3	Высшая степень окисления	...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+4		0	-4
3.2	0		4	8

3.3	CO_2 H_2CO_3 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$ (карбонаты и гидрокарбонаты)		C		CH_4 Al_4C_3 (карбиды–метаниды)
3.4			основное состояние атома возбужденное состояние атома 		
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ				Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

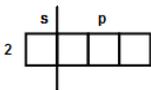
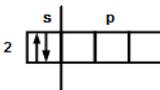
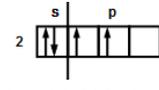
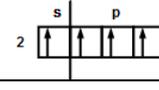
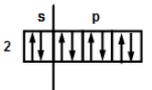
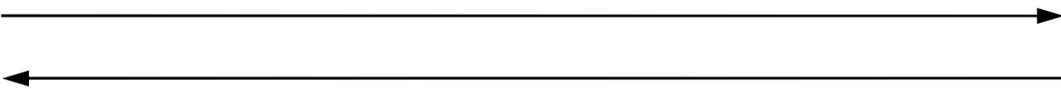
Шаг 4. Вносим информацию о других степенях окисления углерода

1	C о.э.о=2,5				
2	IV				
3	Высшая степень окисления	...*	Нулевая степень окисления	...*	Низшая степень окисления
3.1	+4	+2	0		-4
3.2	0	2	4		8
3.3	CO_2 H_2CO_3 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$ (карбонаты и гидрокарбонаты)	CO Несолеобразующий оксид — —	C		CH_4 Al_4C_3 (карбиды–метаниды)
3.4			основное состояние атома возбужденное состояние атома 		
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

*— в таблицу внесены основные степени окисления углерода (+4, +2, 0, -4), но в соединениях углерода встречаются и другие степени окисления [1, 2].

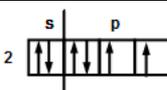
Шаг 5. Делаем вывод об окислительно–восстановительных свойствах углерода и его соединений

1	C о.э.о=2,5				
2	IV				
3	Высшая степень окисления	...*	Нулевая степень окисления	...*	Низшая степень окисления
3.1	+4	+2	0		-4
3.2	0	2	4		8

3.3	CO_2 H_2CO_3 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$ (карбонаты и гидрокарбонаты)	CO несолеобразующий оксид — —	C	CH_4 Al_4C_3 (карбиды–метаниды)
3.4			основное состояние атома  возбужденное состояние атома 	
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители		Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ
4	$+\bar{e}$, ст. окисл. \downarrow , восстановление (т.е. принятие электронов, степень окисления понижается, процесс — восстановление под действием восстановителей)  $-\bar{e}$, ст. окисл. \uparrow , окисление (т.е. потеря электронов, степень окисления повышается, процесс — окисление под действием окислителей)			

Пример 3 — Кислород

Шаг 1. Вносим информацию о нулевой степени окисления кислорода

1	О			
2	о.з.о=3,5			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
3.1		Нулевая степень окисления		
3.2		0		
3.3		6		
3.4		O O_2 O_3^*		
3.5				

* по мнению ряда авторов [1] в составе молекулы озона (O_3) атомы кислорода имеют степени окисления +4 и —2.

Шаг 2. Вносим информацию о высшей степени окисления кислорода

1	О			
2	о.з.о=3,5			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
3.1	+2	Нулевая степень окисления		
3.2		0		

	(исключение, т.к. не равна $N_{\text{группы}}$)				
3.2	0			6	
3.3	OF_2			O O_2	
3.4					
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ				

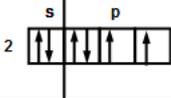
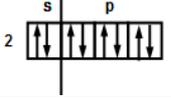
Так как положительные степени окисления у атомов кислорода редко встречаются в ОВР (OF_2 , O_2F_2) [1, 2], далее не будем включать их в схему разбора.

Шаг 3. Вносим информацию о низшей степени окисления кислорода

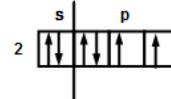
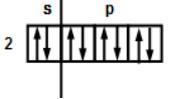
1	O о.э.о.=3,5				
2	VI				
3	Высшая степень окисления	...	Нулевая степень окисления	...	Низшая степень окисления
3.1			0		-2
3.2			6		8
3.3			O O_2		H_2O , CuO NaOH, H_2SO_4 CuSO ₄
3.4					
3.5					Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Шаг 4. Вносим информацию о других степенях окисления кислорода

1	O о.э.о.=3,5				
2	VI				
3	Высшая степень окисления		Нулевая степень окисления		Низшая степень окисления
3.1			0	-1	-2
3.2			6		8
3.3			O O_2	H_2O_2 Na_2O_2 BaO ₂	H_2O , CuO NaOH, H_2SO_4 CuSO ₄

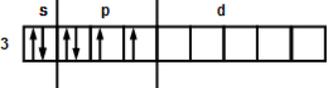
				(перок сиды)	
3.4					
3.5		Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Шаг 5. Делаем вывод об окислительно–восстановительных свойствах кислорода и его соединений

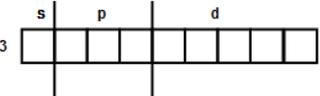
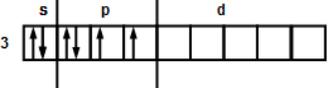
1	О о.э.о=3,5				
2	VI				
3	Высшая степень окисления	...	Нулевая степень окисления	...	Низшая степень окисления
3.1			0	–1	–2
3.2			6		8
3.3			O O ₂	H ₂ O ₂ Na ₂ O ₂ BaO ₂ (перок сиды)	H ₂ O, CuO NaOH, H ₂ SO ₄ CuSO ₄
3.4					
3.5		Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители. При этом <i>молекулярный кислород</i> преимущественно является <i>окислителем</i>			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ
4	<p style="text-align: center;">+ē, ст. окисл. ↓, восстановление (т.е. принятие электронов, степень окисления понижается, процесс — восстановление под действием восстановителей)</p> <p style="text-align: center;">—————→</p> <p style="text-align: center;">←—————</p> <p style="text-align: center;">–ē, ст. окисл. ↑, окисление (т.е. потеря электронов, степень окисления повышается, процесс — окисление под действием окислителей)</p>				

Пример 4 — Сера

Шаг 1. Вносим информацию о нулевой степени окисления серы

1	S о.э.о=2,6			
2	VI			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
	...	Нулевая степень окисления		...
3.1		0		
3.2		6		
3.3		S		
3.4				

Шаг 2. Вносим информацию о высшей степени окисления серы

1	S о.э.о=2,6			
2	VI			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
	...	Нулевая степень окисления		...
3.1	+6		0	
3.2	0		6	
3.3	SO_3 H_2SO_4 (серная) K_2SO_4 (сульфаты)		S	
3.4				
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ			

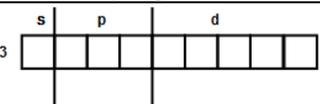
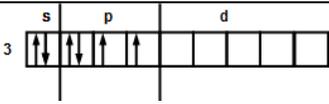
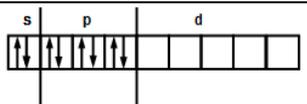
--	--	--	--

Шаг 3. Вносим информацию о низшей степени окисления серы

1	S о.э.о=2,6			
2	VI			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+6		0	-2
3.2	0		6	8
3.3	SO ₃ H ₂ SO ₄ (серная кислота) K ₂ SO ₄ (сульфаты)		S	H ₂ S (сероводородная кислота) K ₂ S (сульфиды)
3.4				
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

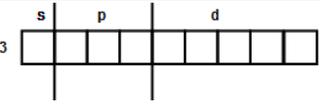
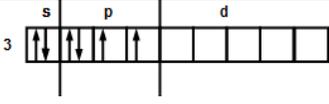
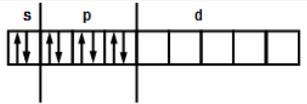
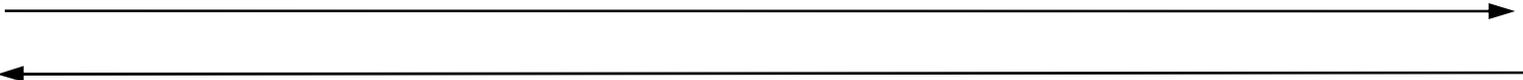
Шаг 4. Вносим информацию о других степенях окисления серы

1	S о.э.о=2,6			
2	VI			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
			Нулевая степень окисления	...
3.1	+6	+4	+2*	0
				-1
3.2	0	2		6
				8
3.3	SO ₃ H ₂ SO ₄ (серная кислота)	SO ₂ H ₂ SO ₃ (сернистая кислота)		S
				H ₂ S ₂ K ₂ S ₂ BaS ₂
				H ₂ S (сероводородная кислота) K ₂ S

	K_2SO_4 (сульфаты)	K_2SO_3 (сульфиты)		(персульфиды)	(сульфиды)
3.4					
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ				Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ

* – степень окисления +2 является малохарактерной для серы [1] (не включаем ее в схему разбора)

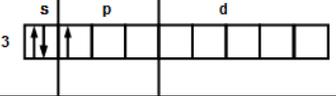
Шаг 5. Делаем вывод об окислительно-восстановительных свойствах серы и ее соединений

1	S о.э.о=2,6				
2	VI				
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления			Низшая степень окисления
			Нулевая степень окисления	...	
3.1	+6	+4	+2*	0	-1
3.2	0	2		6	7
3.3	SO_3 H_2SO_4 (серная кислота) K_2SO_4 (сульфаты)	SO_2 H_2SO_3 (сернистая кислота) K_2SO_3 (сульфиты)	S	H_2S_2 K_2S_2, BaS_2 (персульфиды)	H_2S (сероводородная кислота) K_2S (сульфиды)
3.4					
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Промежуточные степени окисления — окислители и восстановители			Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ
4	$+e^-$, ст. окисл. ↓, восстановление (т.е. принятие электронов, степень окисления понижается, процесс — восстановление под действием восстановителей)				
					
	$-e^-$, ст. окисл. ↑, окисление				

(т.е. потеря электронов, степень окисления повышается, процесс — окисление под действием окислителей)

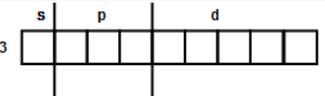
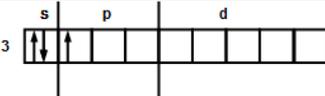
Пример 5 — Алюминий

Шаг 1. Вносим информацию о нулевой степени окисления алюминия

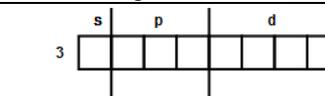
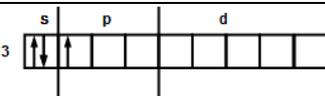
1	Al о.э.о=1,6			
2	III			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1			0	
3.2			3	
3.3			Al	
3.4				

Шаг 2. Вносим информацию о высшей степени окисления алюминия

1	Al о.э.о=1,6			
2	III			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
		...	Нулевая степень окисления	...
3.1	+3		0	
3.2	0		3	
3.3	Al_2O_3 $Al(OH)_3$ амфотерный гидроксид $AlCl_3, [Al(H_2O)_6]Cl_3$ Хлорид алюминия или гексаакваалюминия (III)		Al	

	хлорид $K_3 [Al(OH)_6]$ гексагидроксоалюминаты (III)				
3.4					
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ				

Шаг 3. Вносим информацию о низшей степени окисления алюминия
Так алюминий является металлом, то его низшая степень окисления равна нулю

1	Al о.э.о=1,6			
2	III			
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления
	...	Нулевая степень окисления ←		
3.1	+3		0	
3.2	0		3	
3.3	Al_2O_3 $Al(OH)_3$ амфотерный гидроксид $AlCl_3, [Al(H_2O)_6]Cl_3$ Хлорид алюминия или гексаакваалюминия (III) хлорид $K_3 [Al(OH)_6]$ гексагидроксоалюминаты (III)		Al	
3.4				
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ		

--	--	--	--

Шаг 4. Вносим информацию о других степенях окисления алюминия

Другие степени окисления алюминия отсутствуют (пустые промежуточные столбцы не заполняются).

Шаг 5. Делаем вывод об окислительно–восстановительных свойствах алюминия и его соединений

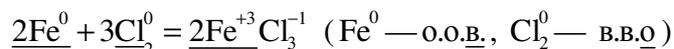
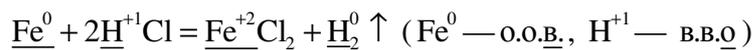
1	Al о.э.о=1,6																																							
2	III																																							
3	Высшая степень окисления	Промежуточные степени окисления		Низшая степень окисления																																				
	...	Нулевая степень окисления																																						
3.1	+3		0																																					
3.2	0		3																																					
3.3	Al ₂ O ₃ Al(OH) ₃ гидроксид AlCl ₃ , [Al(H ₂ O) ₆]Cl ₃ Хлорид алюминия или гексаакваалюминия (III) хлорид K ₃ [Al(OH) ₆] (гексагидроксоалюминаты)		Al																																					
3.4	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td style="text-align: center;">s</td><td style="text-align: center;">p</td><td style="text-align: center;">d</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">3</td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> </table>	s	p	d	3																<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td style="text-align: center;">s</td><td style="text-align: center;">p</td><td style="text-align: center;">d</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">3</td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> <tr><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;"> </td></tr> </table>	s	p	d	3															
s	p	d																																						
3																																								
s	p	d																																						
3																																								
3.5	Высшая степень окисления — ТОЛЬКО ОКИСЛИТЕЛЬ	Низшая степень окисления — ТОЛЬКО ВОССТАНОВИТЕЛЬ																																						
4	+ē, ст. окисл. ↓, восстановление (т.е. принятие электронов, степень окисления понижается, процесс — восстановление под действием восстановителей)																																							

	$-\bar{e}$, ст. окисл. \uparrow , окисление (т.е. потеря электронов, степень окисления повышается, процесс — окисление под действием окислителей)	
--	---	--

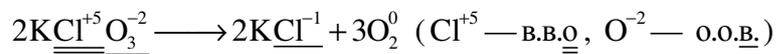
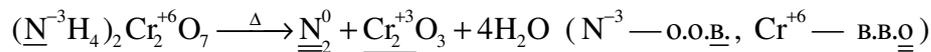
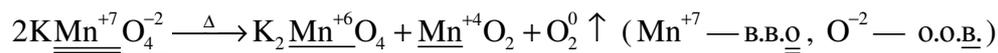
1.4 Типы окислительно–восстановительных реакций

Окислительно–восстановительные реакция делят на межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции самоокисления — самовосстановления.

1. Реакция межмолекулярного окисления — восстановления (окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах (веществах))

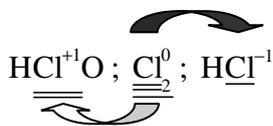
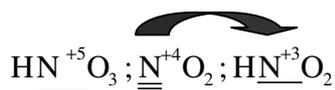


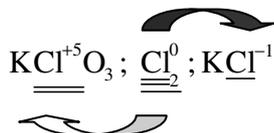
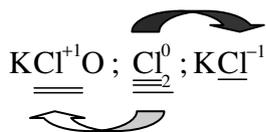
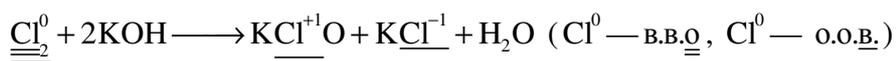
2. Реакции внутримолекулярного окисления — восстановления (окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле)



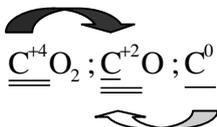
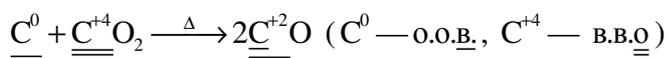
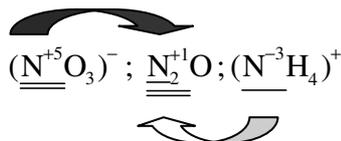
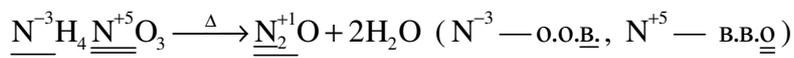
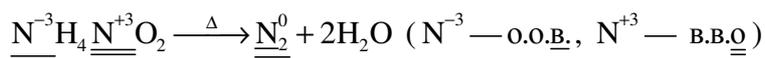
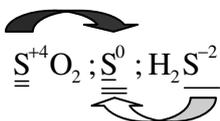
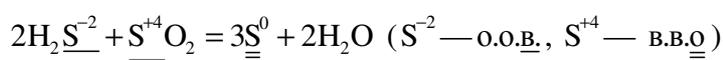
3. Реакции самоокисления — самовосстановления (реакции, в ходе которых один и тот же элемент является как окислителем, так и восстановителем)

Реакция диспропорционирования





Реакции репропорционирования



1.5 Порядок составления (написания) уравнений окислительно–восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно–восстановительных реакций наиболее трудным является определение продуктов реакции и расстановка коэффициентов в схемах ОВР. При составлении уравнения ОВР можно придерживаться следующего порядка:

1. схема реакции (какие вещества вступают в реакцию, какие вещества образуются);
2. определение коэффициентов в ОВР осуществляется двумя методами: методом электронного баланса (метод электронных схем) или методом полуреакций (метод ионно–электронных схем);
3. запись уравнения окислительно–восстановительной реакции с определением эквивалентов и молярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя, а также указанием типа ОВР.

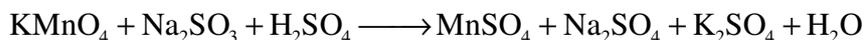
Краткое описание методов уравнивания ОВР

Метод электронного баланса

Данный метод применяется для подбора коэффициентов в схемах ОВР, в том числе идущих в отсутствие электролитов.

Разберем использование метода электронного баланса на примере.

1. Записываем схему реакции



2. Определяем степени окисления тех элементов, у которых она изменяется. Устанавливаем их функции в ОВР

Mn^{+7} — марганец имеет высшую степень окисления, равную $N_{\text{группы}}$, поэтому в ОВР является **только окислителем**

S^{+4} — сера, имея промежуточную степень окисления, может быть и окислителем и восстановителем, но в реакции с перманганатом калия выступает в качестве **восстановителя**

Mn^{+2} — восстановленная форма

S^{+6} — окисленная форма

3. Составляем схемы восстановления и окисления

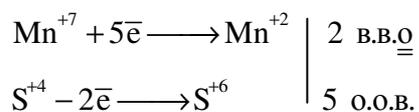
Восстановление:



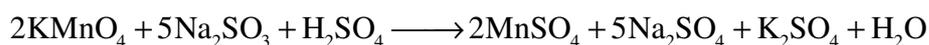
Окисление:



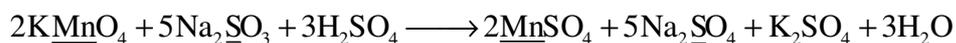
Уточняем материальный (число атомов) и электронный (число принятых и отданных электронов) балансы



4. Найденные коэффициенты переносим в первоначальную схему ОВР



Уточняем все коэффициенты в реакции, т.к. помимо окисления–восстановления параллельно идет и реакция обмена



Подчеркиваем атомы окислителей двумя черточками, атомы восстановителей — одной.

5. Определяем эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя, а также тип ОВР:

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}_{\text{окислителя}} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} \quad M_{\mathcal{E}_{\text{окислителя}}} = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \\ \mathcal{E}_{\text{восстановителя}} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2} \quad M_{\mathcal{E}_{\text{восстановителя}}} = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \end{array}$$

Тип ОВР — межмолекулярное окисление—восстановление

Метод электронного баланса применяется в основном для подбора коэффициентов в ОВР, идущих в отсутствие электролитов, или когда большинство участников ОВР не диссоциируют на ионы.

Метод полуреакций

Метод полуреакций применяется для написания ОВР, идущих в растворах электролитов.

При составлении схем полуреакций вещества пишутся в виде ионов или молекул, реально существующих в растворах с учетом характера среды. Сильные растворимые

электролиты записываются в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы и осадки — в виде молекул.

При этом отпадает необходимость в определении степеней окисления. Некоторые продукты могут выявиться в процессе уравнивания.

Метод полуреакций в кислой среде

1. Приводим схему реакции



2. Определяем функции реагирующих веществ:

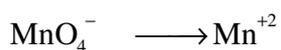
$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ — марганец имеет высшую степень окисления, равную $N_{\text{группы}}$, поэтому в ОВР является **только окислителем**

$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ — сера, имея промежуточную степень окисления, может быть и окислителем и восстановителем, но в реакции с перманганатом калия (только окислителем) выступает в качестве **восстановителя**

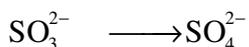
H_2SO_4 — **кислая среда**

3. Составляем схемы полуреакций

Окислитель восстанавливается:



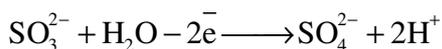
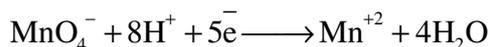
Восстановитель окисляется:



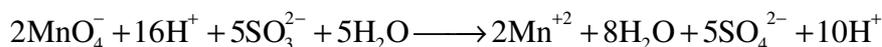
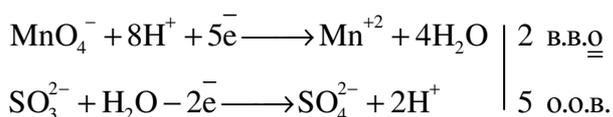
Уравниваем число атомов элементов в левой и правой частях полуреакции. В кислой среде число атомов водорода и кислорода уравнивается при помощи ионов водорода и молекул воды.



Уравниваем алгебраические суммы зарядов ионов слева и справа путем прибавления или отнятия электронов



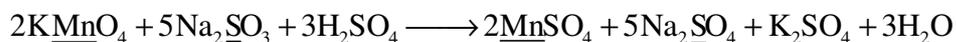
4. Уравниваем число принятых и отданных электронов при помощи коэффициентов и приводим суммарное краткое ионно–молекулярное уравнение ОВР



Сокращаем по пять молекул воды и по десять ионов водорода слева и справа



5. Переносим коэффициенты краткого ионно–молекулярного уравнения реакции в первоначальную схему ОВР и проверяем все коэффициенты



Подчеркиваем атомы окислителей двумя черточками, атомы восстановителей — одной.

6. Определяем эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя, а также тип ОВР:

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}_{\text{окислителя}} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} \quad M_{\mathcal{E}_{\text{окислителя}}} = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \\ \mathcal{E}_{\text{восстановителя}} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2} \quad M_{\mathcal{E}_{\text{восстановителя}}} = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \end{array}$$

Тип ОВР — межмолекулярное окисление — восстановление

Метод полуреакций в нейтральной среде

Рассмотрим два примера.

Пример 1.

1. Записываем схему реакции



2. Устанавливаем функции реагирующих веществ:

$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ — марганец имеет высшую степень окисления, равную $N_{\text{группы}}$, поэтому в ОВР является только **окислителем**

$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ — сера, имея промежуточную степень окисления, может быть и окислителем и восстановителем, но в реакции с перманганатом калия выступает в качестве **восстановителя**

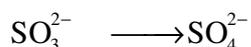
H_2O — **нейтральная среда**

3. Составляем схемы полуреакций

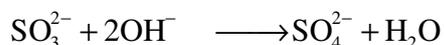
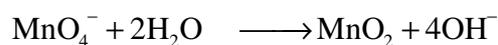
Окислитель восстанавливается:



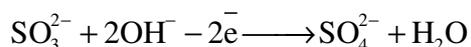
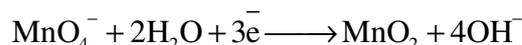
Восстановитель окисляется:



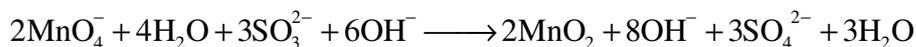
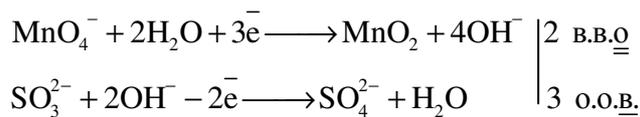
Уравниваем число атомов элементов в левой и правой частях полуреакции. В нейтральной среде в данной реакции число атомов водорода и кислорода уравнивается при помощи молекул воды и гидроксильных ионов (OH^-), так как в ходе реакции образуется гидроксид калия. Ионы OH^- добавляются в ту часть, где имеется недостаток кислорода.



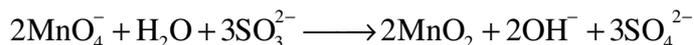
Уравниваем алгебраические суммы зарядов ионов в левой и правой частях полуреакций путем прибавления или отнятия электронов



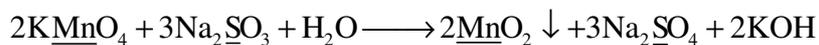
Уравниваем число принятых и отданных электронов при помощи коэффициентов и приводим суммарное краткое ионно-молекулярное уравнение ОВР



Сокращаем по три молекулы воды и по шесть гидроксильных ионов слева и справа.



4. Переносим коэффициенты краткого ионно-молекулярного уравнения реакции в первоначальную схему ОВР и уточняем все коэффициенты



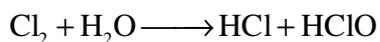
5. Подчеркиваем атомы окислителей двумя черточками, атомы восстановителей — одной. Определяем эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя, а также тип ОВР:

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}_{\text{окислителя}} = \frac{\text{KMnO}_4}{3} \quad M_{\mathcal{E}_{\text{окислителя}}} = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \\ \mathcal{E}_{\text{восстановителя}} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2} \quad M_{\mathcal{E}_{\text{восстановителя}}} = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \end{array}$$

Тип ОВР — межмолекулярное окисление — восстановление

Пример 2.

1. Записываем схему реакции



2. Устанавливаем функции реагирующих веществ:

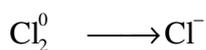
Cl_2 — окислитель;

Cl_2 — восстановитель;

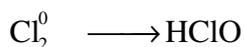
H_2O — нейтральная среда

3. Составляем схемы полуреакций

Окислитель восстанавливается:



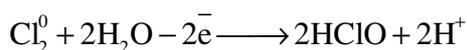
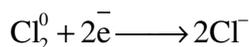
Восстановитель окисляется:



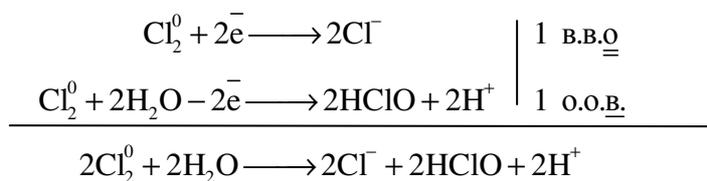
Уравниваем число атомов элементов в левой и правой частях полуреакции. В нейтральной среде в данной реакции число атомов водорода и кислорода уравнивается при помощи молекул воды и ионов водорода (H^+), так как в ходе реакции образуются кислоты.



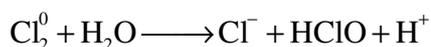
Уравниваем алгебраические суммы зарядов ионов в левой и правой частях полуреакций путем прибавления или отнятия электронов



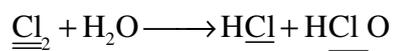
Уравниваем число принятых и отданных электронов при помощи коэффициентов и приводим суммарное краткое ионно–молекулярное уравнение ОВР



Сокращаем коэффициенты



4. Переносим коэффициенты краткого ионно–молекулярного уравнения реакции в первоначальную схему ОВР и уточняем все коэффициенты



5. Подчеркиваем атомы окислителей двумя черточками, атомы восстановителей — одной. Определяем эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя, а также тип ОВР:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{окислителя}} &= \frac{\text{Cl}_2}{2} & M_{\mathcal{E}_{\text{окислителя}}} &= \frac{M(\text{Cl}_2)}{2} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \\ \mathcal{E}_{\text{восстановителя}} &= \frac{\text{Cl}_2}{2} & M_{\mathcal{E}_{\text{восстановителя}}} &= \frac{M(\text{Cl}_2)}{2} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \end{aligned}$$

Тип ОВР — самоокисление — самовосстановление, а именно диспропорционирование

Метод полуреакций в щелочной среде

1. Приводим схему реакции



2. Определяем функции реагирующих веществ:

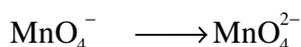
$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ — марганец имеет высшую степень окисления, равную $N_{\text{группы}}$, поэтому в ОВР является **только окислителем**

$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ — сера, имея промежуточную степень окисления, может быть и окислителем и восстановителем, но в реакции с перманганатом калия выступает в качестве **восстановителя**

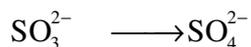
KOH — щелочная среда

3. Составляем схемы полуреакций

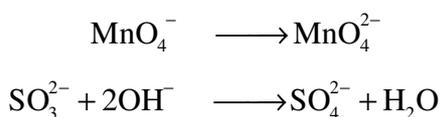
Окислитель восстанавливается:



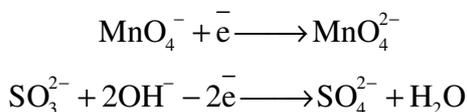
Восстановитель окисляется:



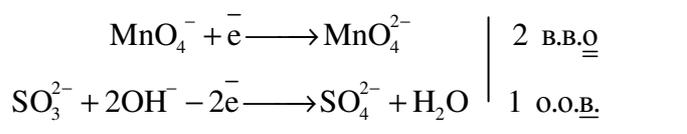
Уравниваем число атомов элементов в левой и правой частях полуреакции. В щелочной среде число атомов водорода и кислорода уравнивается при помощи гидроксильных ионов (OH^-) и молекул воды. Ионы OH^- добавляются туда, где имеется недостаток кислорода



Уравниваем алгебраические суммы зарядов ионов в левой и правой частях полусхем путем прибавления или отнятия электронов



Уравниваем число принятых и отданных электронов при помощи коэффициентов и приводим суммарное краткое ионно–молекулярное уравнение ОВР



4. Переносим коэффициенты краткого ионно–молекулярного уравнения реакции в первоначальную схему ОВР и уточняем все коэффициенты



5. Подчеркиваем атомы окислителей двумя черточками, атомы восстановителей — одной. Определяем эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя, а также тип ОВР:

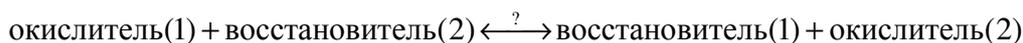
$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{окислителя}} &= \frac{\text{KMnO}_4}{1} & M_{\mathcal{E}_{\text{окислителя}}} &= \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \\ \mathcal{E}_{\text{восстановителя}} &= \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2} & M_{\mathcal{E}_{\text{восстановителя}}} &= \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{2} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] \end{aligned}$$

Тип ОВР — межмолекулярное окисление—восстановление

1.6 Направление протекания окислительно–восстановительных реакций

Количественная характеристика окислительно–восстановительной способности веществ в растворах может быть определена с помощью электродных или окислительно–восстановительных потенциалов (E).

Окислительно-восстановительная реакция:



содержит как минимум две сопряженные окислительно–восстановительные пары:

- 1) окислитель(1) \longrightarrow восстановитель(1);
- 2) окислитель(2) \longrightarrow восстановитель(2).

Направление протекания ОВР определяется соотношением величин стандартных окислительно–восстановительных потенциалов этих пар: $E_{\text{ок}(1),\text{восст}(1)}^0$ и $E_{\text{ок}(2),\text{восст}(2)}^0$

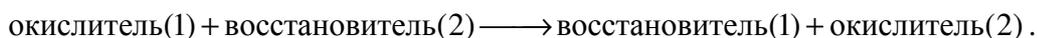
Окислительно–восстановительным потенциалом называется потенциал, возникающий в системе, состоящей из инертного металла (Pt, Au и т.д.) и раствора, содержащего сопряженную окислительно–восстановительную пару. Такая система называется окислительно–восстановительным электродом. Окислительно–восстановительный потенциал обозначается $E_{\text{ок,восст}}$ (в ряде изданий [3] обозначен как $\phi_{\text{ок,восст}}$), измеряется в вольтах.

При стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P \approx 10^5 \text{ Па}$ и активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм, равной 1 моль/л) возникающий потенциал называется стандартным и обозначается $E_{\text{ок,восст}}^0$. Значения стандартных окислительно–восстановительных потенциалов приводятся в справочных таблицах [5].

Стандартный окислительно–восстановительный потенциал численно равен измеренной при стандартных условиях электродвижущей силе (ЭДС) гальванической цепи, составленной из данного окислительно–восстановительного электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю (см. Приложение).

Стандартный окислительно–восстановительный потенциал является мерой окислительно–восстановительной способности веществ. Чем более положительное значение имеет $E_{\text{ок,восст}}^0$, тем сильнее выражены окислительные свойства у окисленной формы. Она и будет окислителем в ОВР. И наоборот чем более отрицательное значение имеет $E_{\text{ок,восст}}^0$, тем более сильным восстановителем будет восстановленная форма пары. Она и будет восстановителем в ОВР.

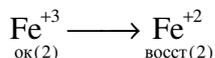
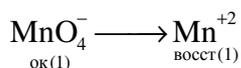
Если $E_{\text{ок}(1),\text{восст}(1)}^0 > E_{\text{ок}(2),\text{восст}(2)}^0$, то реакция идет в направлении:



Если $E_{\text{ок}(1),\text{восст}(1)}^0 < E_{\text{ок}(2),\text{восст}(2)}^0$, то реакция идет в обратном направлении:



Например: в ОВР участвуют MnO_4^- , Fe^{+3} , Mn^{+2} и Fe^{+2} , т.е. имеем две окислительно–восстановительные пары:



Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы данных пар соответственно равны:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{+2}}^0 = 1,51 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^0 = 0,77 \text{ В}$$

Окислителем в данной реакции будет окислитель той пары, где более положительный стандартный окислительно–восстановительный потенциал ($E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{+2}}^0$), а восстановителем – восстановитель той пары, стандартный окислительно–восстановительный потенциал которой менее положительный ($E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^0$).

Следовательно, возможна реакция :



и невозможна



Поэтому при написании уравнений ОВР необходимо использовать таблицы значений стандартных окислительно–восстановительных потенциалов [4]. Они позволяют подбирать окислители и восстановители в зависимости от поставленной задачи и определять вероятное направление реакции.

В общем случае критерием возможности протекания (осуществления) химической реакции является уменьшение величины свободной энергии (ΔG , кДж) системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

где ΔH – изменение энтальпии в ходе реакции, кДж;

T – температура, К;

ΔS – изменение энтропии в ходе реакции, кДжК⁻¹ (в справочных таблицах значение энтропии S приводится в Дж (моль К)⁻¹).

Самопроизвольно могут протекать только те реакции, в ходе которых природа получает выигрыш энергии. Неравенство $\Delta G < 0$ является условием самопроизвольного протекания реакции.

Разница окислительно-восстановительных потенциалов (ΔE) в условиях реакции связана с величиной свободной энергии следующим образом:

$$\Delta G = -zF\Delta E,$$

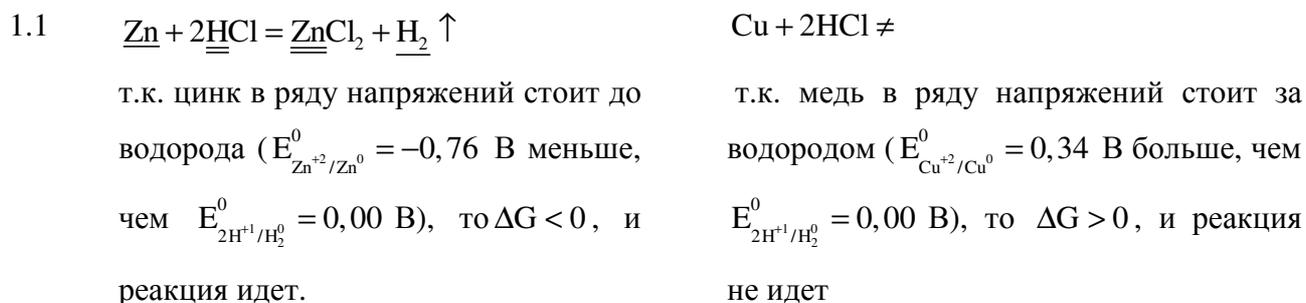
где z – число электронов, принимающих участие в процессе;

F – число Фарадея.

Если $\Delta E > 0$, то $\Delta G < 0$, следовательно, данная реакция идет самопроизвольно; если $\Delta E < 0$, то $\Delta G > 0$, следовательно, данная реакция не идет; если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

Окислительно-восстановительные потенциалы (E) не являются постоянными величинами. Они зависят от природы окислителя и восстановителя, от соотношения концентрации окисленной и восстановленных форм, от реакции среды, от температуры и т.д. Поэтому течение ОВР зависит от природы реагирующих веществ, от концентрации реагирующих веществ, от pH среды, от температуры и от катализатора. Рассмотрим на примерах.

1. Зависимость от природы реагирующих веществ:

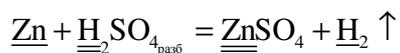


Молекулярный хлор ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36$ В) является более сильным окислителем, чем ионы водорода ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00$ В), поэтому окисляет железо до степени окисления +3. В то время как ионы водорода окисляют железо до степени окисления +2.

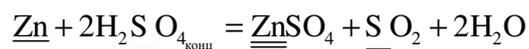
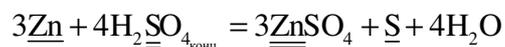
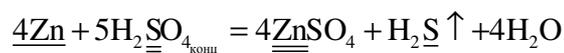
2. Зависимость от концентрации реагирующих веществ.

2.1 От степени разбавления серной кислоты:

с разбавленной серной кислотой



с концентрированной серной кислотой
(в зависимости от условий)

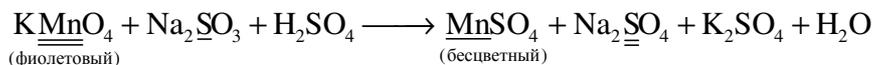


Разбавленная серная кислота является окислителем за счет ионов водорода

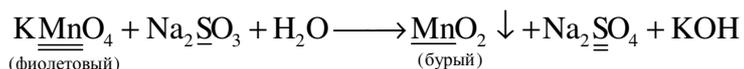
Концентрированная серная кислота является окислителем за счет атомов серы в степени окисления +6.

2.2 От концентрации ионов водорода (pH среды)

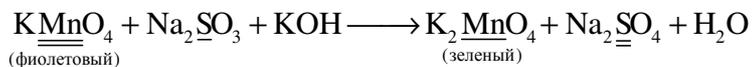
в кислой среде



в нейтральной среде



в щелочной среде



3. Зависимость от температуры:

3.1 в стандартных условиях

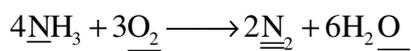


3.2 при нагревании

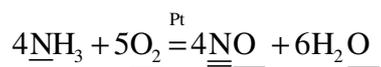


4. Зависимость от катализатора:

4.1 горение аммиака



4.2 каталитическое окисление аммиака



Скорость ОВР зависит не столько от степени окисления атомов, сколько от прочности молекул. Молекулы тем легче вступают в ОВР, чем меньше их прочность. Так более прочная хлорная кислота (HClO_4) со степенью окисления хлора +7 является менее сильным окислителем, чем гораздо менее прочная хлорноватистая кислота (HClO) со степенью окисления хлора +1:

$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ — только окислитель;

HCl^{+1}O — и окислитель и восстановитель.

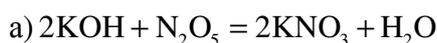
В заключение следует отметить, что окислительно-восстановительные реакции протекают в природных водах и являются одним из факторов, влияющих на их состав. В тоже время ОВР нашли широкое применение в аналитической химии, в том числе в количественном химическом анализе природных вод.

2. ТИПОВЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ «ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ»

2.1 Типовое практическое задание №1 «Окислительно–восстановительные реакции»

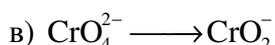
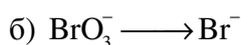
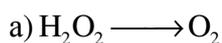
Вариант 1

1. Определите тип химической реакции (кислотно–основная, ионно–обменная или ОВР):



2. Определите в приведенных веществах и ионах степени окисления атомов элементов: SO_4^{2-} , NO_2 , CrO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Mn , CrO_2^- . Выберите те вещества и ионы, которые могут быть только окислителями, только восстановителями или тем и другим в ОВР. Обоснуйте свой ответ.

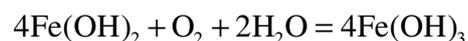
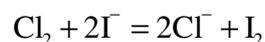
3. Укажите, какие из перечисленных превращений относятся к процессу восстановления, а какие — к процессу окисления:



4. Из приведенных ниже ионов и веществ составьте не менее 5 пар согласно схеме «окислитель \longrightarrow восстановитель»



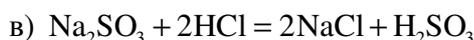
5. В каком направлении при стандартных условиях самопроизвольно протекают следующие реакции (вправо, влево или система находится в равновесии)? Обоснуйте ответ, используя таблицу окислительно–восстановительных потенциалов (см. Приложение).



6. Составьте уравнение окислительно–восстановительной реакции между бромидом калия и серной кислотой, используя метод электронного баланса и метод полуреакций, определите окислитель и восстановитель, эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя. Укажите тип окислительно–восстановительной реакции.

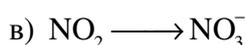
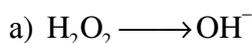
Вариант 2

1. Определите тип химической реакции (кислотно–основная, ионно–обменная или ОВР):



2. Определите в приведенных веществах и ионах степени окисления атомов элементов: O_2 , H_2O_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, KI , PbO_2 , BrO^- . Выберите те вещества и ионы, которые могут быть только окислителями, только восстановителями или тем и другим в ОВР. Обоснуйте свой ответ.

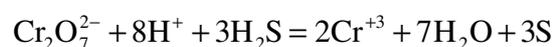
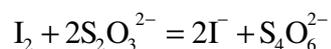
3. Укажите, какие из перечисленных превращений относятся к процессу восстановления, а какие — к процессу окисления:



4. Из приведенных ниже ионов и веществ составьте не менее 5 пар согласно схеме «окислитель \longrightarrow восстановитель»



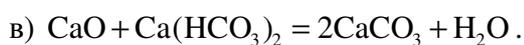
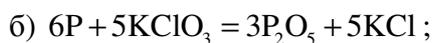
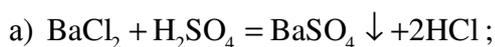
5. В каком направлении при стандартных условиях самопроизвольно протекают следующие реакции (вправо, влево или система находится в равновесии)? Обоснуйте ответ, используя таблицу окислительно–восстановительных потенциалов (см. Приложение).



6. Составьте уравнение окислительно–восстановительной реакции между сульфатом железа (II) и хлоратом калия в кислой среде, используя метод электронного баланса и метод полуреакций, определите окислитель и восстановитель, эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя. Укажите тип окислительно–восстановительной реакции.

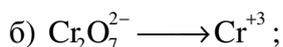
Вариант 3

1. Определите тип химической реакции (кислотно–основная, ионно–обменная или ОВР):

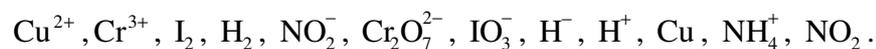


2. Определите в приведенных веществах и ионах степени окисления атомов элементов: BrO_3^- , NH_3 , S^{2-} , NO_2^- , CrO_3 , SO_3^{2-} . Выберите те вещества и ионы, которые могут быть только окислителями, только восстановителями или тем и другим в ОВР. Обоснуйте свой ответ.

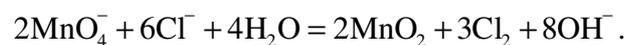
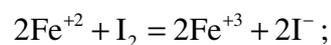
3. Укажите, какие из перечисленных превращений относятся к процессу восстановления, а какие — к процессу окисления:



4. Из приведенных ниже ионов и веществ составьте не менее 5 пар согласно схеме «окислитель \longrightarrow восстановитель»:



5. В каком направлении при стандартных условиях самопроизвольно протекают следующие реакции (вправо, влево или система находится в равновесии)? Обоснуйте ответ, используя таблицу окислительно–восстановительных потенциалов (см. Приложение):



6. Составьте уравнение окислительно–восстановительной реакции между гипохлоритом натрия и иодидом калия в кислой среде, используя метод электронного баланса и метод полуреакций, определите окислитель и восстановитель, эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя. Укажите тип окислительно–восстановительной реакции.

2.2 Типовое практическое задание №2 «Зависимость окислительно–восстановительных свойств от степени окисления для типических элементов»

1. Какие элементы Периодической системы Д.И. Менделеева называются типическими?

2. Приведите примеры веществ, содержащих атомы элементов в указанных степенях окисления:

а) C^{+4} , C^{+2} , C^0 , C^{-4} ;

б) H^{+} , H^0 , H^{-} ;

в) O^{+2} , O^0 , O^{-} , O^{-2} ;

г) N^{+5} , N^{+4} , N^{+3} , N^{+2} , N^{+} , N^0 , N^{-3} ;

д) S^{+6} , S^{+4} , S^0 , S^{-2} ;

е) Cl^{+7} , Cl^{+5} , Cl^{+3} , Cl^{+} , Cl^0 , Cl^{-} .

3. Составьте таблицу зависимость окислительно–восстановительных свойств от степени окисления для типических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, используя предложенный алгоритм разбора (см. с. 8 данного пособия). Результаты разбора расположите в соответствии с Периодической системой Д.И. Менделеева (исключая элементы VIII группы). Укажите, как меняются окислительно–восстановительные свойства элементов и образуемых ими веществ в группах и периодах.

4. Проанализируйте зависимость окислительно–восстановительных свойств от степени окисления для хрома и марганца, используя предложенный алгоритм разбора (см. с. 8 данного пособия).

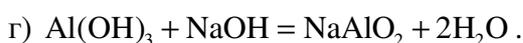
5. Обобщите полученные результаты для всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева.

3 ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

- 1) Дайте определение ОВР.
- 2) Что такое степень окисления?
- 3) Определите степени окисления атомов элементов в следующих веществах:



- 4) Из приведенных реакций выберите ОВР:

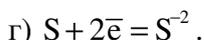
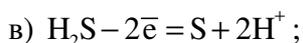
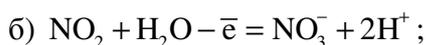
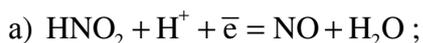


- 5) Дайте определения окислителя и восстановителя.

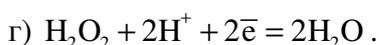
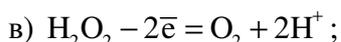
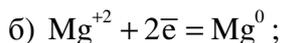
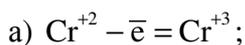
Что такое эквивалент и молярная масса эквивалентов окислителя и восстановителя?

- 6) Какие процессы называются окислением и восстановлением?

- 7) Укажите, какие из перечисленных полуреакций относятся к процессу окисления:



- 8) Укажите, какие из перечисленных полуреакций относятся к процессу восстановления:



- 9) Приведите примеры веществ и ионов, которые могут быть только окислителями, и объясните почему.

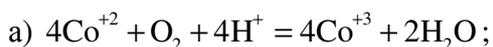
- 10) Приведите примеры веществ и ионов, которые могут быть только восстановителями, и объясните почему.

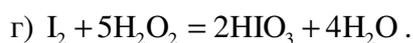
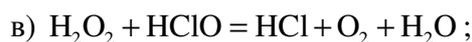
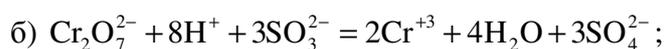
- 11) Приведите примеры веществ и ионов, которые могут быть и окислителями и восстановителями, и объясните почему.

- 12) Перечислите типы ОВР

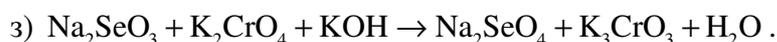
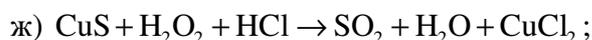
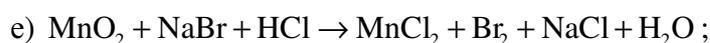
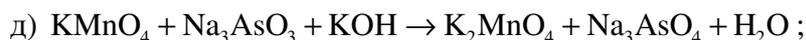
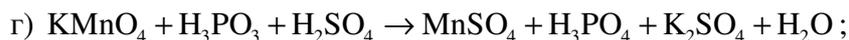
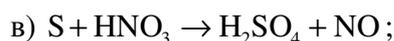
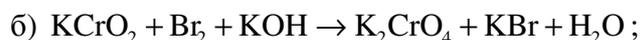
- 13) Какая величина характеризует окислительно–восстановительную активность окислителя и восстановителя?

- 14) В каком направлении самопроизвольно могут протекать следующие реакции:

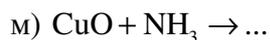
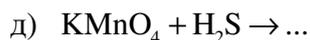
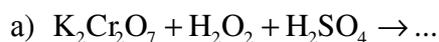




15) Уравняйте схемы ОВР, используя методы полуреакций и (или) метод электронного баланса:



16) Закончите уравнения окислительно–восстановительных реакций, используя метод электронного баланса и (или) метод полуреакций, укажите окислитель и восстановитель, эквиваленты и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя. Укажите тип окислительно–восстановительной реакции.



ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов — 4-е изд., испр. — М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. — 743 с.
2. Коровин, Н.В. Общая химия : учеб. для студ. учреждений высш. образования / Н. В. Коровин. — 15-е изд., перераб. — М. : Издательский центр «Академия», 2015. — 496 с. — (Сер. Бакалавриат).
3. Глинка, Н. Л. Общая химия в 2 т : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под редакцией В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2016. — 729 с. — (Бакалавр. Академический курс). — ISBN 978-5-9916-6445-5. — Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://bibli-online.ru/bcode/388983> (дата обращения: 15.06.2019).
4. Таблица электроотрицательности химических элементов. Химические элементы в порядке возрастания относительной электроотрицательности (X) по Полингу (Pauling) Сайт проекта «Инженерный справочник. Таблицы DPVA [Электронный ресурс].— URL: <https://dpva.ru/Guide/GuideChemistry/ElectronegativityPulingTable/>(дата обращения: 15.06.2019).
5. Справочник стандартных электродных потенциалов полуреакций. Сайт института биотехнологии, пищевой и химической инженерии (ИнБиоХим) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова [Электронный ресурс].— URL: <https://www.chem-astu.ru/science/reference/potentials/index.html> (дата обращения: 15.06.2019).

Приложение — Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы

Таблица – Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы*

Окисленная форма	Восстановленная форма	Стандартный потенциал, В ($E_{\text{ок,восст}}^0$)
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	–0,93
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	–0,56
Cr^{+3}	Cr^{+2}	–0,41
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
Sn^{+4}	Sn^{+2}	0,15
Cu^{+2}	Cu^{+1}	0,15
S	H_2S	0,17
O_2	OH^-	0,40
I_2	2I^-	0,54
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	0,56
MnO_4^-	MnO_2	0,60
O_2	H_2O_2	0,68
Fe^{+3}	Fe^{+2}	0,77
ClO^-	Cl^-	0,88
Br_2	2Br^-	1,06
IO_3^- (в кислой среде)	I_2	1,19
O_2	H_2O	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{+3}	1,33
Cl_2	2Cl^-	1,36
ClO_3^-	Cl_2	1,47
CrO_4^{2-}	Cr^{+3}	1,48
MnO_4^-	Mn^{+2}	1,51
HClO	Cl^-	1,49
H_2O_2	H_2O	1,78
Co^{+3}	Co^{+2}	1,81

* – более подробная таблица стандартных окислительно–восстановительных потенциалов представлена на сайте [5]

Учебное издание

Коузова Надежда Ивановна, кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной океанографии ЮНЕСКО–МОК и комплексного управления прибрежными зонами

Хаймина Ольга Владимировна, кандидат географических наук, доцент кафедры прикладной океанографии ЮНЕСКО–МОК и комплексного управления прибрежными зонами

ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 10.03.2022. Формат 60×90 1/8.

Гарнитура Times New Roman. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 6. Тираж 50 экз. Заказ № 1199.

РГГМУ, 192007, Санкт-Петербург, Воронежская ул., д. 79.