

И.А. Сраго

ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
РЕАКЦИИ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Санкт-Петербург

2005

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАОЧНЫЙ

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии

И.А. Сраго

ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ

РЕАКЦИИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Санкт-Петербург

2005

Утверждено редакционно-издательским советом университета

УДК 541.13(076.5)

Химия. Неорганическая химия. Общая и неорганическая химия. Окислительно-восстановительные реакции: Конспект лекций. - СПб: СЗТУ, 2005.- 33 с.

Конспект лекций разработан в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования и предназначен для подготовки студентов 1 курса очно-заочной, заочной и вечерней форм обучения по всем направлениям подготовки дипломированных специалистов, а также по всем направлениям подготовки бакалавров.

В конспекте лекций рассматриваются основные понятия теории окислительно-восстановительных процессов и описаны различные способы определения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Рассмотрен на заседании кафедры химии и охраны окружающей среды 17 марта 2005 г., одобрен методической комиссией факультета технологии веществ и материалов 6 февраля 1997 г.

Рецензенты: кафедра химии СЗТУ (зав. кафедрой Г.С.Зенин, д-р техн.наук, проф.); Н.В.Воробьев-Десятовский, д-р хим.наук, доц. ИВИФ.

Составитель: И.А.Сраго, канд. хим. наук, доц.

© Северо-Западный государственный заочный технический университет, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – одни из наиболее часто встречающихся в природе и технике. В основе важнейших биологических (обмен веществ, фотосинтез, дыхание, брожение и т.д.), геоэкологических (круговорот веществ в природе) и технологических (металлургия, электролиз и т.д.) процессов лежат химические реакции такого типа. Поэтому рассмотрению теоретических основ протекания ОВР уделяется значительное внимание при изучении химии на I курсе.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степенью окисления (СО) называется формальный заряд атома в веществе, рассчитанный, исходя из предположения, что все полярные связи имеют чисто ионный характер.

Абсолютное значение этой величины обычно трактуют как число электронов, смещенных или от данного атома к его партнеру по химической связи, или от партнера к данному атому. Например, при образовании ковалентной полярной связи **H-Cl** в молекуле хлороводорода обобществленная электронная пара смещена в сторону атома хлора, т.к. его электроотрицательность (3,16 по Полингу) больше, чем электроотрицательность водорода (2,20 по Полингу). Можно считать, что электрон, предоставленный в обобществленную пару атомом водорода, смещен от последнего в сторону атома хлора, или, что то же самое, к атому хлора смещен один электрон, первоначально принадлежавший атому водорода. Поэтому абсолютное значение СО обоих атомов в данном случае равно 1.

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

Знак CO определяется соотношением величин электроотрицательностей данного атома и его партнеров по химическим связям в конкретном веществе. В случае бинарных соединений, т.е. образованных атомами двух элементов, атом с *меньшей электроотрицательностью приобретает положительную CO* , а с *большей – отрицательную*. В нашем примере $CO(H) = +1$, а $CO(Cl) = -1$. Обозначают CO в виде верхнего или правого верхнего индекса при химическом знаке элемента, причем вначале ставят знак, а затем – цифру (заряды ионов – наоборот): $H^{+1}Cl^{-1}$ или $H^{+1}Cl^{-1}$ (в этом тексте используется второй способ обозначения).

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

1.2. ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ CO

1. В *простых веществах* CO атомов равны *нулю*. Например: Cu^0 , S_8^0 , He^0 , O_2^0 , C^0 .

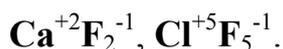
2. Атомы *элементов главной подгруппы I группы, II и III групп* периодической системы (кроме Hg, В и Tl) в соединениях имеют *постоянные CO* , равные *номеру группы, взятому со знаком (+)*. Например, K^{+1} , $Ca^{+2}O$.

3. Атомы *водорода*, обычно, имеют $CO = +1$, например: $H_2^{+1}S$, KOH^{+1} . В тех случаях, когда они связаны с атомами *элементов главной подгруппы I группы, II и III групп*, а также с **B** и **Si** $CO = -1$, например, LiH^{-1} , MgH_2^{-1} .

4. Атомы *кислорода* в соединениях имеют $CO = -2$, например: CuO^{-2} , HNO_3^{-2} . Исключение составляют соединения со фтором, например, $O^{+2}F_2$;

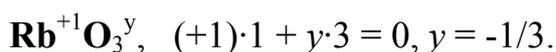
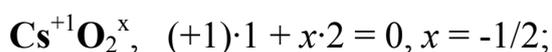
пероксиды, например, $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$; надпероксиды, например, $\text{CsO}_2^{-1/2}$ и озониды, например, $\text{RbO}_3^{-1/3}$.

5. Атомы элементов главной подгруппы VII группы в соединениях имеют $\text{CO} = -1$. У F – всегда, а у остальных галогенов, кроме соединений с N, O, F и между собой. Например:



6. Сумма CO всех атомов в *формульной единице вещества* равна нулю.

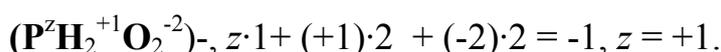
Это правило обычно используют для определения неизвестной CO . Например, определим $\text{CO}(\text{O})$ в вышеприведенных надпероксиде цезия и озониде рубидия:



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

7. Сумма CO всех атомов в *сложном ионе* равна его *электрическому заряду*.

Это правило также обычно используют для определения неизвестной CO . Например, определим $\text{CO}(\text{P})$ в фосфинат-ионе PH_2O_2^-



1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОВР. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ.

ОКИСЛИТЕЛЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления атомов. Физически такое изменение соответствует перемещению электронов от одних атомов к другим. При этом происходит перестройка электронных конфигураций и

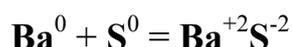
химических связей таким образом, что изменяется число электронов, принадлежащих данному атому.

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

Окисление - это процесс повышения СО атома (говорят, что атом при окислении "отдает" электроны).

Восстановление - это процесс понижения СО атома (говорят, что атом при восстановлении "присоединяет" электроны). Отметим, что *СО повышается на число "отданных" электронов и понижается на число "присоединенных"*.

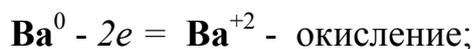
Полуреакции условно изображают с помощью **электронных уравнений**. Например, реакция образования сульфида бария из простых веществ



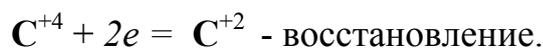
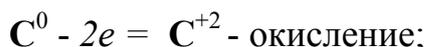
и взаимодействия углекислого газа с раскаленным углем



соответствуют электронные уравнения полуреакций следующего вида:



и



Запись "... - 2e ..." обозначает "отдачу" двух электронов, а "... + 2e ..." - "присоединение".

Вещество, в составе которого имеются атомы, повышающие свою СО ("отдающие" электроны), называется **восстановителем**. Сами атомы тоже называют восстановителями. В наших примерах - это металлический барий **Ba** и атомы бария в нулевой СО **Ba⁰**, уголь **C** и атомы углерода в нулевой СО **C⁰**.

Вещество, в составе которого имеются атомы, понижающие свою СО ("присоединяющие" электроны), называется **окислителем**. Сами атомы тоже называют окислителями. В наших примерах это элементарная сера **S** и атомы серы в нулевой СО S^0 , углекислый газ CO_2 и атомы углерода в СО $+4 C^{+4}$.

В ходе ОВР **восстановитель** окисляется, а **окислитель** восстанавливается. *Также можно сказать, что восстановитель окисляется окислителем, а окислитель восстанавливается восстановителем.* Обе эти формулировки означают, что в процессе ОВР происходит перемещение электронов от атомов-восстановителей к атомам-окислителям. Подчеркнем еще раз, что деление единой реакции на полуреакции носит условный характер, оно помогает понять сущность процесса. Например, кредитование с точки зрения должника выглядит как "взять в долг", а с точки зрения кредитора - как "дать в долг". Но, по существу, это один и тот же процесс, который может происходить лишь при наличии обеих сторон одновременно. Так и окисление немислимо без восстановления, а восстановитель - без окислителя.

2. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ АТОМОВ. ВАЖНЕЙШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ

2.1. ВОЗМОЖНЫЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ

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

Представим себе, что данный атом в соединении "отдал" все электроны, которые возможно "отдать" при его электронной конфигурации. Напомним, что в простейших случаях речь идет об электронах внешнего энергетического уровня, застройка которого у атома происходит "сверх" электронной конфигурации благородного газа, завершающего предыдущий период таблицы Менделеева. Например, атом углерода, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^2$, "отдал" четырем атомам хлора все четыре своих валентных электрона ($\text{ЭО}(\text{C}) = 2.55$; $\text{ЭО}(\text{Cl}) = 3.16$). С точки зрения теории ОВР это означает, что в соединении CCl_4 $\text{CO}(\text{C}) = +4$. Нетрудно понять, что более глубокое окисление углерода не происходит, так как атому C^{+4} больше нечего "отдавать", он уже приобрел электронное строение гелия. Иначе говоря, существование CO , большей чем +4, для атома углерода невозможно. Такую CO называют **высшей (ВСО)** или **максимальной**. Очевидно, что в любой ОВР с участием CCl_4 атом углерода

может только "присоединять" электроны, т.е. способен служить только окислителем. В общем виде это положение может быть сформулировано так: **находясь в ВСО, атом способен только восстанавливаться, т.е. проявляет только окислительные свойства.**

Теперь представим себе соединение, в котором данный атом "присоединил" все электроны, которые возможно "присоединить" при его электронной конфигурации. Напомним, что в простейших случаях речь идет об электронах, которых не хватает для завершения внешнего энергетического уровня атома, т.е. для того, чтобы атом приобрел электронное строение благородного газа (октет электронов на внешнем уровне [дуэт на первом]), завершающего данный период таблицы Менделеева. Применительно к атому углерода, которому до октета не хватает четырех электронов ($8 - 4 = 4$), таким соединением является, например, метан CH_4 . В этой молекуле четыре атома **Н** "отдают" атому **С** по одному электрону ($\text{ЭО}(\text{Н}) = 2.20$; $\text{ЭО}(\text{С}) = 2.55$). С точки зрения теории ОВР это означает, что в соединении CH_4 $\text{СО}(\text{С}) = -4$. Нетрудно понять, что более глубокое восстановление углерода не происходит, так как атом С^{-4} больше не может "присоединить" ни один электрон, он уже приобрел электронное строение неона. Иначе говоря, существование СО , меньшей чем -4 , для атома углерода невозможно. Такую СО называют **низшей (НСО)** или **минимальной**. Очевидно, что в любой ОВР с участием CH_4 атом углерода может только "отдавать" электроны, т.е. способен служить только восстановителем. В общем виде это положение может быть сформулировано так: **находясь в НСО, атом способен только окисляться, т.е. проявляет только восстановительные свойства.**

А теперь представим себе такое соединение, в котором наш атом углерода находится в СО , большей чем -4 , но меньшей чем $+4$, например, формальдегид $\text{С}^0\text{Н}_2^+1\text{О}^{-2}$. Такую СО называют **промежуточной**. Очевидно, что в этом случае возможно как "присоединение" электронов атомом углерода, так и их "отдача" в

ходе ОВР. В общем виде это положение может быть сформулировано так: **находясь в промежуточной СО, атом способен и восстанавливаться, и окисляться, т.е. может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства.** (Конкретное проявление свойств зависит от партнера по реакции). Говорят, что такие атомы обладают **окислительно-восстановительной двойственностью.**

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

| Элемент | He | O | F | Ne | Ar | Co | Ni | Cu | Kr | Rh | Pd | Ag | Ir | Pt | Au |
|------------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ВСО | 0 | +2 | 0 | 0 | 0 | +4 | +4 | +3 | +6 | +6 | +4 | +3 | +6 | +6 | +5 |

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

| Элемент | H | B | Fe | Co | Rh | Au |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| НСО | -1 | -3 | -2 | -1 | -1 | -1 |

Отметим, что отрицательные СО для металлов нехарактерны, и соединения с такими СО встречаются редко.

2.2. ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ

2.2.1. Простые вещества

Для металлов, атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне от 0 до 3 электронов, характерна "отдача" этих внешних электронов в ходе ОВР с приобретением электронного строения предшествующего благородного газа. Поэтому *все эти металлы* являются **восстановителями**.

Для металлов, атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне от 4 до 6 электронов (**Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po**), возможна как "отдача", так и

"присоединение" электронов в ходе ОВР. *Эти металлы проявляют окислительно-восстановительную двойственность.*

Существует корреляция между металличностью элемента и его восстановительной способностью: поскольку в периоде справа налево, а в подгруппе сверху вниз металлические свойства, как правило, усиливаются, то и восстановительные изменяются так же.

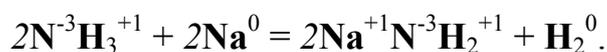
Для неметаллов, атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне от 3 до 7 электронов (исключая благородные газы), возможна как "отдача", так и "присоединение" электронов в ходе ОВР. *Неметаллы проявляют окислительно-восстановительную двойственность.* У некоторых из них преобладают восстановительные свойства, например, у диводорода H_2 и угля C , а у других - окислительные, например, у галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2 . *Только окислительные* свойства характерны, строго говоря, только для одного простого вещества - F_2 .

Существует корреляция между неметалличностью элемента и его окислительной способностью: поскольку в периоде слева направо, а в подгруппе снизу вверх неметаллические свойства, как правило, усиливаются, то и окислительные изменяются так же.

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

2.2.2. Сложные вещества

Как было показано в 2.1, любое сложное вещество, содержащее атом какого-либо элемента, находящийся в НСО, за счет этого атома может быть только восстановителем. Должно понимать, что это не мешает тому же веществу быть окислителем за счет входящих в него атомов других элементов. Так, например, аммиак $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$ за счет атома N^{-3} , находящегося в НСО, может быть только восстановителем. Это означает, что в тех ОВР, в ходе которых атом азота будет изменять свою СО, он может ее только повышать. Однако это не исключает возможности протекания такой, например, ОВР:



Видно, что в ходе этой реакции атомы водорода, входящие в состав молекулы аммиака, понижают свою СО, т.е. молекула NH_3 проявляет здесь окислительные свойства за счет атомов H^{+1} .

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

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

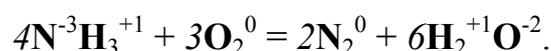
б) некоторые кислородсодержащие кислоты, кислотообразующий атом в которых находится в промежуточной СО, и их соли (азотистая кислота HNO_2 и ее соли - нитриты, сернистая и сульфиты, фосфиновая $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ и фосфинаты,

фосфоновая $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ и фосфонаты, муравьиная HCOOH и формиаты, щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксалаты и т.д.);

в) некоторые бинарные соединения (диоксид серы SO_2 , гидразин N_2H_4 , монооксид азота NO и т.д.).

Наиболее сильным восстановителем является катод при электролизе.

Как было показано в 2.1, любое сложное вещество, содержащее атом какого-либо элемента, находящийся в ВСО, за счет этого атома может быть только окислителем. Должно понимать, что это не мешает тому же веществу быть восстановителем за счет входящих в него атомов других элементов. Так, например, аммиак $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$ за счет атома H^{+1} , находящегося в ВСО, может быть только окислителем. Это означает, что в тех ОВР, в ходе которых атом водорода будет изменять свою СО, он может ее только понижать. Однако это не исключает возможности протекания такой, например, ОВР:



Видно, что в ходе этой реакции атомы азота, входящие в состав молекулы аммиака, повышают свою СО, т.е. молекула NH_3 **проявляет здесь восстановительные свойства за счет атомов N^{-3}** . Сопоставив два последних примера уравнений ОВР, можно сделать вывод о том, что *окислительно-восстановительная двойственность сложного вещества не привязана к промежуточной СО какого-либо из его атомов* (в молекуле аммиака у атома азота СО минимальна, а у атомов водорода - максимальна). Практически любое соединение в зависимости от партнера по ОВР может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, хотя, возможно, и в различной степени.

Практически, в качестве окислителей используют, конечно, не только вещества, содержащие максимально окисленные атомы (концентрированные серную H_2SO_4 , селеновую H_2SeO_4 и азотную HNO_3 кислоты, нитраты, хлорную

кислоту HClO_4 и перхлораты, перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оксид свинца(IV) PbO_2), но и те соединения, содержащие атомы в промежуточных СО, которые, несмотря на формально возможную окислительно-восстановительную двойственность, в большей степени склонны проявлять окислительные свойства. К ним относятся:

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

б) некоторые кислородсодержащие кислоты, кислотообразующий атом в которых находится в промежуточной СО, и их соли (хлорноватистая кислота HClO и ее соли - гипохлориты, хлорноватая HClO_3 и хлораты, манганат калия K_2MnO_4 и т.д.);

в) некоторые бинарные соединения (пероксид водорода H_2O_2 , пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных и щелочно-земельных металлов, диоксид марганца MnO_2 и т.д.).

Кроме того, в качестве сильнейших окислителей используют "царскую водку" (смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот); хлороводородную кислоту, насыщенную дихлором, и смесь концентрированных фтороводородной и азотной кислот.

Наиболее сильным окислителем является анод при электролизе.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИЯХ ОВР

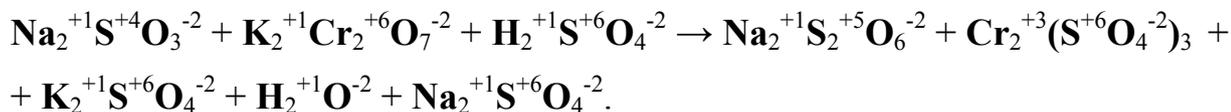
Мы не ставим перед собой задачу научить читателя составлять уравнения ОВР. Для того чтобы это сделать, нужно "совсем чуть-чуть" – знать свойства элементов. Практически же, даже высококвалифицированный химик-неорганик не всегда "с ходу" может написать продукты реакции для данных исходных веществ. Кроме того, в зависимости от условий протекания конкретной реакции (в растворе или в газовой фазе; с тем или иным растворителем; при той или иной температуре; при том или ином значении рН среды в водном растворе и т.д.) для одних и тех же исходных веществ продукты реакции могут различаться. Наконец, подавляющее большинство реальных химических процессов протекает как сложная совокупность одновременно происходящих параллельных и последовательных реакций, что, естественно, приводит к нестехиометрическому соотношению количеств веществ продуктов. Например, окисление металлов азотной кислотой почти всегда приводит к образованию всего спектра возможных продуктов восстановления N^{+5} - NH_4^+ , N_2 , N_2O , NO и NO_2 , а также H_2 . Правда, в зависимости от природы металла, концентрации кислоты и условий проведения реакции определенные вещества в смеси продуктов все же доминируют. Это обстоятельство позволяет написать уравнение ОВР в предположении, что количественно образуется какой-то один из продуктов восстановления, хотя такое предположение и представляет собой значительное упрощение. Реальный же состав продуктов данной реакции может быть определен только опытным путем. Поэтому дальнейшее изложение относится только к ситуации, когда составлена схема реакции, т.е. известны формулы исходных веществ и продуктов, но неизвестны стехиометрические коэффициенты в уравнении ОВР.

3.1. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

Расставить коэффициенты в уравнениях многих ОВР можно с помощью метода электронного баланса. Он основан на том, что общее число электронов, "отдаваемых" восстановителем и "принимаемых" окислителем в одной и той же реакции должно быть одинаковым. Метод электронного баланса рассматривает, как правило, не реально существующие частицы, а условные ионы, т.е. атомы, взятые в данной СО. Поэтому он, с одной стороны, носит формальный характер, а, с другой, может применяться для различных ОВР. При этом рекомендуется определенная последовательность действий. Рассмотрим ее на примере ОВР, схема которой

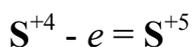


1. Для заданной схемы реакции находим, какое вещество является восстановителем, а какое - окислителем. С этой целью необходимо определить СО атомов в исходных веществах и в продуктах реакции



Видно, что Na_2SO_3 является восстановителем за счет атома серы, СО которого повышается с +4 до +5, а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - окислителем за счет атомов хрома, понижающих СО с +6 до +3.

2. Составляем электронные уравнения процессов окисления

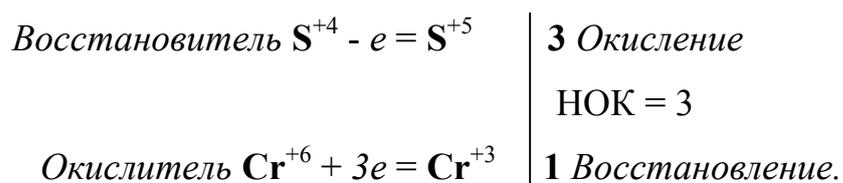


и восстановления



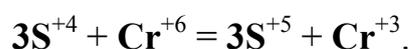
Числа электронов в этих уравнениях и знаки перед ними, т.е. "+" или "-", определяются из закона сохранения заряда $(+4) - x = (+5) \implies x = -1$; $(+6) - y = (+3) \implies y = +3$. Напомним, что заряд электрона равен -1.

3. Находим наименьшее общее кратное (НОК) для чисел "отданных" и "присоединенных" электронов и с его помощью определяем множители для обоих электронных уравнений: НОК для 1 и 3 равно 3; множитель для первого уравнения $3 : 1 = 3$; множитель для второго уравнения $3 : 3 = 1$. Обычно это записывают так:



Схему подобного типа называют схемой электронного баланса или просто электронным балансом.

Составляем суммарное уравнение электронного баланса с учетом закона сохранения массы (число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаково). Коэффициенты в этом уравнении - это множители, полученные в п.3, а электроны должны сократиться



5. Подставляем коэффициенты в уравнение реакции к формулам восстановителя, окислителя, продуктов окисления и восстановления, перенося туда коэффициенты из суммарного уравнения электронного баланса, деленные на индексы при атомах-восстановителях ($3 : 1 = 3$) и атомах-окислителях ($1 : 2 = 0.5$) в формулах исходных веществ и атомах-продуктах окисления ($3 : 2 = 1.5$) и атомах-продуктах восстановления в формулах продуктов реакции ($1 : 2 = 0.5$).



6. Поскольку коэффициенты в обычных уравнениях должны быть натуральными числами, то необходимо левую и правую части умножить на 2:



7. Подбираем остальные коэффициенты в следующем порядке:

- перед формулами соединений содержащих атомы металлов (в нашем случае 1 перед K_2SO_4 и 3 перед Na_2SO_4);

- перед формулой вещества, создающего кислую или щелочную среду в растворе (в нашем случае перед формулой H_2SO_4 **необходим коэффициент 7**, так как на связывание образующихся в реакции катионов хрома(III), калия и натрия идет 7 молекул кислоты);

- перед формулой воды (в нашем случае все атомы водорода из H_2SO_4 перешли в H_2O , а индексы при атомах водорода в обеих молекулах совпадают, следовательно коэффициент перед формулой воды равен 7).

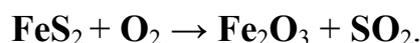
8. Проверяем правильность расстановки коэффициентов, подсчитав суммарное число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Чаще всего ограничиваются подсчетом числа атомов кислорода в исходных веществах и продуктах.

Окончательный вид уравнения



Рассмотрим еще один пример.

Схема реакции

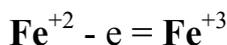


1. Определяем СО атомов во всех участниках реакции



и находим восстановитель и окислитель. Видно, что FeS_2 является восстановителем за счет атомов обоих элементов, входящих в его состав. При этом атом железа повышает свою СО с +2 до +3, а атомы серы - с -1 до +4. Окислителем является O_2 за счет атомов кислорода, понижающих свою СО с 0 до -2.

2. Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления



3. Составляем схему электронного баланса. При этом, поскольку атомы-восстановители здесь являются атомами различных элементов, но входят в состав одного вещества, то необходимо, чтобы в схему вошло суммарное электронное уравнение окисления формульной единицы FeS_2 как единого целого

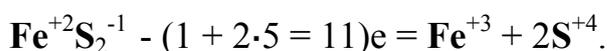
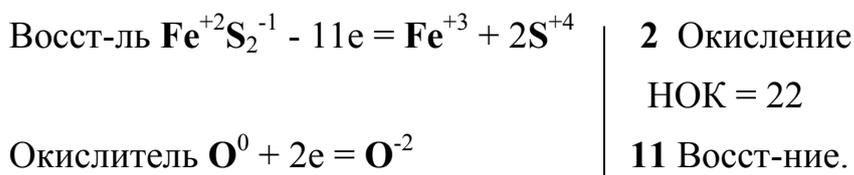


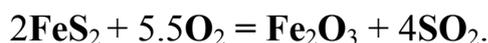
Схема электронного баланса



4. Суммарное уравнение электронного баланса

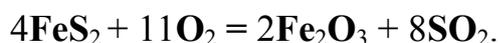


5. Поставим коэффициенты в уравнение реакции перед формулами восстановителя (2), окислителя ($11 : 2 = 5.5$; 2 - индекс в молекуле дикислорода при атоме-окислителе), продуктов окисления ($2 : 2 = 1$; 2 - индекс в формуле продукта окисления Fe^{+2} при атоме-продукте окисления; $4 : 1 = 4$; 1 - индекс в молекуле продукта окисления S^{-1} при атоме-продукте окисления) и восстановления (т.к. атомы O^{-2} входят в состав обоих продуктов окисления, то коэффициенты, относящиеся к кислороду, получаются автоматически из предыдущего)



Поскольку коэффициенты в обычных уравнениях должны быть натуральными, то необходимо левую и правую части умножить на 2.

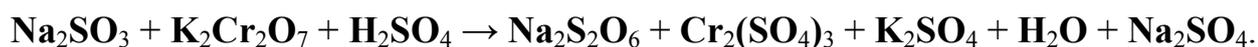
Окончательный вид уравнения



3.2. МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ, ИЛИ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕТОД

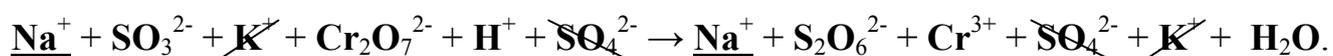
Ионно-электронный метод применяется для ОВР, протекающих в водных растворах (или расплавах) с участием электролитов. Он основан на составлении ионно-молекулярных уравнений с участием электронов для процессов окисления и восстановления с последующим их суммированием в общее ионно-молекулярное уравнение. Как и в методе электронного баланса, общее число электронов, "отдаваемых" восстановителем и "принимаемых" окислителем в одной и той же реакции должно быть одинаковым. Метод полуреакций рассматривает более реальные частицы, существующие в растворе, поэтому он не столь формален, как предыдущий, но зато он неприменим для газофазных ОВР и реакций, протекающих на границе раздела между твердыми и газообразными веществами. Отметим также, что определение коэффициентов с помощью ионно-электронного метода не нуждается в понятии СО.

Рассмотрим последовательность действий согласно методу полуреакций на примере той же ОВР, что и ранее, схема которой

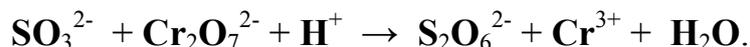


1. Составляем полную, а затем краткую ионно-молекулярные схемы реакции (без каких бы то ни было коэффициентов). Напомним, что в *диссоциированной форме*, т.е. в виде формул ионов, в этих уравнениях записываются только формулы *сильных электролитов*, которые *хорошо растворимы* в воде. Формулы *неэлектролитов, слабых электролитов и малорастворимых веществ* в этих уравнениях записываются в *недиссоциированной форме*.

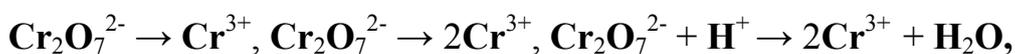
Полная схема



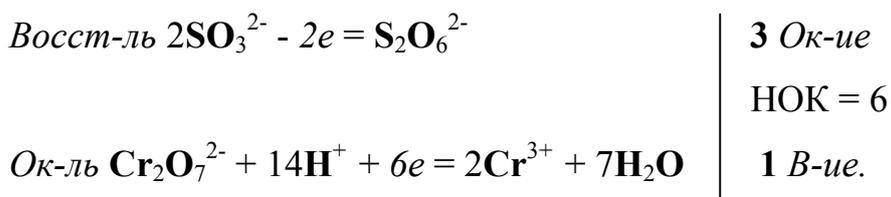
Краткая схема



2. Составим ионно-электронные уравнения полуреакций - процессов окисления и восстановления. Учтем, что в *кислой среде во взаимодействии с частицами-восстановителями и окислителями могут вступать ионы H^+ и молекулы H_2O* , в *нейтральной* - только *молекулы H_2O* , а в *щелочной* - *ионы OH^- и молекулы H_2O* . В нашем примере среда кислая, т.к. реакция протекает в растворе серной кислоты. Последовательность написания уравнений полуреакций

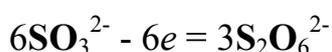


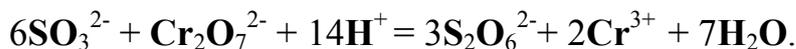
3. Находим наименьшее общее кратное (НОК) для чисел "отданных" и "присоединенных" электронов и с его помощью рассчитываем множители для обоих ионно-электронных уравнений: НОК для 2 и 6 равно 6; множитель для первого уравнения $6 : 2 = 3$; множитель для второго уравнения $6 : 6 = 1$. Обычно это записывают так:



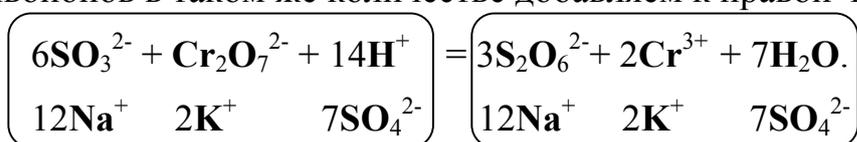
*Схему подобного типа называют схемой баланса полуреакций или **ионно-электронным балансом**.*

4. Составляем краткое ионное уравнение ОВР с учетом закона сохранения массы (число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаково). Для этого умножаем уравнения полуреакций на множители, рассчитанные в п.3., и складываем полученные уравнения между собой (электроны должны сократиться)





5. Составляем молекулярное уравнение ОВР. Для этого в левой части ионно-молекулярного уравнения к каждой формуле аниона добавляем соответствующие формулы катионов, и наоборот. Естественно, что речь может идти только о ионах, формулы которых присутствуют в полной ионно-молекулярной схеме данной реакции. Число противоионов при этом должно быть таким, чтобы нейтрализовать заряд всех ионов левой части. Затем те же формулы противоионов в таком же количестве добавляем к правой части.



После чего объединяем ионы в формульные единицы.



Видно, что независимо от применяемого метода коэффициенты в уравнении реакции получаются одни и те же.

3.3. АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ И КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОДЫ (ДЛЯ НАИБОЛЕЕ ЛЮБОЗНАТЕЛЬНОГО ЧИТАТЕЛЯ)

Как вероятно уже заметил читатель, оба предлагаемых метода носят не строго формализованный характер, в каждом из них есть свои тонкости, овладеть которыми можно лишь при наличии некоторой практики в этой области. Существует, однако, и формально математический метод нахождения коэффициентов, пригодный для разных реакций, а не только для ОВР, который основан на законе сохранения массы. Он называется **алгебраическим**. Как и ранее, рассмотрим алгоритм его применения на примере конкретной ОВР, схема которой



1. Поставим в уравнение реакции коэффициенты в алгебраической форме, т.е. буквенные



2. Составим систему уравнений материального баланса по каждому элементу (число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаково):

$$\begin{cases} a = b + 2d - \text{по водороду;} \\ a = b + c - \text{по азоту;} \\ 2a = 3b + c + d - \text{по кислороду.} \end{cases}$$

3. Таким образом, мы получили систему из 3 уравнений с 4 неизвестными. В общем виде такая система имеет бесконечное множество решений, если она совместна, и ни одного, если несовместна. Если формулы реагентов написаны верно, то система обязана быть совместной. Преобразуем уравнения таким образом, чтобы все коэффициенты были выражены через какой-либо один, например, c (предполагается, что читатель владеет элементарной техникой решения систем линейных уравнений)

$$\begin{cases} a = 1.5c \\ b = 0.5c \\ d = 0.5c \end{cases}$$

Используя требования натуральности и "несокращаемости" коэффициентов (у них не должно быть общего делителя), нетрудно увидеть, что c равно 2, $a = 3$, а b и d равны 1. Окончательное уравнение имеет вид



Автор предвидит в этом месте скептическое замечание читателя: "Стоило городить весь этот огород с системой уравнений, чтобы получить такие простые коэффициенты. Да я их подберу за минуту без всякой алгебры!" Действительно, в

этом несложном уравнении метод подбора вполне применим. Ну, а что Вы скажете, например, про такую схему реакции



Коэффициенты этого уравнения вряд ли можно легко подобрать, а вот алгебраический метод нас не подведет.

. Расставляем алгебраические коэффициенты



2. Составляем уравнения материального баланса

$$\left\{ \begin{array}{l} a = d \\ 2a + b = 6d + 2f + g \\ b = 2d + 2h \\ c = g \\ c = f \\ 4c = h. \end{array} \right.$$

3. Заметим, что в полученной системе 6 уравнений и 7 неизвестных.

Теперь выражаем все коэффициенты через c :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 2.5c \\ b = 13c \\ d = 2.5c \\ f = c \\ g = c \\ h = 4c. \end{array} \right.$$

Очевидно, что для натуральных и "несокращаемых" коэффициентов c должно быть равно 2. Окончательный вид уравнения ОВР



В общем виде можно сказать, что если число уравнений материального баланса на единицу меньше числа коэффициентов, т.е. числа веществ, то алгебраический метод позволяет однозначно находить коэффициенты, не прибегая ни к каким дополнительным соображениям.

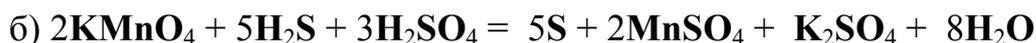
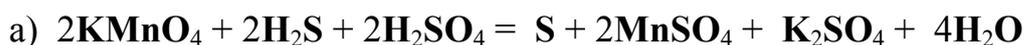
Однако и он, к сожалению, не универсален. Рассмотрим алгебраическое уравнение другой реакции



Применяя тот же алгоритм, что и выше, получим (опуская промежуточные стадии)

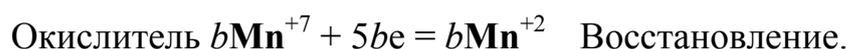
$$\left\{ \begin{array}{l} a = 2g \\ a = f \\ 4a + 4c = 4f + 4g + h \\ 2b + 2c = 2h \\ b + c = d + f + g. \end{array} \right.$$

Этой алгебраической системе уравнений удовлетворяют, например, следующие уравнения реакции:



Нетрудно увидеть, что все они отвечают закону сохранения массы (пересчитайте числа атомов всех элементов слева и справа от знака равенства, или подставьте коэффициенты в полученную выше систему алгебраических уравнений). С формальной точки зрения, появление различных вариантов "правильных" коэффициентов, а приведенные варианты отнюдь не исчерпывают множество таковых, связано с тем, что в уравнении данной реакции содержится 7 веществ, а алгебраических уравнений материального баланса можно составить только 5, т.е. сформулированное ранее условие однозначности результатов

алгебраического метода не выполняется. В такой ситуации иногда прибегают к составлению алгебраической схемы электронного баланса, позволяющей получить еще одно алгебраическое уравнение, связывающее коэффициенты (этот подход называется **комбинированным методом**):



Поскольку число "присоединенных" электронов должно быть равно числу "отданных", то последнее недостающее уравнение - это $2b = 5a$, и наша алгебраическая система приобретает окончательный вид

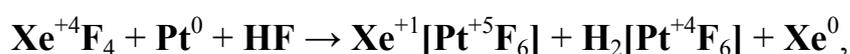
$$\left\{ \begin{array}{l} a = 2g \\ b = 5g \\ c = 3g \\ d = 5g \\ f = 2g \\ h = 8g. \end{array} \right.$$

Очевидно, что только вариант б) удовлетворяет окончательному виду системы уравнений (g может быть только единицей). Отметим, что здесь неявным образом предполагается количественное окисление $\mathbf{H}_2\mathbf{S}$ до \mathbf{S} , т.е. отчасти учитывается механизм ОВР.

Наиболее сложная ситуация возникает, когда в ходе окисления или восстановления одного вещества образуется несколько продуктов, содержащих атомы одного элемента в различных СО. Например, такая схема ОВР



Видно, что и атомы-окислители и атомы-восстановители образуют по два продукта в ходе ОВР. В самом деле, расставив СО



мы увидим, что атомы Pt^0 окисляются до Pt^{+5} и Pt^{+6} , а атомы Xe^{+4} восстанавливаются до Xe^{+1} и Xe^0 . Алгебраический метод не позволит однозначно определить коэффициенты, ибо число возможных уравнений меньше числа неизвестных не на единицу, а на два. Алгебраическое составление схемы электронного баланса нам тут тоже не поможет, поскольку получаемое при этом уравнение не является независимым, т.е. может быть получено из уравнений материального баланса. Покажем это подробнее.

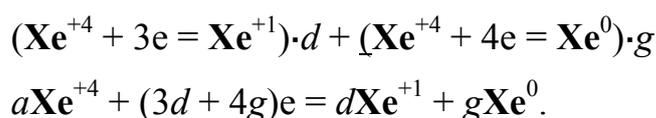
1. Алгебраическое уравнение реакции



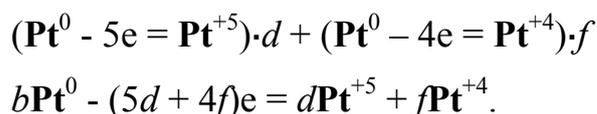
2. Уравнения материального баланса

$$\left. \begin{array}{l} a = d + g \\ 4a + c = 6d + 6f \\ b = d + f \\ c = 2f \end{array} \right\} \quad | \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 1.5d + f \\ b = d + f \\ c = 2f \\ g = 0.5d + f \end{array} \right.$$

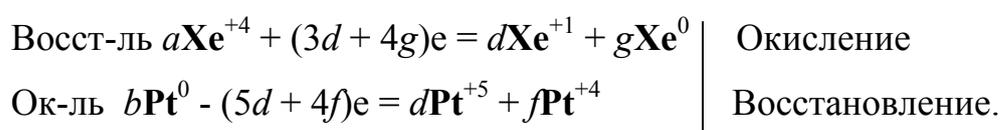
3. Алгебраическое электронное уравнение восстановления атомов Xe^{+4} может быть получено следующим образом:



Алгебраическое электронное уравнение окисления атомов Pt^0 получается аналогично



Алгебраическая схема электронного баланса



Отсюда можно получить еще одно уравнение, связывающее коэффициенты (число "присоединенных" электронов должно быть равно числу "отданных"), а именно: $3d + 4g = 5d + 4f$. Преобразуя его, получим $4g = 2d + 4f$, или $g = 0.5d + f$, что совпадает с уравнением, полученным в п.3. В такой ситуации для однозначного определения коэффициентов приходится прибегать к результатам химического анализа, т.е., в конечном счете, к эксперименту. В частности, для данной реакции установлено, что оба платиносодержащих соединения образуются в эквимольных количествах. Иначе говоря, $d = f$. Добавляя это уравнение к четырем предыдущим, получаем

$$\begin{cases} a = 2.5d \\ b = 2d \\ c = 2d \\ f = d \\ g = 1.5d. \end{cases}$$

Окончательный вид уравнения ОВР (d может быть равным только 2)

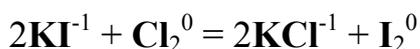


4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОВР

Все ОВР можно подразделить на три типа.

I. Межмолекулярные

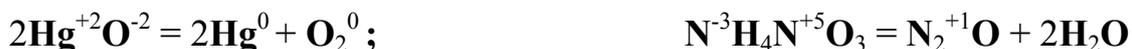
Это такие ОВР, в которых атомы-восстановители и атомы-окислители являются различными атомами и входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению:



восстановитель - это иодид калия за счет атома I^{-1} , а окислитель - это дихлор за счет атома Cl^0 .

II. Внутримолекулярные

Это такие ОВР, в которых атомы-восстановители и атомы-окислители входят в состав одного вещества, но являются атомами различных элементов или одного элемента, но находятся в разных СО. Например, в реакциях, протекающих по уравнениям:



в первом случае, восстановитель - это оксид ртути(II) за счет атома Hg^{+2} , а окислитель - это он же за счет атома O^{-2} ; во втором случае нитрат аммония является и восстановителем за счет атома N^{-3} , и окислителем за счет атома N^{+5} .

III. Реакции диспропорционирования

Это такие ОВР, в которых атомы-восстановители и атомы-окислители являются атомами одного и того же элемента, находящимися в одинаковой СО, и входят в состав одного вещества. Диспропорционированию подвергаются только вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления. Например, в реакции, протекающей по уравнению:



и восстановителем, и окислителем является селен за счет атомов Se^0 .

5. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. – СПб.: Лань, 2001.
2. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. - СПб.: Химия, 1994.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ..... | 4 |
| 1.1. Степень окисления | 4 |
| 1.2. Правила определения СО | 5 |
| 1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОВР. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ. ОКИСЛИТЕЛЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬ | 6 |
| 2. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ АТОМОВ. ВАЖНЕЙШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ..... | 9 |
| 2.1. Возможные СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ..... | 9 |
| 2.2. ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ | 11 |
| 2.2.1. Простые вещества | 11 |
| 2.2.2. Сложные вещества | 13 |
| 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИЯХ ОВР | 16 |
| 3.1. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА | 17 |
| 3.2. МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ, ИЛИ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕТОД..... | 21 |
| 3.3. АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ И КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОДЫ | 23 |
| (для наиболее любознательного читателя) | 23 |
| 4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОВР..... | 30 |

Сраго Игорь Александрович

Окислительно-восстановительные реакции
Конспект лекций

Редактор И.Н. Садчикова

Сводный темплан 2004 г.
ЛР № 020308 от 14.02.97

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№78.01.07.953.П.005641.11.03 от 21.11.2003г.

Подписано в печать 18.03.2005. Формат 60x84 1/16
Б. кн.-журн. П.л. 1,5 Б.л. РТП РИО СЗТУ.
Тираж 300. Заказ

Северо-Западный государственный заочный технический университет
РИО СЗТУ, член Издательско-полиграфической ассоциации вузов
Санкт-Петербурга
191186, Санкт-Петербург, ул. Миллионная, 5