

Министерство Высшего и Среднего Специального  
Образования Республики Узбекистан  
Национальный Университет Узбекистана  
имени Мирзо Улугбека

доц.Рахимова С.Р.  
проф.Сирлибаев Т.С.

Учебно-методическое пособие по теме:  
«Окислительно-восстановительные реакции.  
Качественная характеристика окислительно-  
восстановительных реакций»

Ташкент 2006

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов нехимических специальностей университетов.

Составители:

доц. Рахимова С.Р.  
проф. Сирлибаев Т.С.

**Окислительно-восстановительные реакции. Качественная характеристика окислительно-восстановительных реакций (ОВР)**

Будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Сущность окисления-восстановления. Понятие о степени окисления.
2. Окислители и восстановители.
3. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
4. Методы подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

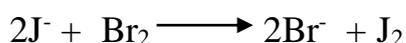
Ионные реакции в растворах можно подразделить на два типа:

Реакции первого типа не связаны с изменением заряда иона. Они представляют собой ионно-обменные взаимодействия.

Ко второму типу относят реакции, которые сопровождаются смещением электронов от одних свободных или связанных атомов к другим. Поскольку в таких случаях имеет значение не степень смещения, а только число смещенных электронов, то принято условно считать смещение всегда полным и говорить об отдаче или присоединении электронов. Далее будем говорить о передаче электронов от одного иона другому.



Например:



Здесь формальный заряд йода изменяется от -1 до 0, а заряд брома – от 0 до -1.

Взаимодействия, связанные с передачей электронов от одних атомов другим, называются окислительно-восстановительными. Это название сложилось исторически т.к. реакции окисления металлов ( $\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CuO}$ ) и их восстановления из оксидов ( $\text{CuO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ) были давно известны.

В настоящее время к окислительно-восстановительным относят не только реакции с участием кислорода но и все процессы сопровождающиеся передачей электронов.

ОВР являются основой жизнедеятельности. С ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений. Фотосинтез- процесс фотохимического восстановления. Он состоит из большого числа стадий; ключевым среди них являются окислительно-восстановительные стадии. Результат этих реакций – синтез основных веществ клетки: углеводов (сахаров), липидов (жиров), протеинов (белков) и нуклеиновых кислот. Источник энергии в клетке – реакции окисления углеводов и липидов кислородом воздуха, которые происходят вследствие дыхания растений и животных масштабы этих процессов таковы, что по выражению В.И. Вернадского, живые организмы на Земле, взятые в целом, являются самой мощной химической силой на земной поверхности. ОВР можно наблюдать при сгорании топлива, в процессе коррозии металлов и при электролизе.

На них основаны промышленные способы получения металлов из руд. Благодаря ОВР происходит превращение химической энергии в электрическую – в гальванических элементах и аккумуляторах. ОВ процессы характерны для земной коры, во многих системах они приобретают ведущее значение.

Каждый элементарный акт окисления-восстановления связан с передачей электронов, что может быть записано в виде:

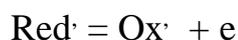


где, Ox – окисленная форма (oxidation - окисление)

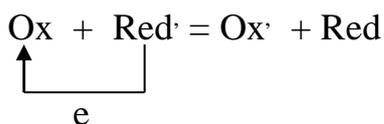
Red – восстановленная форма (reduction- восстановление)

Окислительно-восстановительный процесс (или редокс-процесс) состоит из двух полуреакций – катодной (восстановление) и анодной (окисление).

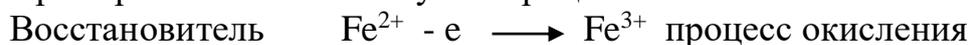
Катодный процесс описывается уравнением (a), а анодный:



Общее уравнение:

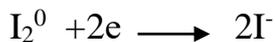


Примерами окисления служат процессы:



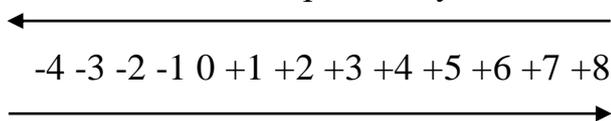
Из них видно, что окисление связано с отщеплением – потерей электронов. При окислении степень окисления увеличивается.

В качестве примеров восстановления могут служить процессы, обратные записанным выше:



Из них видно, что восстановление связано с присоединением электронов. При восстановлении степень окисления уменьшается.

Восстановление-присоединение электронов – уменьшение степени окисления



окисление – отдача электронов – увеличение степени окисления

Атом, молекула или ион, принимающий электроны, называются *окислителями*. Во время реакции они восстанавливаются. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, называются *восстановителями*. Во время реакции они окисляются.

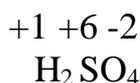
Окисление и восстановление представляют единый процесс. Окислитель может проявить свою функцию только тогда, когда в растворе одновременно присутствует восстановитель, и наоборот.

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления - это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов.

Поскольку число ионных связей не существует, действительные (эффективные) заряды атомов в соединениях часто сильно отличаются по числовым значениям от степени окисления. Для того, чтобы подчеркнуть это обстоятельство, степени окисления атомов рекомендуется обозначать цифрами с предшествующим знаком «+» или «-».

Например:

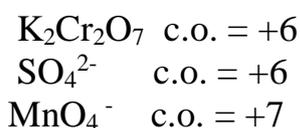


Так же, но со знаком следующим после цифры, обозначаются в окислительно-восстановительных схемах степени окисления реально существующих ионов.

Например:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т.д., т.е. таких для которых значения степеней окисления ближе к их эффективным зарядам.

Степень окисления (с.о.) может быть выражена целым или дробным числом, как положительным так и отрицательным. Для ее определения вполне достаточно принципа электронейтральности не требуется знаний структурной формулы и особенностей взаимодействия атомов в сложном ионе.

Алгебраическая сумма произведений чисел атомов на их с.о. всех атомов входящих в молекулу равна нулю, а если речь идет об ионах, то заряд иона, или алгебраическая сумма всех зарядов на атомах, входящих в состав молекулы, равна нулю.



Атомы в молекулах простых веществ имеют с.о. равную нулю:



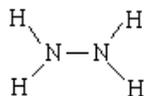
Следует различать понятие валентности и степени окисления.

Валентность определяется числом электронных пар. Не имеет знака.

Например:

1.  $\text{N} \equiv \text{N}$  валентность =3, с.о.  $\text{N}=0$  (электроны распределяются равно, одинаково).

2.  $\text{N}_2\text{H}_4$  валентность =3, с.о.  $\text{N} = -2$



3.  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$  валентность  $\text{O}_2 = 2$ , с.о. = -1

4. Для простых ионов в растворе эти два понятия обычно совпадают, но не всегда:  $\text{Zn}^{2+}$

Таким образом степень окисления является формальной характеристикой, поскольку она не соответствует ни одной реальной характеристике.

а) не отражает распределение валентных электронов.

б) не совпадает с эффективными зарядами электронов.

Например, в  $\text{ZnO}$  с.о.  $\text{Zn} = +2$ ,  $\text{O}_2 = -2$ . в действительности связь между  $\text{Zn}$  и  $\text{O}$  в молекуле  $\text{ZnO}$  полярная. По экспериментальным данным заряд на атоме  $\text{Zn} = +1,2$ , т.е. почти вдвое меньше, с.о. = +2

Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и нахождения стехиометрических коэффициентов уравнений ОВР химических реакций.

### Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединения можно предсказать пользуясь периодической системой элементов Д.И.Менделеева.

Типичными *восстановителями* (донорами электронов) являются:

а) простые вещества, атомы которых обладают наименьшей электроотрицательностью (элементы главных подгрупп), причем чем меньше потенциал ионизации металла  $I$ , тем более сильным восстановителем он является. Среди этих веществ водород и кокс; чаще других металлов используют  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ ;

б) анионы типа  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , в которых атом имеет низшую степень окисления, и типа  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , в которых наиболее электроотрицательный атом находится не в высшей степени окисления, т.е.  $\text{HI}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  (и их соли);

в) катионы, степень окисления атома в которых может увеличиваться,



например:  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$ , т.е.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  и др., а также так называемые ненасыщенные соединения: низшие оксиды, галогениды, сульфиды.

Типичными *окислителями* (акцепторами электронов) являются:

а) простые вещества, состоящие из атомов элементов, обладающих наибольшими значениями электроотрицательности (элементы главных подгрупп VI и VII групп):  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.;

б) ионы с высшей или высокой степенью окисления атома:  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Pb}^{+4}$  (т.е. соединения  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ) и типа  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , в которых атом менее электроотрицательного элемента имеет высшую степень окисления:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (в щелочной среде),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (в кислой среде),  $\text{KMnO}_4$ , концентрированные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (их соли – менее сильные окислители).

Итак, можно сказать, что вещества, в которых элемент имеет низшую степень окисления могут быть восстановителями, так как валентные орбитали их атомов могут только отдавать электроны, а вещества, в которых элемент проявляет

высшую степень окисления (равную номеру группы), могут быть окислителями, так как их атомы уже потеряли (отдали) все электроны валентного слоя и могут принимать электроны. Таковы

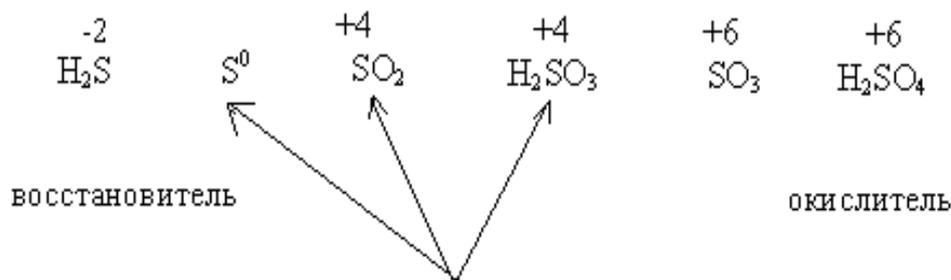


Понятие «окислитель» и «восстановитель» часто используют как совершенно однозначные характеристики окислительно-восстановительных свойств соединений. В действительности эти понятия относительны и отражают характеристику веществ только в конкретной химической системе и в конкретных условиях.

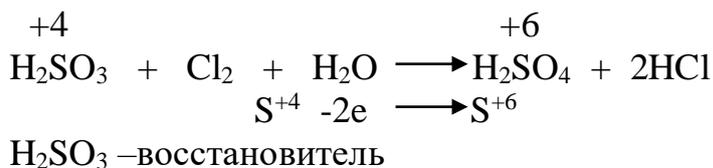
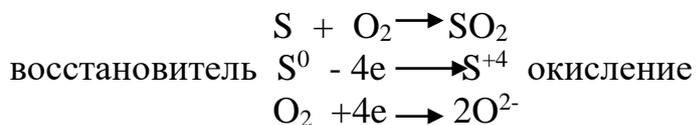
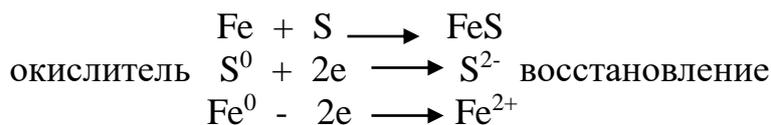
Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления

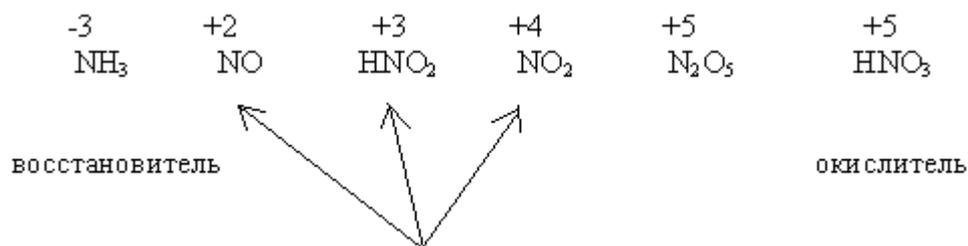
( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) могут проявляться как окислительные (при взаимодействии с более активными, чем они, восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями) свойства, т.е. принимают или отдают электроны.

Они проявляют так называемую окислительно-восстановительную двойственность (дуализм).

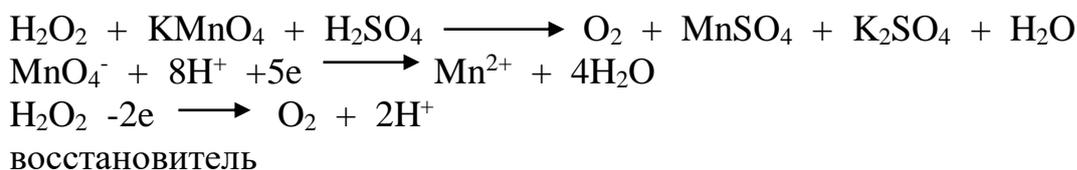
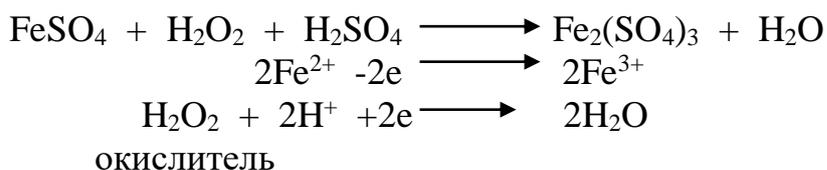
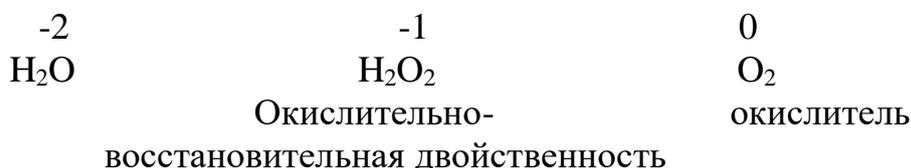


Окислительно-восстановительная двойственность

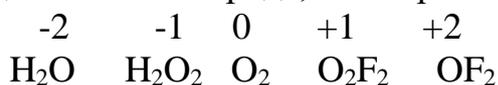




Окислительно-восстановительная двойственность



Таким образом знание степени окисления элемента в тех или иных соединениях позволяет охарактеризовать химические свойства вещества. Так, из соединений кислорода, в которых он проявляет различные степени окисления:

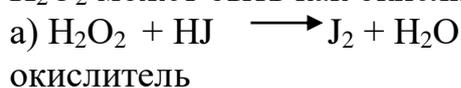


Наиболее устойчивы вещества в которых его степень окисления равна -2 или 0 (H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>), так как это отвечает минимуму энергии (т.е. наименьшему запасу энергии и следовательно, наиболее устойчивому состоянию).

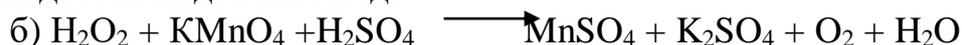
Соединения O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и OF<sub>2</sub> – сильные окислители, так как в них кислород находится в положительной степени окисления +1 и +2, а потому, обладая большим запасом энергии (большим сродством к электрону), они будут сильно притягивать электроны вследствие стремления кислорода перейти в наиболее устойчивые для него состояния.

Кислород в перексиде водорода находится в промежуточной степени окисления, поэтому он будет или повышать степень окисления до 0 (проявлять восстановительные свойства), или понижать до -2 (являясь окислителем). Очевидно также, что свободный кислород проявляет окислительные свойства. Следовательно, зная степень окисления атома данного элемента в соединении можно определить, восстановителем или окислителем является это соединение.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> может быть как окислителем, так и восстановителем.



Степень окисления  $O_2$  понизилась до от -1 до -2. При демонстрации наблюдается выделение йода.

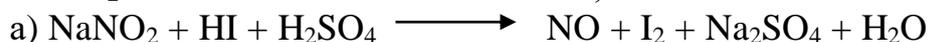


восстановитель

Степень окисления  $O_2$  повысилась от -1 до 0.

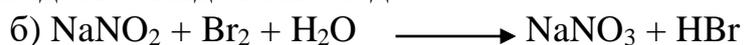
При демонстрации перманганат калия подкисляем и добавляем  $H_2O_2$ , раствор обесцвечивается.

$NaNO_2$  может быть как окислителем, так и восстановителем.



окислитель

Степень окисления N понизилась от +3 до +2. При демонстрации наблюдается выделение йода.



восстановитель

Степень окисления N повысилась от +3 до +5. При демонстрации к раствору  $NaNO_2$  добавляем бромную воду и наблюдаем исчезновение  $Br_2$ .

К сильным окислителям относят вещества, содержащие некоторые элементы IV – VIII групп периодической системы, в таких степенях окисления, которые имеют тенденцию к понижению. В качестве сильных восстановителей используют водород (особенно сильную восстановительную способность имеет водород в момент выделения, т.е. атомарный), оксид углерода (II), уголь, гидразин  $N_2H_4$ , гидроксилламин ( $NH_2OH$ ), соединения олова (II) и хрома (II).

Высокая или низкая степень окисления элемента не всегда является показателем его высокой окислительной или восстановительной активности. Сила окислителя или восстановителя оценивается тенденцией элемента – окислителя к понижению, а элемента-восстановителя – к повышению степени своего окисления. Это стремление выражено тем сильнее, чем менее устойчива исходная степень окисления элемента и чем ниже энергия связей в исходном веществе.

Мерой восстановительной активности элементов служат потенциал ионизации: чем меньше потенциал ионизации атомов, тем более сильным восстановителем он является (растет его донорная активность M-пе) и наоборот, чем больше потенциал ионизации тем слабее восстановительная активность атома (проявляется усиливающиеся окислительное (акцепторное) действие металла M+пе).

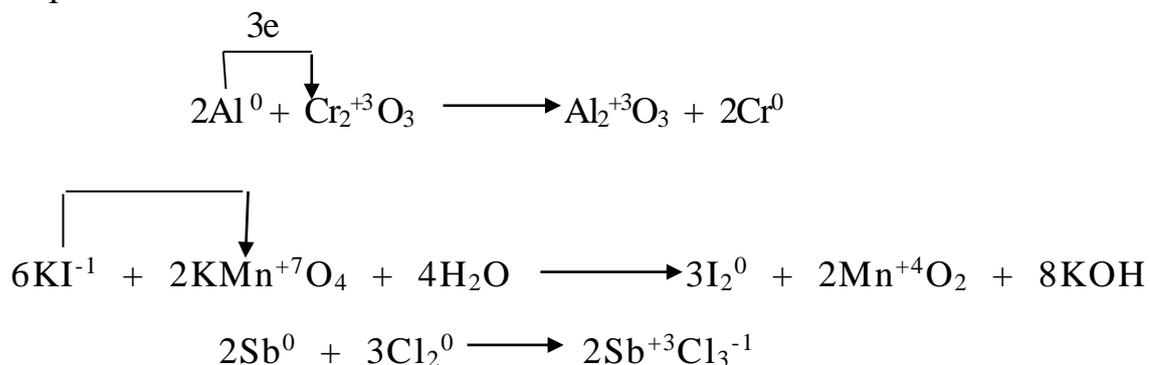
Мерой окислительной способности атома служат сродство атома к электрону и электроотрицательность. Чем больше сродство атома к электрону, тем более сильным окислителем он является, так как наиболее легко присоединяет электрон.

Чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее его окислительные (неметаллические) свойства, и наоборот, чем меньше электроотрицательность, тем наиболее активно проявляются его восстановительные свойства.

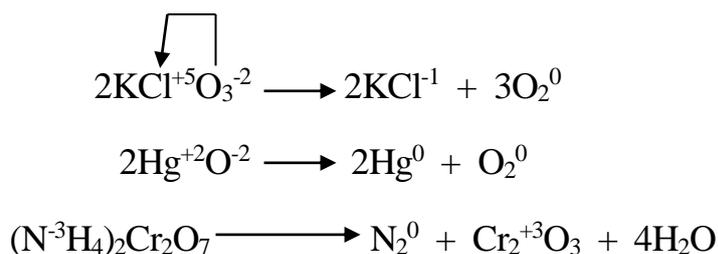
Проявление окислительно-восстановительной возможности вещества в сильной мере зависит от значения pH раствора. Наглядным примером является ион  $MnO_4^-$ , для которого с изменением реакции среды от кислой до щелочной число принимаемых электронов, определяющее окислительную емкость вещества, соответственно уменьшается по ряду  $5e - 3e - 1e$ . Подробнее влияние pH на окислительно-восстановительные свойства вещества описывается ниже.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: *межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования.*

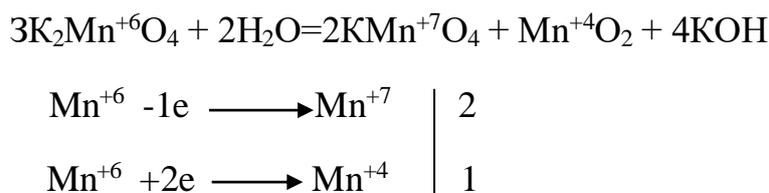
К межмолекулярным реакциям относится тип наиболее многочисленных реакций, протекающих с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, т.е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Например:



В реакциях внутримолекулярного окисления — восстановления в одной и той же молекуле имеется и окислитель, и восстановитель. При этом атом с более положительной степенью окисления окисляет атом с меньшей степенью окисления. Так, при термическом разложении



В реакциях диспропорционирования атомы одного и того же элемента проявляют свойства и окислителя, и восстановителя: они сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атом с более высокой, а другой более низкими степенями окисления. Очевидно, что эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления. Примером может служить превращение манганата калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , в котором марганец имеет промежуточную степень окисления +6 (между +7 и +4). Раствор этой соли имеет красивый темно-зеленый цвет (цвет иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), однако цвет раствора превращается в бурый. Это выпадает осадок  $\text{MnO}_2$  и образуется  $\text{MnO}_4^-$ .



К реакциям диспропорционирования относятся также реакции:



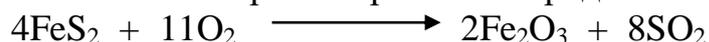


Окислительно-восстановительные реакции могут протекать: а) в растворах; б) в газообразном состоянии; в) с участием твердых веществ.

### Составление уравнений реакций окисления-восстановления.

Для реакций, не связанных с изменением степени окисления элементов, характерны небольшие стехиометрические коэффициенты, нахождение которых обычно не вызывает трудностей. Напротив, реакции окисления-восстановления часто имеют сложную стехиометрию.

Например: окисление минерала пирита кислородом:



Поэтому нахождение стехиометрических коэффициентов реакций окисления-восстановления часто оказывается непростой задачей, которую решают с применением специально разработанных приёмов.

#### *Метод электронного баланса.*

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций подбор коэффициентов проводят определением *электронного баланса*. В основу метода положено определение степеней окисления атомов (ионов) в исходных и конечных веществах с последующим нахождением чисел электронов, отданных восстановителем и приобретённых окислителем. Метод электронного баланса универсален поскольку позволяет на формальной основе устанавливать стехиометрические отношения в процессе окисления-восстановления в любых гомогенных и гетерогенных системах. Чтобы написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, прежде всего нужно знать окислительно-восстановительные свойства исходных веществ и на этой основе уметь определять продукты реакции, не забывая о роли среды, в которой протекает данная реакция.

Если известны исходные вещества и продукты реакции, остаётся определить и расставить стехиометрические коэффициенты, так как в уравнении реакции должны соблюдаться законы сохранения заряда и массы.

Закон сохранения заряда можно сформулировать следующим образом:

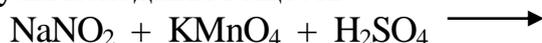
- *В любой окислительно-восстановительной реакции число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.*

Рассмотрим применение этих законов на конкретном примере окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде. При составлении уравнений реакций обычно соблюдают следующую последовательность:

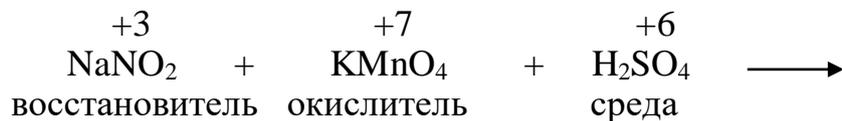
в левой части уравнения – в исходных веществах – записывают сначала символы восстановителя, затем окислителя и среды;

в правой части уравнения – в образовавшихся веществах – первоначальный продукт окисления, затем продукт восстановления и затем другие вещества.

1. Запишем формулы исходных веществ:

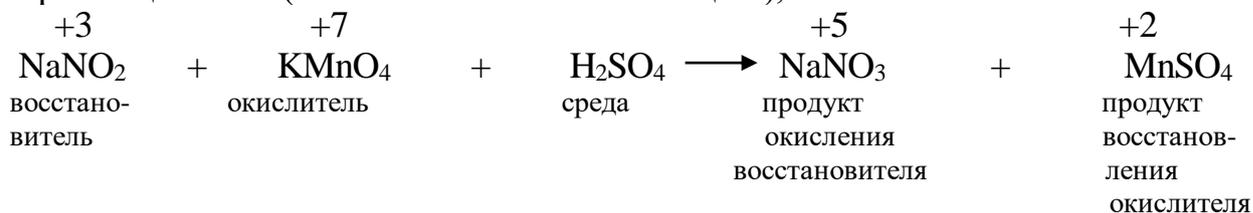


2. Определяем степени окисления элементов и находим окислитель и восстановитель:

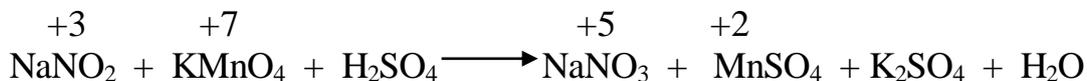


3. Устанавливаем, сколько электронов отдаёт восстановитель, сколько электронов принимает окислитель и в какие продукты он превращается в данных условиях. Решить этот вопрос можно только зная свойства исходных веществ.

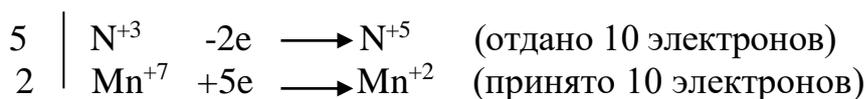
В данном примере вероятнее всего азот в степени окисления +3 в ионе  $\text{NO}_2^-$  проявляя восстановительные свойства, отдаст два электрона. Ион  $\text{NO}_2^-$  превратился в ион  $\text{NO}_3^-$ , в результате степень окисления азота повысится до +5. Марганец в степени окисления +7 (высшая для него, так как Mn находится в VII группе) в ионе  $\text{MnO}_4^-$ , является сильным окислителем и в кислой среде восстанавливается до иона  $\text{Mn}^{2+}$ , о чём свидетельствует исчезновение малиновой окраски и образование бесцветного раствора. Если  $\text{Mn}^{+7}$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{+6}$ , появляется зелёная окраска, характерная для иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а если он восстанавливается до  $\text{Mn}^{+4}$ , то появится осадок чёрного цвета  $\text{MnO}_2$ . Поскольку раствор обесцветился (ион  $\text{Mn}^{2+}$  имеет телесный цвет), можно записать :



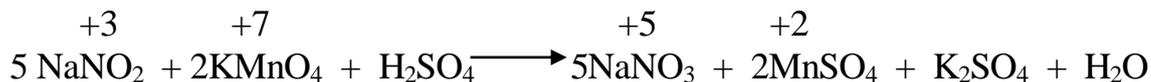
В кислой среде все ионы металлов образуют соответствующие соли (в данном случае сульфаты), а ионы водорода - воду. Таким образом:



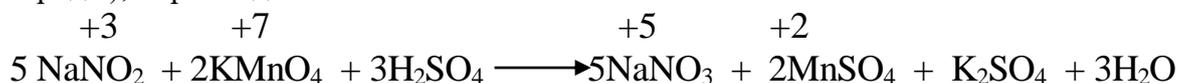
4. Чтобы число отданных электронов стало равным числу принятых, нужно подобрать для каждого процесса коэффициенты:



5. Ставим коэффициенты при окислителе и восстановителе и продуктах их превращения:



6. Расставляем коэффициенты для атомов остальных элементов, на основании закона сохранения массы: число одноимённых ионов в правой и левой частях уравнения должно быть одинаково. Нужно учесть также число молекул серной кислоты (вещества среды), израсходованное на связывание ионов металлов:



7. Проверяем правильность подбора коэффициентов подсчётом числа атомов кислорода в обеих частях уравнения:

$$10+8+12=15+8+4+3$$
$$30=30$$

8. Теперь стрелку между частями уравнения, указывающую только на правление процесса, можно заменить знаком равенства, указывающим на то, что закон сохранения выполнен.

### ***Метод полуреакции (ионно-электронного баланса)***

Для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе при участии ионов, используют вариант метода электронного баланса, заключающийся в составлении электронно-ионного баланса.

Ключевая задача этого метода - составление уравнений полуреакций. При этом каждая окислительно-восстановительная реакция представляется как алгебраическая сумма двух полуреакций: полуреакции восстановления окислителя и полуреакции окисления восстановителя. Составляя уравнения полуреакций, используют те же правила, что и при составлении обычных ионных уравнений реакции в растворах: для неэлектролитов и слабых электролитов записывают формулы их молекул, а для сильных электролитов – формулы только тех ионов, в состав которых входят атомы элементов, изменяющих в результате реакции степени окисления. От обычных ионных уравнений уравнения полуреакции отличаются наличием в них символов электронов. В уравнениях реакций учитывают возможное участие молекул воды и содержащихся в растворе в зависимости от среды ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

в кислой среде –  $H_2O$  и ионы  $H^+$

в щелочной среде -  $H_2O$  и ионы  $OH^-$

в нейтральной среде –  $H_2O$

Преимущества метода полуреакций, обычно применяемому к реакциям в водных растворах.

а). Используют конкретно существующие ионы в растворе.

б). Позволяет избежать формального представления о степени окисления

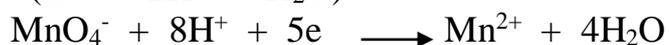
в). Позволяет составить сокращённое ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

г). Позволяет выявить влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции.

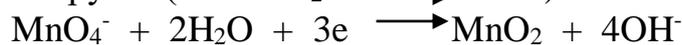
Составляя электронно-ионные уравнения отдельно для процесса окисления и для процесса восстановления, нужно иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходит по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Если продукт реакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$  то в кислой среде освобождающийся кислород связывается с ионами  $H^+$ , в результате чего образуется столько молекул воды, сколько не хватает атомов кислорода.



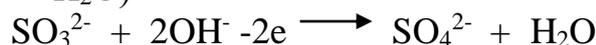
В нейтральной и щелочной средах освобождающийся кислород взаимодействует с водой, образуя соответственно удвоенное число гидроксильных групп. ( $O^{-2} + H_2O \longrightarrow 2OH^-$ )



Восстановитель присоединяет кислород в кислой среде из молекул воды



В щелочной среде восстановитель присоединяет кислород за счет ионов  $OH^-$  ( $2OH^- \longrightarrow O^{-2} + H_2O$ )



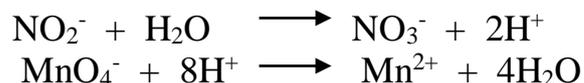
Рассмотрим для примера реакцию окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде:



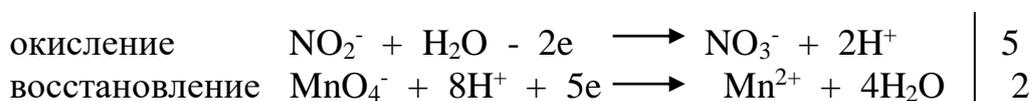
схему реакции записывают в ионной форме:



Составляют уравнения для процессов окисления и восстановления и уравнивают их по числу атомов, имея в виду, что реакция протекает в кислой среде;



Затем уравнивают левую и правую части уравнения по числу зарядов ( $e^-$ ):



Суммируют реакции окисления и восстановления и умножают на соответствующие множители:



Приводят подобные члены и получают уравнение реакции в ионной форме:

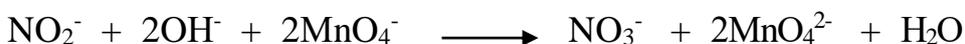
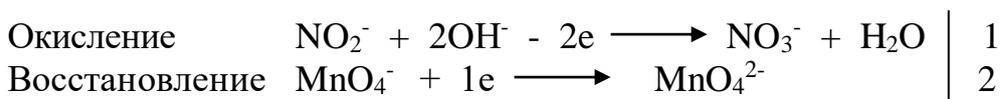


Расставляют соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении:

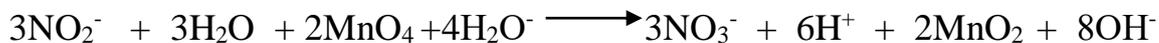
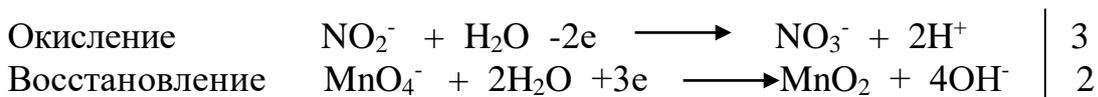
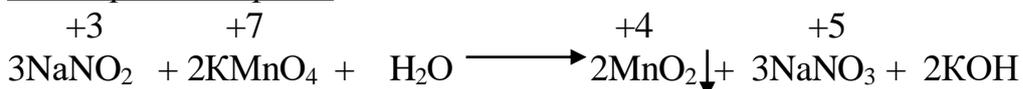


Аналогичная методика составления уравнений по электронно-ионному балансу применяется и для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в щелочной и нейтральных средах.

В щелочной среде:



В нейтральной среде:



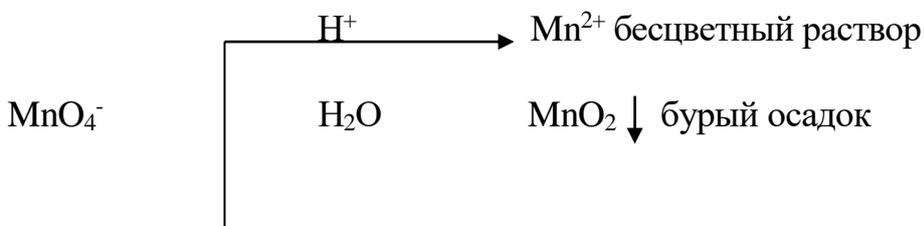
После приведения подобных членов получают:

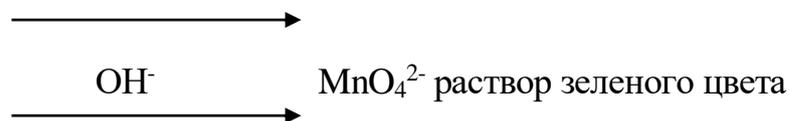


### ***Влияние pH на окислительно-восстановительные свойства сложных соединений***

Для примера рассмотрим реакцию восстановления  $\text{KMnO}_4$  в различных средах. Для создания кислой среды применяют обычно разбавленную серную кислоту, поскольку  $\text{HCl}$  способна окисляться, а  $\text{HNO}_3$  сильный окислитель. Для создания щелочной среды применяют  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ .

Перманганат калия сильный – окислитель. Посмотрим как от среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Наибольшую окислительную активность ионы  $\text{MnO}_4^-$  проявляют в сильно-кислой среде, восстанавливаясь до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , несколько меньшую – в нейтральной, а также слабокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до  $\text{MnO}_2$  и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ .



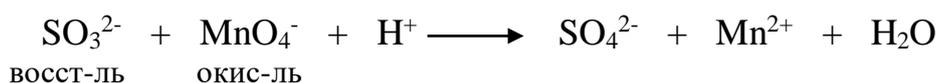


Кислая среда.

Запишем схему реакции:

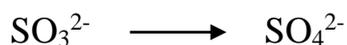


и в ионном виде:

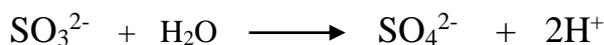


Определим окислитель и восстановитель, составим уравнение для процессов окисления и восстановления и уравнием их по числу атомов, имея в виду, что реакция протекает в кислой среде:

Восстановителем является ион  $\text{SO}_3^{2-}$ , который окисляется до иона  $\text{SO}_4^{2-}$



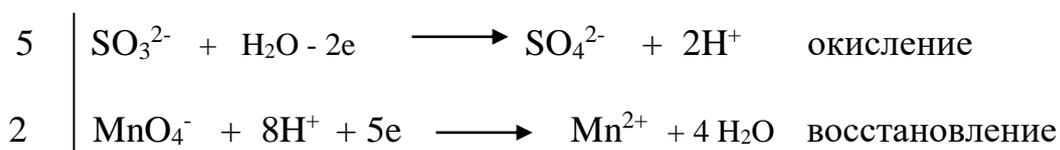
Получающийся при реакции ион  $\text{SO}_4^{2-}$  содержит больше кислорода, чем ион  $\text{SO}_3^{2-}$ , поэтому недостающее количество кислорода пополняется за счет молекул воды; при этом освобождаются два иона водорода:



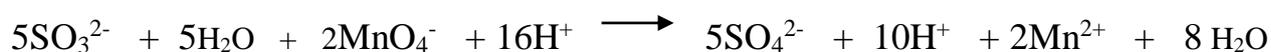
Окислителем в этой реакции является ион  $\text{MnO}_4^-$ , который в кислой среде восстанавливается до иона  $\text{Mn}^{2+}$ , а освобождающийся кислород, входящий в состав иона  $\text{MnO}_4^-$ , вместе с ионами водорода образует воду:



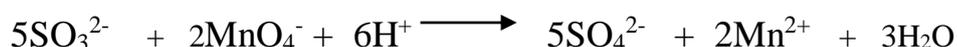
Уравниваем левую и правую части уравнения по числу зарядов:



Суммируем реакции окисления и восстановления и умножаем их на соответствующие множители, чтобы число электронов отдаваемых восстановителем было равно числу электронов присоединяемых окислителем.



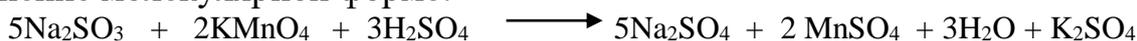
Приводим подобные члены и получаем уравнение реакции в ионной форме:



Расставляем соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении. Для получения молекулярной формы уравнения под формулой каждого иона записываем формулы иона противоположного знака (противоиона, указывая стехиометрическим коэффициентом число противоионов, необходимое для полной нейтрализации заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении).



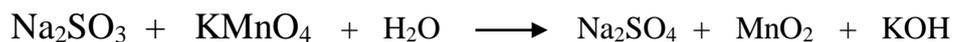
Объединяя формулы ионов в формулы солей или молекул, получаем уравнение молекулярной форме:



Аналогичная методика составления уравнений по ионно-электронному балансу применяется и для ОВР, протекающих в нейтральной и щелочной средах.

### Нейтральная или слабощелочная среда.

Схема реакции:



и в ионном виде:

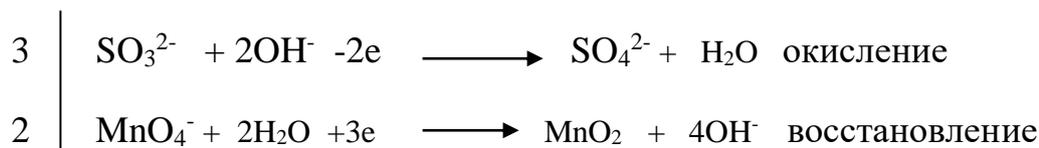


Окислительно-восстановительные свойства  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  остаются теми же, что и в кислой среде, а окислительно-восстановительные свойства перманганата калия в нейтральной среде становятся слабее, он восстанавливается только до  $\text{Mn}^{+4}$ .

Составим уравнения для процессов окисления и восстановления и уравнием их по числу атомов, имея в виду, что реакция протекает в нейтральной или слабощелочной среде:



Уравниваем левую и правую часть уравнения по числу зарядов:



Суммируем реакции окисления и восстановления и умножаем их на соответствующие множители чтобы число электронов отдаваемых восстановителем было равно числу электронов присоединяемых окислителем.



После приведения подобных членов получаем уравнение в ионном виде:

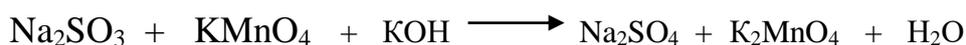


Расставляем соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении:

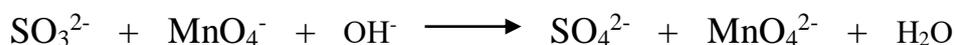


### Щелочная среда

Схема реакции:



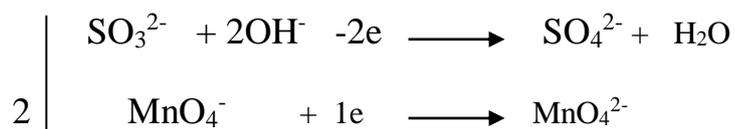
и в ионном виде:



В молекуле  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ион  $\text{SO}_3^{2-}$  является восстановителем, как в кислой и нейтральной средах он переходит в ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . В молекуле  $\text{KMnO}_4$  ион  $\text{MnO}_4^-$  является окислителем, но в сильнощелочной среде он еще более слабый окислитель чем в нейтральной или слабощелочной средах и восстанавливается лишь до  $\text{Mn}^{+6}$ .



Уравниваем левую и правую части уравнения по числу зарядов:



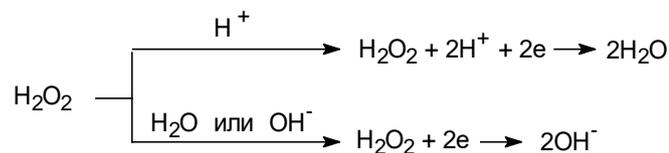
Суммируем реакции окисления и восстановления и умножаем их на соответствующие множители чтобы число электронов отдаваемых восстановителем было равно числу электронов присоединяемых окислителем.



Расставляем соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении:

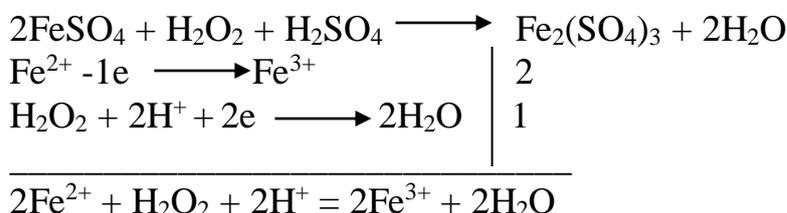


Пероксид водорода в зависимости от среды восстанавливается согласно схеме:



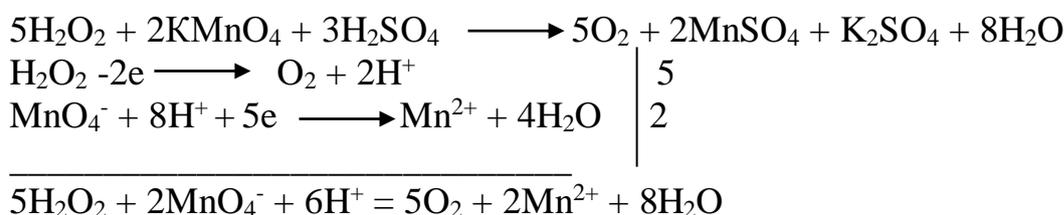
Здесь  $\text{H}_2\text{O}_2$  выступает как окислитель.

Например:



Однако, встречаясь с очень сильным окислителем, таким, как  $\text{KMnO}_4$ , пероксид водорода выступает как восстановитель.

Например:



### Эквиваленты окислителя и восстановителя

Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов или кратных им величин.

Эквивалентом восстановителя называют такое количество восстановителя, которое отдает 1 моль электронов в данной ОВР.

Эквивалентом окислителя называют такое количество окислителя, которое присоединяет 1 моль электронов в данной ОВР.

Эквивалент восстановителя равен его молярной массе, деленной на число отданных электронов. Эквивалент окислителя равен молярной массе, деленной на число электронов приобретенных одной молекулой.

Таким образом:  $\mathcal{E} = M/n$ , где  $\mathcal{E}$ -эквивалент,  $M$ -молярная масса восстановителя или окислителя,  $n$ -число электронов, отданных или приобретенных атомами (ионами) каждой молекулы восстановителя или окислителя. Значения окислительно-восстановительных эквивалентов неодинаковы в различных средах.

В приведенной реакции: ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4$ )

Кислая среда:  $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,0616 / 2 = 63,0308$  г/моль;  
восстановитель

$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 158,0339/5 = 31,6068$  г / моль;  
окислитель

Щелочная среда:  $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 158,0339/1 = 158,0339$  г / моль;

Нейтральная среда:  $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 158,0339/3 = 52,6780 \text{ г / моль}$

Следует отличать окислительно-восстановительные эквиваленты веществ от их эквивалентов в реакциях обмена (несопровождающихся переходом электронов).

## Литература:

1. Н.Л. Глинка. Общая химия. Москва: «Химия», 1983.
2. А.А. Кудрявцев. Составление химических уравнений. Москва: «Высшая школа», 1991.
3. Я.А. Угай. Общая химия. Москва: «Высшая школа», 1984.
4. Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин. Неорганическая химия. Москва: «Высшая школа», 1990.
5. И.А. Зубович. Неорганическая химия. Москва: «Высшая школа», 1989.
6. М.Х. Карапетьянц, С.Н. Дракин. Общая и неорганическая химия. Москва: «Химия», 1992.