

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Авторы-составители  
Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В.

Характеристика окислительно-восстановительных  
свойств химических соединений

Саратов  
2016

УДК 54

Авторы –составители: Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В.

**Характеристика окислительно-восстановительных свойств химических соединений:** учебно-методическое пособие. – Саратов. [Электронный ресурс] – 2015.- 46 с.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов 1 курса Института химии, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность» и составлено в соответствии с программой лекционного курса «Общая и неорганическая химия».

Пособие содержит теоретический материал, необходимый для изучения темы «Окислительно-восстановительные реакции» и решение различных задач, основанных на применении полученных знаний. Форма изложения материала: вопрос – ответ. Приведены основные термины и понятия, а также перечень знаний и умений, которыми должны овладеть студенты в результате изучения представленного материала.

Для самоконтроля приведены тестовые задания, отличающиеся от заданий ЕГЭ наличием не одного, а нескольких правильных ответов на поставленные вопросы и направленные на понимание изучаемого материала.

Авторы надеются, что предложенное пособие окажется полезным для студентов при выполнении лабораторных работ по изучаемой дисциплине, подготовке к зачету и экзамену.

Рекомендуют

кафедра общей и неорганической химии

Института химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент

доцент кафедры общей и неорганической химии

к.х.н. Акмаева Т.А.

## Какие реакции называют окислительно-восстановительными?

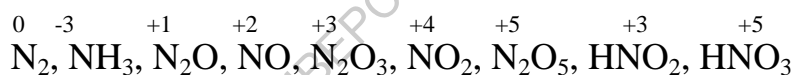
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, которые протекают с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

### Что такое степень окисления элемента?

Степень окисления элемента – условный заряд атома, возникающий за счёт отдачи или присоединения электронов в ионных соединениях или за счёт оттягивания электронных пар к более электроотрицательному атому в соединениях с ковалентной полярной связью.

Понятие «степень окисления» не имеет химического смысла и является формальным, однако им удобно пользоваться при составлении формул соединений, рассмотрении окислительно-восстановительных свойств веществ, при написании уравнений окислительно-восстановительных реакций.

В молекулах сложных веществ некоторые элементы имеют постоянную степень окисления. Для большинства элементов характерны переменные степени окисления, различающиеся как знаком, так и значением в зависимости от состава молекулы:



Для отличия обозначения степени окисления от заряда иона в первом случае знак ставится перед цифрой (например,  $\text{Fe}^{+3}$ ), во втором - после цифры ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Необходимо учитывать, что:

- степень окисления атома (молекулы) в свободном состоянии равна нулю (0);
- алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле сложного соединения равна нулю (0);
- щелочные металлы во всех соединениях имеют степень окисления +1, щелочноземельные металлы +2, алюминий +3, цинк +2;
- степень окисления фтора во всех соединениях равна -1;
- кислород в соединениях проявляет степень окисления равную -2 (кроме пероксидов, например,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; фторида кислорода  $\text{OF}_2$ );
- водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а с металлами -1 ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{CH}_4$ );
- сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав электронейтрального соединения (молекулы), равна нулю;

- сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав многоатомного или комплексного иона, равна заряду этого иона.

### Как можно вычислить степени окисления в молекуле и ионе?

Определение степени окисления элемента в какой-либо молекуле сводится к простой арифметической операции, т.к. сумма степеней окисления атомов всех элементов, входящих в состав молекулы, равна нулю. Алгоритм вычисления неизвестной степени окисления элемента в молекуле сводится к следующему:

- обозначить известные степени окисления элементов;
- устно (письменно) составить уравнение суммы степеней окисления всех элементов, входящих в состав молекулы, учитывая число атомов каждого элемента;
- определить неизвестную степень окисления, решив уравнение.

**Пример 1:** Определите степень окисления марганца в соединении  $\text{KMnO}_4$ .

**Решение:** Запишем формулу соединения. Укажем известные постоянные степени окисления атомов калия и кислорода

$^{+1}\text{K}^{+2}\text{MnO}_4$  Просуммируем степени окисления всех атомов с учетом числа каждого атома, обозначив степень окисления атома марганца через  $x$ :

$+1 + x + 4(-2) = 0$ ;  $x = +8 - 1 = +7$ . Следовательно, степень окисления атома марганца в соединении  $\text{KMnO}_4$  равна  $+7$ .

**Пример 2:** Определите степень окисления азота в ионе  $\text{NO}_3^-$ .

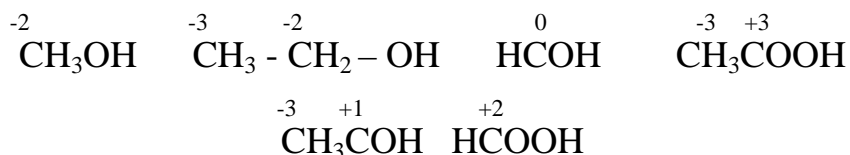
**Решение:** Степень окисления атома в ионе определяется с учетом заряда иона. Запишем формулу иона  $(\text{NO}_3)^-$ . Сумма степеней окисления атома азота и трех атомов кислорода равна  $-1$ :  $x + 3(-2) = -1$ . Из этого уравнения находим степень окисления азота:  $x = -1 + 6 = +5$ .

**Пример 3.** Определите степень окисления атома железа в соединении  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**Решение.** Запишем формулу соединения и укажем степень окисления атома калия ( $\text{K}^+$ ) и цианид-иона ( $\text{CN}$ ). Просуммируем степени окисления всех атомов и ионов, обозначив степень окисления атома железа через  $x$ :  $4(+1) + 6(-1) + x = 0$ . Отсюда, степень окисления атома железа равна  $4 - 6 + x = 0$ ;  $x = 6 - 4 = +2$ .

Имеются особенности в определении степени окисления атомов углерода в органических соединениях: степень окисления атома углерода определяется без учета степени окисления соседнего атома углерода.





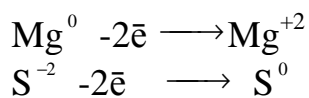
**Взаимосвязь степени окисления элемента с его положением в Периодической системе.**

Высшая степень окисления элемента равна номеру группы, в которой находится элемент. Исключение составляют элементы VIII группы (Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt), благородные газы, кислород и фтор, для которых высшая степень окисления меньше номера группы, а также Cu, Ag, Au, для которых максимальная степень окисления выше номера группы. Минимальная степень окисления металлов равна нулю, неметаллов: (N-8), где N – номер группы, в которой находится элемент. Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в периодической системе. В периодах высшая степень окисления увеличивается. В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно становятся более устойчивыми низшие степени окисления; в побочных подгруппах, наоборот, устойчивы более высокие степени окисления.

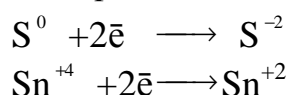
**Как по степени окисления атома элемента предсказать окислительно-восстановительные свойства вещества?**

Окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов: окисления и восстановления. Эти два процесса протекают одновременно: одни атомы, молекулы или ионы окисляются, другие восстанавливаются.

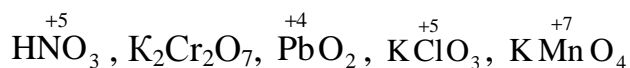
*Окисление – процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, при этом степень окисления элемента повышается:*



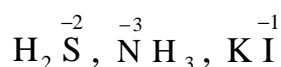
*Восстановление – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, при этом степень окисления элемента понижается:*



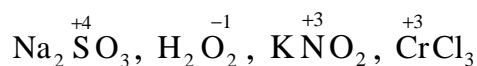
Окислителями являются атомы, молекулы или ионы, которые принимают электроны, восстанавливаются. Соединения, в состав которых входят элементы в **максимальной** степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей:



Восстановителями являются атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны, окисляются. Соединения, содержащие элементы в **минимальных** степенях окисления выступают только в качестве восстановителей, например:



Вещества, содержащие элементы в **промежуточной** степени окисления, способны проявлять окислительно-восстановительную двойственность:



Окислительно-восстановительная двойственность – явление довольно распространенное, однако, практически, элементы в промежуточных степенях окисления чаще всего обладают достаточно сильными свойствами только в одном направлении. Так, хлор, иод и пероксид водорода являются в основном окислителями, а восстановительные свойства характерны в меньшей степени. Сульфит-ионы ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) и соединения олова (II) ( $\text{Sn}^{2+}$ ) используют в основном в качестве восстановителей. К соединениям, окислительные и восстановительные свойства которых проявляются практически в равной степени, относятся азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  и ее соли.

<b>Окислители</b>	- Свободные неметаллы, которые в ходе реакции превращаются в одноатомные анионы
	- Кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет максимальную или близкую к максимальной степень окисления (например, $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{FeO}_4^{2-}$ )
	- Одноатомные катионы, в которых элементы проявляют высшую степень окисления (например, $\text{Ce}^{+4}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{H}^+$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ag}^+$ )
<b>Окислители и восстановители</b>	Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления: $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{KNO}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{I}_2$ , $\text{S}$
<b>Восстановители</b>	Металлы в свободном состоянии, многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет минимальную или близкую к минимальной степень окисления ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ )

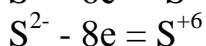
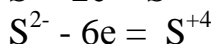
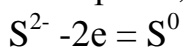
- Одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления ( $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ )
--

**Взаимосвязь между величиной степени окисления атома и его электронной конфигурацией и окислительно-восстановительными свойствами.**

Рассмотрим атом серы, который может в соединениях проявлять различные степени окисления:  $\text{S}^0$ ;  $\text{S}^{-2}$ ;  $\text{S}^{+4}$ ;  $\text{S}^{+6}$ .

${}_{16}\text{S}^0$  - электронная конфигурация атома:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , на валентном внешнем энергетическом уровне имеется 2 неспаренных электрона, поэтому атом серы может проявлять способность присоединять электроны (свойства *окислителя*):  $\text{S}^0 + 2e = \text{S}^{2-}$ . Одновременно  $\text{S}^0$  может отдавать 4 электрона с 3p-подуровня, проявляя *восстановительные* свойства, образуя  $\text{S}^{+4}$  и одновременно бе с 3s- и 3p-подуровней, образуя частицу  $\text{S}^{+6}$ . Следовательно,  $\text{S}^0$  проявляет в химических реакциях *окислительно-восстановительную двойственность*.

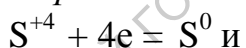
Частица  $\text{S}^{2-}$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , устойчивый энергетический уровень (8e), может только *отдавать* электроны, проявляя *восстановительные* свойства:



Атом серы  $\text{S}^{+4}$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$ , на внешнем уровне 2 спаренных электрона, которые расположены на 3s-подуровне, 3p-подуровень является вакантным. Следовательно,  $\text{S}^{+4}$  может проявлять способность *отдавать* электроны:

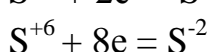
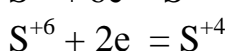
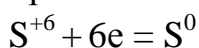


и *присоединять* электроны:



$\text{S}^{+4} + 6e = \text{S}^{2-}$ , т.е. проявляет *окислительно-восстановительную двойственность*.

Частица  $\text{S}^{+6}$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ , внешний валентный уровень является вакантным и такой атом способен только принимать электроны:



т.е.  $\text{S}^{+6}$  проявляет только свойства *окислителя*.

Таким образом, общая закономерность: **вещество, в которых элемент проявляет минимальную степень окисления может только отдавать электроны, проявляя восстановительные свойства; в промежуточной степени окисления - проявляет в химических реакциях окислительно-восстановительную двойственность; в максимальной степени окисления - проявляет свойства окислителя.** Т.е. чем выше степень окисления, тем сильнее выражены окислительные свойства.

Однако эта закономерность не всегда соблюдается. Например, азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  более сильный окислитель, чем азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , т.к. атом азота в азотистой кислоте более доступен для атаки восстановителем ( $\text{NO}_2^-$  имеет угловое строение), чем в азотной кислоте ( $\text{NO}_3^-$  - имеет строение плоского треугольника с атомами кислорода в вершинах и атомом азота в центре):



Окислительная способность в ряду  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$  падает, т.к. увеличивается устойчивость этих соединений (увеличение числа электронов, принимающих участие в образовании связей  $\text{Cl} - \text{O}$  и повышение кратности связи) и уменьшается открытость атома хлора для атаки восстановителем.  $\text{ClO}^-$  - линейное строение;  $\text{ClO}_2^-$  - угловое строение;  $\text{ClO}_3^-$  - тригональная пирамида;  $\text{ClO}_4^-$  - тетраэдр. Это подтверждается величинами стандартных потенциалов:

	$\text{HClO}$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
$E^0(\text{HClO}_x/\text{Cl}_2)$ , В	1,63	1,63	1,47	1,39

**Как количественно охарактеризовать силу окислителя и восстановителя?**

Сила окислителя и восстановителя количественно характеризуется величиной окислительно-восстановительного потенциала  $E^0$ . Их стандартные величины, измеренные при  $25^\circ\text{C}$  в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов, равными 1 моль/л, приводятся как справочные данные. Абсолютные значения  $E^0$  практически определить невозможно, поэтому пользуются относительными величинами. Потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к водородному электроду, называется *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом* ( $E^0$ ).

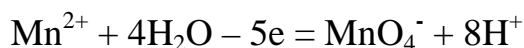
Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала, тем сильнее данное вещество как окислитель. И наоборот, чем ниже – тем сильнее восстановитель. Самый активный окислитель фтор,  $E^0_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = +2,87$  В, самый активный восстановитель  $\text{Li}$ ,  $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,03$  В. При этом величина  $E^0$  записывается только для процесса восстановления (например,  $\text{Li}^+ + 1e = \text{Li}$ ).



Такая форма записи называется полуреакция. От обычных ионных уравнений отличается наличием символов электронов. Полуреакции процессов восстановления приведены в справочниках: в левой части уравнения – окисленная форма, а в правой – восстановленная. Например, запись:



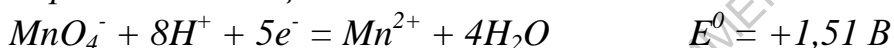
соответствует восстановлению перманганата калия в кислой среде; а полуреакция:



соответствует окислению катиона  $\text{Mn}^{2+}$ .

**Пример 4.** Определите, какая из перечисленных ниже частиц является наиболее сильным окислителем:  $\text{MnO}_4^-$  (кислая среда),  $\text{I}_2$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Решение.** Наиболее сильным окислителем должна быть та частица, которая легче всего восстанавливается, т.е. имеет большее значение стандартного потенциала:



Поскольку для восстановления перманганат-иона характерен наибольший положительный потенциал, из трех частиц наиболее сильным окислителем является  $\text{MnO}_4^-$ .

Такой подход к выбору окислителя или восстановителя широко используется при изучении различных окислительно-восстановительных процессов. **При этом необходимо помнить, что значения стандартных потенциалов используют только для реакций, протекающих в растворах.**

Свободные металлы проявляют восстановительные свойства и если расположить все металлы в порядке возрастания числовых значений  $E^0$ , то образуется ряд стандартных потенциалов металлов, который называют также рядом напряжений металлов (или рядом активности металлов).

### РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ

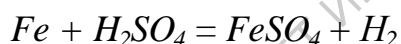
Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	2 H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.

*Металлы от лития до алюминия, значения  $E^0$  которых изменяются от -3,04 до -1,66 В, растворяются в воде с выделением  $H_2$ . Все металлы с отрицательными значениями стандартных потенциалов (стоящие в ряду напряжений до водорода) растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода (исключение азотная кислота). Каждый более активный металл (обладающий меньшим значением  $E^0$ ) способен восстанавливать катион любого другого менее активного металла (с большим значением  $E^0$ ), если эта реакция не тормозится поверхностными оксидными пленками.*

**Пример 5.** Какие вещества образуются при взаимодействии железа с разбавленной серной кислотой? Напишите уравнение реакции.

**Решение.** В ряду напряжений металлов железо находится до водорода и имеет  $E^0 (Fe^{2+}/Fe) = -0,44 В$ , а  $E^0(2H^+/H_2) = 0,0 В$ . ЭДС =  $0 - (-0,44) = +0,44 В$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях и характеризуется уравнением реакции:



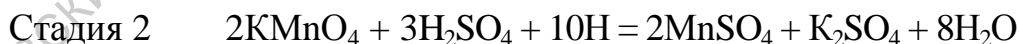
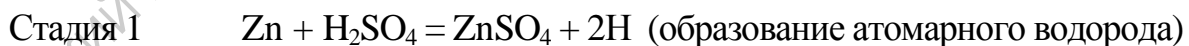
Образования катионов трехвалентного железа  $Fe^{3+}$  не происходит, т.к. среда раствора восстановительная за счет образования атомарного водорода, который является сильным восстановителем.

**Как можно экспериментально доказать, что атомарный водород, образующийся в начальный момент, является более сильным восстановителем, чем молекулярный?**

Для этого необходимо провести следующий эксперимент:

В 2 пробирки налейте раствор перманганата калия, добавьте раствор серной кислоты для создания среды. Затем в первую пробирку поместите гранулы цинка, а во вторую – пропускайте ток водорода из аппарата Киппа.

В первой пробирке процесс взаимодействия можно рассмотреть ступенчато:

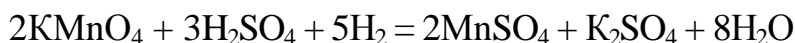


Суммарное уравнение реакции:



Признаком данной реакции является практически мгновенное обесцвечивание раствора перманганата калия.

Во второй пробирке:



Обесцвечивания раствора перманганата калия не происходит в течение длительного времени.

## Как составить уравнение окислительно-восстановительной реакции?

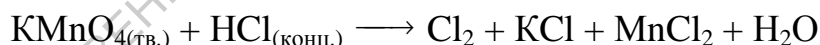
Электронные уравнения отражают процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. В электронном уравнении на основании изменения степени окисления элемента необходимо указать количество участвующих в процессе электронов и направление их перехода. При этом необходимо учитывать:

- отдача электронов приводит к повышению степени окисления элемента;
- отдача электронов нейтральным атомом приводит к возникновению положительной степени окисления;
- присоединение электронов приводит к понижению степени окисления элемента;
- присоединение электронов нейтральным атомом приводит к возникновению отрицательной степени окисления.

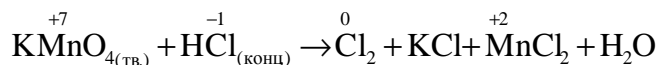
Рассмотрим порядок составления уравнения окислительно-восстановительной реакции с помощью широко применяемого *метода электронного баланса*.

Основное правило метода электронного баланса: **число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем**. Рассмотрим алгоритм составления окислительно-восстановительных реакций:

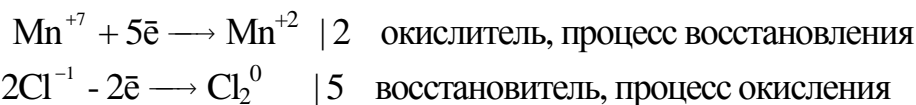
1. Составим схему реакции – запишем формулы исходных веществ и продуктов реакции:



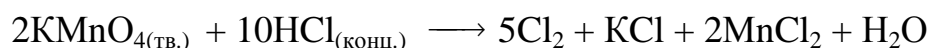
2. Определим степени окисления элементов, изменившиеся в процессе реакции:



3. Составим электронные уравнения, отражающие процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. На основании правила электронного баланса вводим дополнительные множители для восстановителя и окислителя. Эти множители подбираются по правилу нахождения *наименьшего общего кратного* (НОК):



4. Найденные коэффициенты расставляем в левой и правой части уравнения реакции перед соответствующими веществами (восстановителем и окислителем):



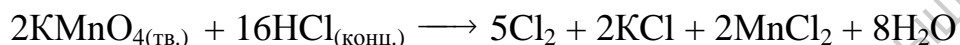
Данная запись означает, что 10 формульных единиц HCl проявляет свойства восстановителя. Однако, HCl является веществом, создающим среду раствора, и принимает участие в реакции ионного обмена.

5. Уравняем по металлу, не изменившему степень окисления.

6. Уравняем по неметаллу кислотного остатка.

7. Уравняем по водороду.

8. Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения и запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции с учетом коэффициентов:



Рассмотрим несколько примеров составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

**Пример 6.** Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата железа (II) с перманганатом калия в кислой среде и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Решение.

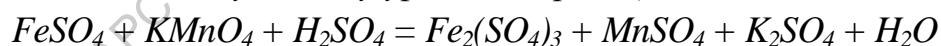
1) Запишем формулы исходных реагентов:



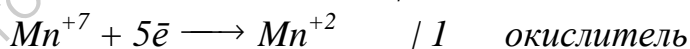
2) Железо в степени окисления +2 проявляет только восстановительные свойства, следовательно, продукт реакции –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с учетом того, что среда обусловлена присутствием серной кислоты.

3) Марганец в степени окисления +7 проявляет свойства окислителя, продукт реакции –  $\text{MnSO}_4$ , так как среда раствора обусловлена присутствием серной кислоты.

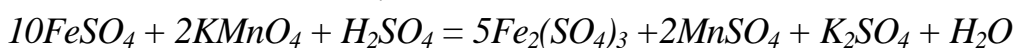
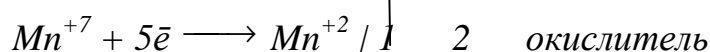
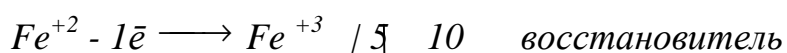
4) Записываем полную схему уравнения реакции:



5) Составляем уравнение электронного баланса:

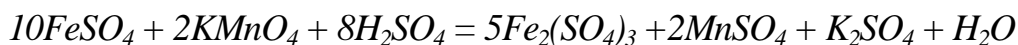


6) С учетом уравнения электронного баланса, необходимо расставить коэффициенты в уравнение реакции. Однако, продуктом реакции является вещество  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащее 2 атома железа, поэтому необходимо коэффициенты в уравнении электронного баланса удвоить, как для окислителя, так и для восстановителя:

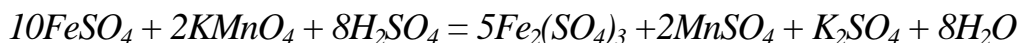


7) Общее число сульфат-ионов в правой части уравнения составляет  $5 \cdot 3 + 2 + 1 = 18$ , в левой части уравнения, с учетом коэффициента перед

восстановителем (10), тогда необходимо перед формулой  $H_2SO_4$  ввести коэффициент 8:



8) Сравнивая число атомов водорода в левой и правой частях уравнения, вводим коэффициент 8 перед формулой воды:



9) Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

Признаком химической реакции является обесцвечивание фиолетово-малиновой окраски перманганата калия и появление бурой окраски раствора (при большой концентрации), характерной для растворов соединений железа (III). Присутствие в растворе ионов железа (III) можно обнаружить с помощью качественной реакции.

**Пример 7.** Напишите уравнение реакции обжига сульфида железа (II) и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Решение.

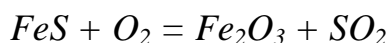
1) Записываем формулы исходных реагентов:



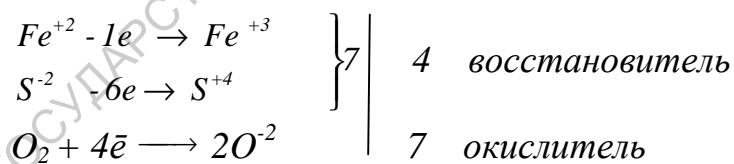
2) Железо в степени окисления +2 проявляет только восстановительные свойства, следовательно, продукт реакции –  $Fe_2O_3$ ;

3) Сера в степени окисления -2 проявляет свойства восстановителя, продукт реакции –  $SO_2$ , а кислород в свободном виде – свойства окислителя.

4) Записываем полную схему уравнения реакции:



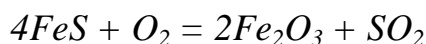
5) Составляем уравнение электронного баланса:



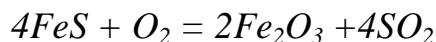
В реакции принимают участия 2 восстановителя, поэтому общее число отданных электронов равно 7.

б) С учетом уравнения электронного баланса, необходимо расставить коэффициенты в уравнение реакции.

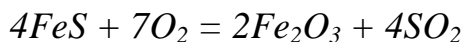
Однако, продуктом реакции является вещество  $Fe_2O_3$ , содержащее 2 атома железа, поэтому коэффициент перед  $FeS$  равен 4, а перед  $Fe_2O_3$  – 2:



Число атомов серы в исходном веществе и продукте реакции должно быть одинаково, поэтому в правой части уравнения коэффициент 4 вводим перед формулой  $SO_2$ :

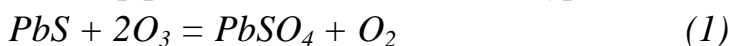


7) В соответствии с уравнением электронного баланса коэффициент перед окислителем равен 7:



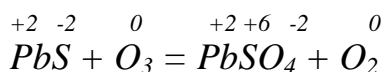
8) Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

Зачастую уравнения окислительно-восстановительных реакций пытаются записать без использования описанных выше правил. Например, учитывая число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения, вводят коэффициент 2 в левой части уравнения:



Проверим правильность написания данного процесса с помощью метода электронного баланса:

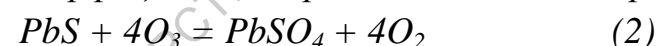
1) Запишем схему данной реакции:



2) Составим уравнение электронного баланса:



3) В соответствии с уравнением электронного баланса вводим коэффициент 4 перед окислителем и продуктом восстановления:



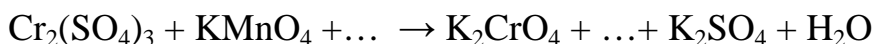
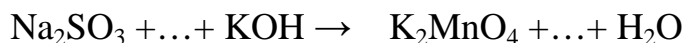
4) Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

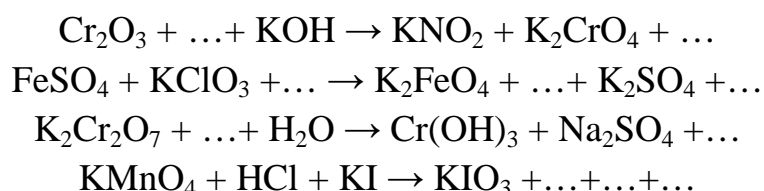
5) Сравним запись уравнений реакций, составленных с применением метода электронного баланса (2) и без применения этого правила (1).

Уравнение (1) составлено **неверно!**

Химическим признаком данной реакции является исчезновение черной окраски сульфида свинца  $PbS$  и образование сульфата свинца  $PbSO_4$  белого цвета.

Наибольшие затруднения у студентов возникают, когда приводится схема реакции и только частично указаны реагирующие вещества:

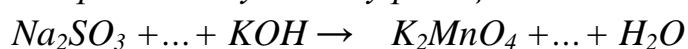




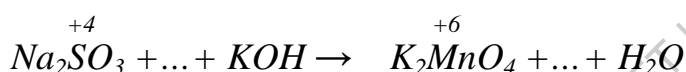
Именно при решении задач такого типа проявляется способность использовать полученные знания. Здесь необходимо помнить о влиянии среды на протекание окислительно-восстановительных процессов. Например, помнить, что хроматы ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), манганаты ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) и ферраты ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) образуются в щелочной среде под воздействием сильных окислителей на соединения переходных металлов в более низкой степени окисления.

Рассмотрим методический подход к решению таких задач:

- запишем предлагаемую схему реакции:

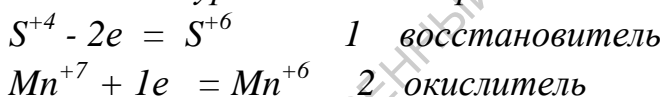


- расставим степени окисления атомов и определим, какие атомы могут изменять степени окисления в ходе реакции:

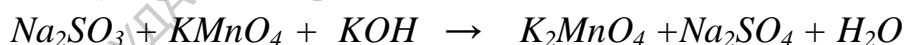


$S^{+4}$  – проявляет промежуточную степень окисления с преобладанием восстановительных свойств;  $Mn^{+6}$  является продуктом реакции, которая протекает в щелочной среде, следовательно исходным веществом является перманганат калия.

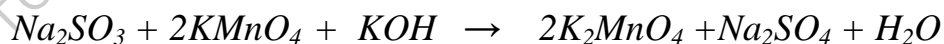
- составим уравнение электронного баланса:



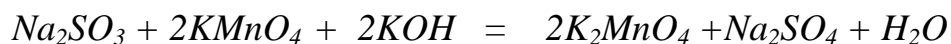
- запишем в левую и правую часть схемы формулы окислителя и продукта окисления сульфита натрия:



- расставим коэффициенты с учетом уравнения электронного баланса:



- проверим число атомов калия в левой и правой части схемы реакции и введем коэффициент 2 перед KOH и получим уравнение реакции:



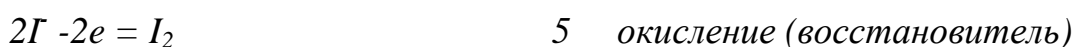
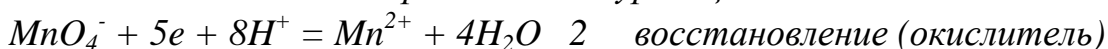
**Как записать уравнение окислительно-восстановительного процесса, используя справочные стандартные полуреакции?**

**Пример 8.** Запишите уравнение процесса окисления иодида калия перманганатом калия в кислой среде, создаваемой серной кислотой, используя таблично-справочные полуреакции.

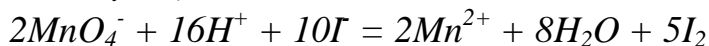
**Решение.** Определим окислитель и восстановитель данного процесса. Иодид - ион может проявлять только восстановительные свойства

(минимальная степень окисления). Перманганат калия проявляет сильные окислительные свойства в кислой среде. Серная кислота создает среду.

Выписываем таблично-сравочные полуреакции:

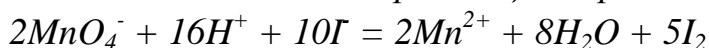


Просуммируем оба уравнения, умножив все члены уравнения на соответствующие множители:



Получили сокращенное ионное уравнение окисления иодид-ионов перманганатом калия в кислой среде.

Для написания молекулярного уравнения реакции введем ионы противоположного знака с учетом стехиометрических коэффициентов необходимых для полной нейтрализации заряда иона:



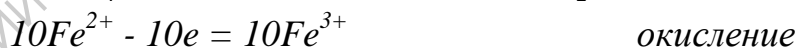
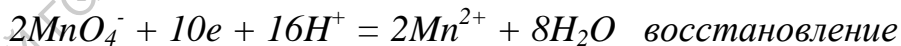
Объединяя формулы ионов в молекулы, получим уравнение реакции в молекулярной форме:



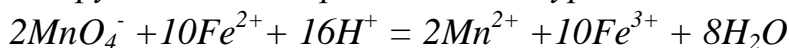
**Пример 9.** Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции по соответствующим электронно-ионным схемам:



**Решение.** Прежде чем приступить к написанию уравнения реакции, укажем окислитель и восстановитель. Из приведенных полуреакций видно, что  $\text{Fe}^{2+}$  восстановитель (минимальная положительная степень окисления атома, характерны восстановительные свойства), а ион  $\text{MnO}_4^-$  - окислитель (атом марганца имеет максимальную степень окисления, равную номеру группы, проявляет только окислительные свойства). Запишем полуреакции одну под другой:



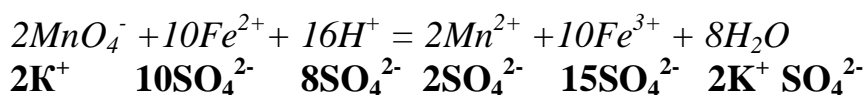
Просуммируем оба электронно-ионных уравнения:



и получим сокращенное ионное уравнение реакции окисления ионов железа (II) перманганат-ионом в кислой среде.

Для получения молекулярной формы уравнения под формулой каждого иона записываем формулу иона противоположного знака с учетом стехиометрического коэффициента, необходимых, для полной нейтрализации заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении:





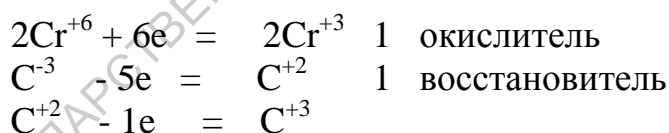
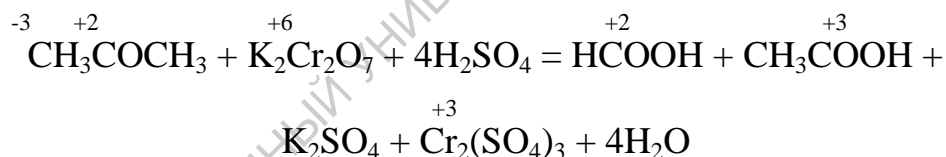
Объединяя формулы ионов в формулы солей (молекул), составим уравнение реакции в молекулярном виде:



Подход в составлении окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ остается таким же, как в неорганической химии: в результате окислительно-восстановительной реакции образуются такие продукты, которые соответствуют свойствам органических веществ, содержащих атом углерода в определенной степени окисления и среде раствора (кислой, щелочной или нейтральной), в которой протекает изучаемая реакция.

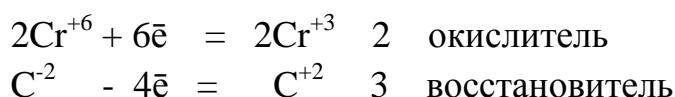
Приведем примеры некоторых окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений.

В кислой среде кетоны окисляются с разрывом углеродного скелета с образованием двух карбоновых кислот; дихромат калия в кислой среде восстанавливается до хрома (+3) с образованием соли той кислоты, которая создает среду.

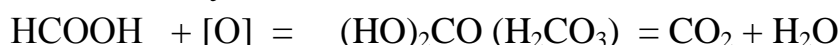


Признаком данной химической реакции является изменение оранжевой окраски дихромата калия на зеленую в результате образования в растворе ионов хрома (III).

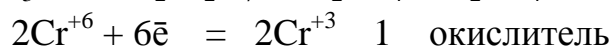
В кислой среде метанол окисляется до метановой (муравьиной кислоты):

$$3\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{HCOOH} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$$


Метановая кислота, в отличие от других карбоновых кислот окисляется до углекислого газа и воды (угольной кислоты).

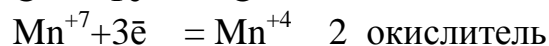
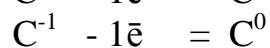
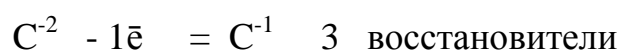
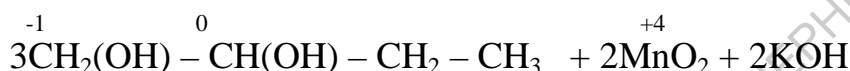


Поэтому суммарное уравнение запишется следующим образом:



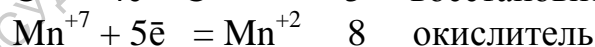
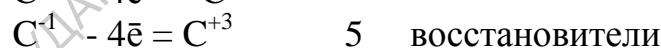
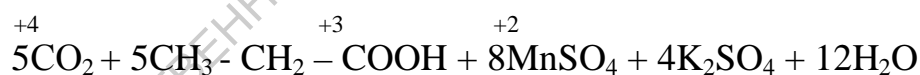
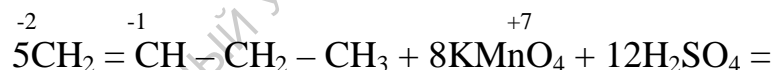
Химическим признаком данной реакции является изменение оранжевой окраски исходного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на зеленую, характерную для соединений хрома (III) и выделение углекислого газа.

В *нейтральной* среде алкены окисляются раствором перманганата калия до двухатомных спиртов:



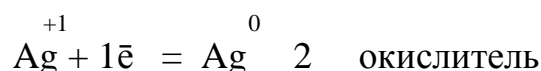
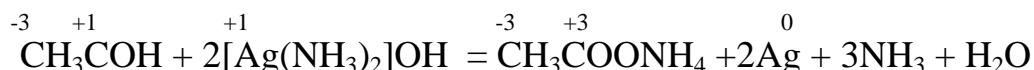
Признаком химической реакции является изменение фиолетово-малиновой окраски перманганата калия на бурую за счет образования диоксида марганца.

В *кислой среде* (жесткие условия) алкены окисляются до карбоновых кислот с разрывом углеродной цепи:



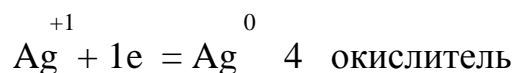
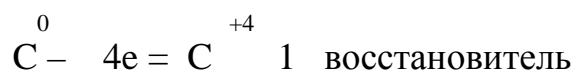
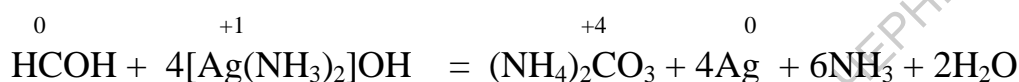
Признаком данной химической реакции является изменение фиолетово-малиновой окраски раствора перманганата калия на бесцветную за счет образования ионов марганца (II).

Широко известную реакцию «серебряного зеркала» можно записать следующим образом:



Как известно, альдегиды окисляются до карбоновых кислот, и многие, как и в схеме реакции, записывают продуктом реакции карбоновую кислоту, не учитывая, что среда реакции основная за счет аммиака ( $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ) и образовавшаяся карбоновая кислота нейтрализуется аммиаком с образованием аммонийной соли карбоновой кислоты.

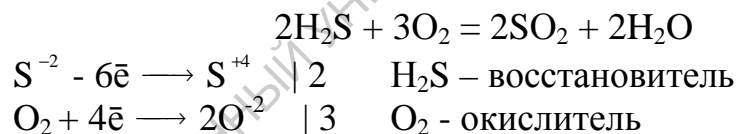
Метановый альдегид (формальдегид) в реакции «серебряного зеркала» окисляется до углекислого газа, т.к. метановая кислота содержит альдегидную группу и мгновенно окисляется до углекислого газа, который взаимодействует с водным раствором аммиака с образованием карбоната аммония:



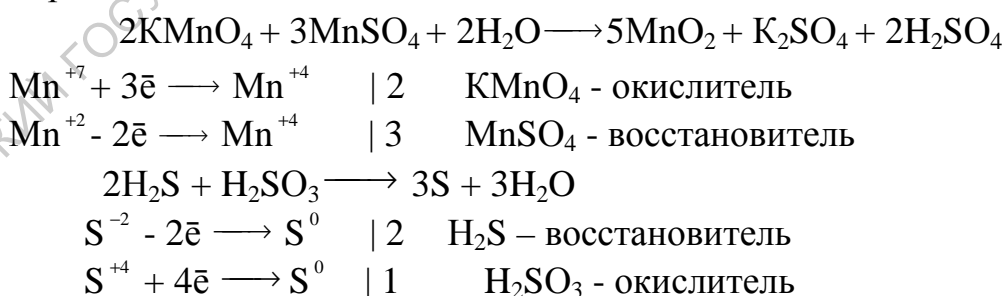
### Классификация окислительно-восстановительных реакций.

Различают несколько типов окислительно-восстановительных реакций.

*Межмолекулярные* – окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах:

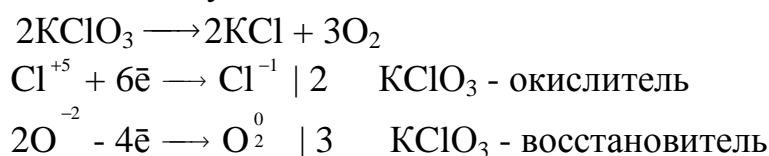


Здесь можно особо выделить реакции *компропорционирования* (*синпропорционирования, конмутации*), в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, но входящие в состав разных соединений:

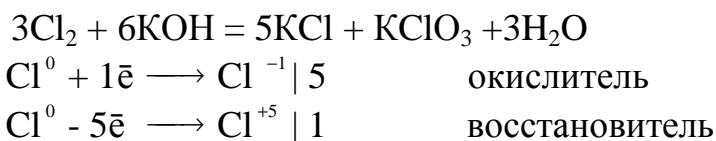


Ранее такие реакции называли реакциями *усреднения*.

*Внутримолекулярные*: окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы:

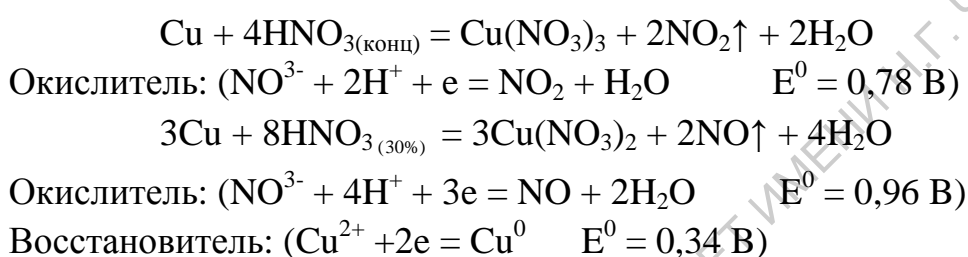


Здесь можно особо выделить реакции *диспропорционирования (дисмутации)*, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящегося в одинаковой промежуточной степени окисления:



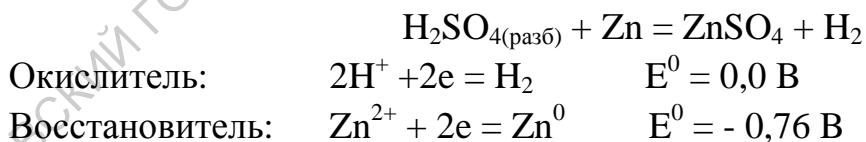
### Влияние концентрации окислителя на характер окислительно-восстановительных процессов.

Так концентрированная и разбавленная азотная кислота  $\text{HNO}_3$  по разному восстанавливается при взаимодействии с одним и тем же восстановителем:



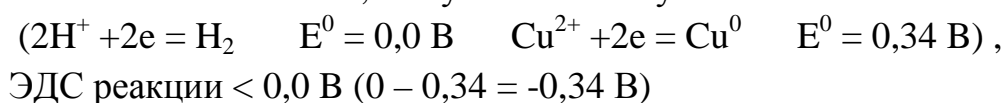
При взаимодействии с одним и тем же металлом-восстановителем соблюдается общая закономерность: *чем меньше концентрация азотной кислоты, тем глубже происходит процесс восстановления азотной кислоты и тем ниже степень окисления атома азота в продуктах восстановления азотной кислоты.* Разбавленная азотная кислота характеризуется более сильными окислительными свойствами, что подтверждается величинами стандартных потенциалов.

Природа металла-восстановителя проявляется в реакциях взаимодействия с разбавленной серной кислотой. Как известно, активные металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, взаимодействуют с разбавленной серной кислотой с выделением водорода:



Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Признак реакции – выделение водорода.

Взаимодействие малоактивного металла меди с разбавленной серной кислотой невозможно, т.к. учитывая силу окислителя и восстановителя



$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})} + \text{Cu} =$  реакция не протекает в стандартных условиях.

Реальный равновесный потенциал зависит от концентрации окисленной и восстановленной форм. Эта зависимость определяется **уравнением Нернста**:

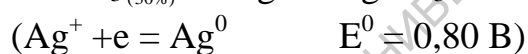
$$E = E^{\circ} + \frac{R \times T}{F \times n} \ln \frac{[Ox]^x}{[Red]^y},$$

где [Ox] и [Red] – концентрации окисленной и восстановленной форм (моль/л),  $x$  и  $y$  – коэффициенты в уравнении реакций,  $n$  – число электронов, принимающих участие в ОВР,  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал (эВ),  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $T$  – температура (К). При стандартных условиях данное уравнение после ряда математических преобразований можно представить:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

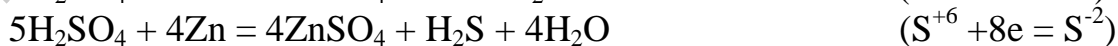
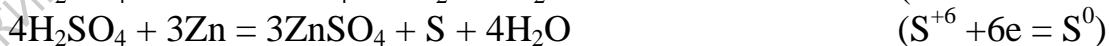
### **Влияние природы реагирующих веществ на окислительно-восстановительные процессы.**

Влияние природы реагирующих веществ можно оценить на примере восстановления азотной кислоты одной концентрации при взаимодействии с восстановителем разной активности:



Общая закономерность: *чем сильнее металл как восстановитель, тем глубже происходит процесс восстановления азотной кислоты и тем ниже степень окисления атома азота в продуктах восстановления азотной кислоты.*

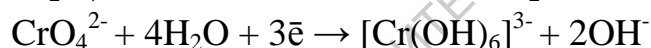
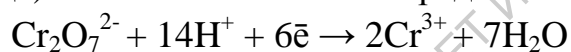
### **Влияние температуры на окислительно-восстановительные процессы.**



При взаимодействии концентрированной серной кислоты одной и той же концентрации с одним и тем же металлом-восстановителем образование различных продуктов восстановления серной кислоты зависит от температуры: *чем выше температура, тем глубже происходит процесс восстановления серной кислоты.*

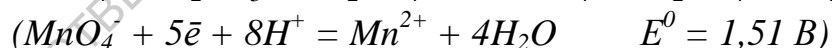
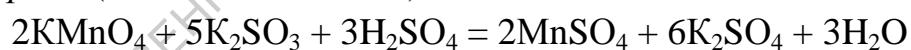
Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от различных условий, прежде всего от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и характера среды.

**Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов.** Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от pH раствора. По уравнению полуреакции можно качественно оценить влияние среды на характер протекания ОВР. Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородсодержащей кислоты, анион с меньшим числом атомов кислорода превращается в анион с большим числом атомов кислорода, катион с небольшим зарядом превращается в анион), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях процесс облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы OH<sup>-</sup>. Наоборот, характерный для атома окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов кислорода (кислородсодержащий анион переходит в бескислородный анион, анион с большим числом атомов кислорода переходит в анион с меньшим числом атомов кислорода) облегчается в кислой среде:

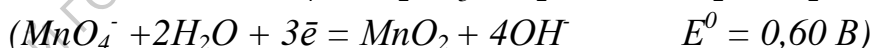
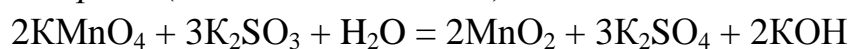


Классическим примером различного характера протекания реакций между одними и теми же окислителями и восстановителями является восстановление перманганата калия (KMnO<sub>4</sub>) в зависимости от среды раствора:

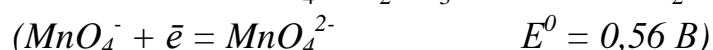
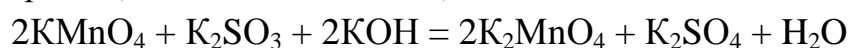
*Кислая среда* ( $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ ):



*Нейтральная среда* ( $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ ):



*Щелочная среда* ( $\text{Mn}^{+7} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ ):



Как видно, наиболее сильные окислительные свойства перманганат калия проявляет в кислой среде, что согласуется с величиной стандартного потенциала, равной 1,51 В.

Зависимость электродного потенциала от pH среды можно количественно оценить с помощью уравнения:

$$E = E^0 - 0,059 \frac{n}{n} \text{pH} ,$$

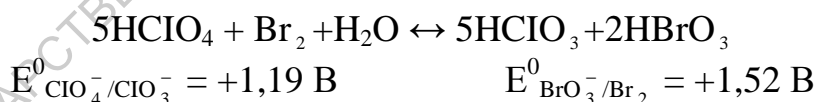
где  $n$  – число электронов,  $\nu$  – коэффициент перед катионом  $\text{H}^+$  в уравнении окислительно-восстановительной реакции при условии, что концентрация всех веществ и ионов, кроме  $\text{H}^+$ , равны 1.

### Как определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции?

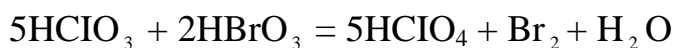
Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя, можно определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса. Если  $E_{\text{ок.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0 > 0,4 \text{ В}$ , ОВР протекает практически необратимо в прямом направлении. Если же разность потенциалов находится в интервале от  $-0,4 \text{ В}$  до  $+0,4 \text{ В}$ , то в стандартных условиях реакция протекает в малой степени. Для проведения таких реакций применяют нагревание реакционной смеси, используют концентрированные растворы окислителей и восстановителей, один из реагентов берут в избытке (а еще лучше, если это возможно, в виде твердого вещества или газа). При этом потенциал окислителя увеличивается, а потенциал восстановителя уменьшается, что приводит к возрастанию разности потенциалов и увеличению степени протекания реакции в прямом направлении.

Разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя называют *стандартной электродвижущей силой реакции (ЭДС)*. Зная величину ЭДС можно прогнозировать направление протекания ОВР.

В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительный процесс:

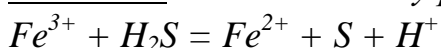


Сравнивая значения окислительно-восстановительных потенциалов, можно утверждать, что самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении:



**Пример 10.** Можно ли окислить  $\text{H}_2\text{S}$  хлоридом железа  $\text{FeCl}_3$  до элементарной серы?

Решение. Составим схему реакции:



$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$ ,  $E^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = +0,14 \text{ В}$ . Потенциал окислителя больше потенциала восстановителя (  $\text{ЭДС} = 0,77 - 0,14 = 0,63 \text{ В} > 0,1 \text{ В}$  ), следовательно,  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется раствором хлорида железа (III).

Реальный равновесный потенциал зависит от концентрации окисленной и восстановленной форм. Эта зависимость определяется уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{F \cdot n} \cdot \frac{[Ox]^x}{[Red]^y},$$

где [Ox] и [Red] – концентрации окисленной и восстановленной форм, x и y – коэффициенты в уравнении реакций, n – число передаваемых электронов,  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал.

**Как рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительного процесса?**

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно использовать для расчета **констант равновесия ОВР**. Из соотношения  $\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} = -RT \ln K$  следует (в стандартных условиях):

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^{\circ}}{RT} = \frac{n\Delta E^{\circ}}{0,0257} \rightarrow K = e^{\frac{n\Delta E^{\circ}}{0,0257}} = 10^{\frac{n\Delta E^{\circ}}{0,0592}}$$

Следовательно, в ОВР величина  $\Delta E^{\circ}$  позволяет быстро и точно определить константу химического равновесия и оценить направление реакции.

**Пример 11.** Рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции диспропорционирования иона  $Mn^{3+}$ .

**Решение.**  $2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$

$$E^{\circ}_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_{MnO_2/Mn^{3+}} = +0,95 \text{ В}$$

$\Delta E_r^{\circ} = E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}} = 1,51 - 0,95 = 0,56 \text{ В} > 0$ , следовательно, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

$K_p = \exp\left[\frac{nF\Delta E}{RT}\right] = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 3,1 \cdot 10^9 \rightarrow$  равновесие смещено в сторону прямой реакции.

**Пример 12.** Рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции диспропорционирования иона серебра(I):  $2Ag^+ \rightleftharpoons Ag + Ag^{2+}$ . Какой вывод о сравнительной устойчивости степеней окисления серебра можно сделать на основании данных расчетов?

**Решение.**  $Ag^{2+} + 1\bar{e} = Ag^+ \quad E^{\circ} = 1,980 \text{ В}$

$Ag^+ + 1\bar{e} = Ag^0 \quad E^{\circ} = 0,799 \text{ В}$

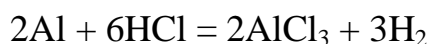
$\Delta E_r^{\circ} = E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}} = 0,799 - 1,980 = -1,181 \text{ В} < 0$ , следовательно, реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Из полученных данных видно, что наиболее устойчивая степень окисления серебра +1.

$K_p = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{-1,181}{0,059}} = 10^{-20} \rightarrow$  равновесие смещено в сторону обратной реакции.

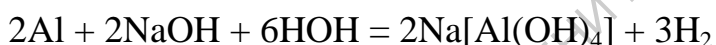


## Как влияет процесс комплексообразования на направление окислительно-восстановительных реакций?

Комплексные соединения могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами. Образование комплексов существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства. **Комплексообразование повышает восстановительные свойства металлов и уменьшает окислительные свойства ионов металлов.** Это хорошо видно на примере реакции растворения алюминия в разбавленных кислотах и щелочах. Рассмотрим соответствующие уравнения реакций:



$$E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}; \quad E^0 (2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ В}; \quad \text{ЭДС} = 0 - (-1,66) = +1,66 \text{ В}$$



$$E^0 ([\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}) = -2,34 \text{ В}; \quad E^0 (2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ В};$$

$$\text{ЭДС} = -0,828 - (-2,34) = 1,508 \text{ В В.}$$

Комплексообразование увеличивает восстановительные свойства алюминия:

$$E^0 ([\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}) = -2,34 \text{ В} \text{ значительно меньше } E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В.}$$

Для получения информации о комплексах с различными лигандами следует обращаться к специальным таблицам. В качестве примера приведены значения стандартных потенциалов некоторых частиц:

$$E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = 0,37 \text{ В}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = 0,5 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = -0,29 \text{ В}$$

$$E^0 (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,37 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{HgCl}_4]^{2-}/\text{Hg}) = 0,38 \text{ В}$$

$$E^0 ([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}) = -1,26 \text{ В}$$

$$E^0 (\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$$

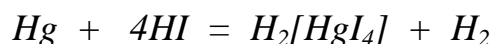
$$E^0 ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = -0,60 \text{ В}$$

**Окислительно-восстановительный потенциал пары типа  $M^{n+}/M^{m+}$  зависит от природы лигандов, составляющих координационную сферу. Чем сильнее лиганд, образующий комплексное соединение, тем меньше величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала и тем ярче проявляются восстановительные свойства вещества.**

Используя окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием комплексных соединений, можно расширить круг задач по анализу химических систем.

**Пример 13.** Способна ли металлическая ртуть выделять водород из иодоводородной кислоты?

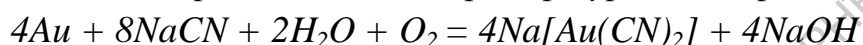
**Решение.** Запишем уравнение реакции взаимодействия:



Стандартный потенциал  $E^\circ([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,03 \text{ В}$ , а  $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ В}$ ; выделение водорода возможно, так как разность потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля:  $0 - (-0,03) = +0,03 \text{ В}$ .

**Пример 14.** Почему металлы подгруппы меди достаточно легко растворяются в соляной кислоте, аммиаке или растворах цианидов?

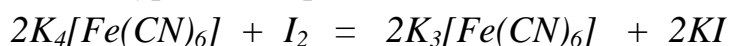
**Решение.** Рассмотрим в качестве примера уравнение реакции:



Известно, что образование комплексов в окислительно-восстановительных реакциях существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства. Для того, чтобы учитывать влияние образования комплексов на окислительно-восстановительный процесс необходимо знать стандартные потенциалы в новых условиях: без комплексообразования  $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$ ; а при комплексообразовании  $E^\circ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = -0,60 \text{ В}$ . Из этого следует, что восстановительные свойства золота резко увеличиваются при образовании цианидного комплекса. Учитывая значение стандартного потенциала для окислителя  $E^\circ(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$ , можно рассчитать ЭДС реакции в отсутствие комплексообразования и в присутствии комплексообразования: эти величины соответственно равны  $(0,40 - 1,69) = -1,29 \text{ В} < 0$  и  $(0,40 + 0,60) = 1,0 \text{ В} > 0$ . Полученные данные указывают на то, что без комплексообразования процесс растворения золота не протекает, в случае образования комплекса реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

**Пример 15.** Возможно ли восстановление иода в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

**Решение.** Запишем уравнение реакции:

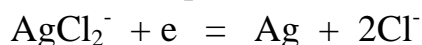


Сравним значения стандартных потенциалов комплексных частиц:

$E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$  и  $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ . ЭДС реакции равна  $0,54 - 0,36 = 0,18 \text{ В} > 0$ . Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Если в справочной литературе отсутствуют необходимые стандартные потенциалы комплексных частиц, то их можно рассчитать, используя уравнение Нернста.

**Пример 16.** Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:



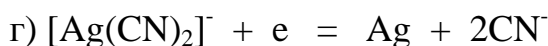
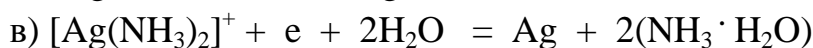
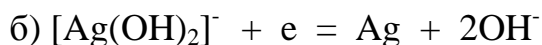
**Решение.** Составим уравнение Нернста для полуреакции:

$$E^{\circ}([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

Условия стандартизации: концентрации комплексного иона и хлорид-ионов равны 1 моль/л. Концентрация  $[\text{Ag}^+] = K_{\text{нест.}}$ .

$$\text{Тогда } E^{\circ}([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg K_{\text{нест.}} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \text{p}K_{\text{нест.}} = 0,8 - 0,059 \cdot 5,04 = 0,5 \text{ В.}$$

**Пример 17.** Сравните значения стандартных потенциалов следующих полуреакций восстановления:



Укажите причину постепенного снижения восстановительного потенциала пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  в этом ряду полуреакций.

**Решение.** Образование комплексных соединений участниками окислительно – восстановительных реакций существенно влияет на их окислительно – восстановительные потенциалы:

$$E^{\circ}([\text{AgL}_2]^-/\text{Ag}) = E^{\circ}\text{Ag}^+/\text{Ag} - 0,059 \lg K_{\text{уст.}} [\text{AgL}_2]^- = 0,227 - 0,059 \text{p}K > 0$$

Как видно из данного уравнения значение восстановительного потенциала зависит от величины константы устойчивости образующихся комплексов. Чем больше константа устойчивости (чем сильнее лиганд, образующий комплекс), тем меньше восстановительный потенциал полуреакции. Значения соответствующих констант устойчивости комплексов:  $1,0 \cdot 10^4$ ;  $1,74 \cdot 10^7$ ;  $2,98 \cdot 10^{18}$ .

**Какой процесс называют электролизом?**

**Электролизом** называют совокупность химических процессов, которые протекают под действием электрического тока на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита. Electroдами для электролиза могут служить различные электропроводящие материалы. Инертные электроды (платина, графит) в ходе электролиза остаются без изменения, т.е. не окисляются под действием электрического тока.

На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – окисления. Любой электролиз – процесс *несамопроизвольный*, т.е. требует затраты энергии в виде электрического тока.

Между катодом и анодом обычно устанавливают полунепроницаемую перегородку, пропускающие ионы, но не пропускающую молекулы, чтобы исключить возможность взаимодействия продуктов электролиза, накапливающихся в приэлектродном пространстве.

*Окислительное и восстановительное действие тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.*

Электролиз расплавов (если не учитывать трудности, связанные с высокой температурой) протекает просто: с момента подачи напряжения на электродах протекают процессы окисления и восстановления ионов, образовавшихся при плавлении электролита.

Если в расплаве находится смесь ионов различных электролитов, то порядок их разрядки на электродах определяется их электродными потенциалами в *данных условиях*: так как на катоде идет реакция восстановления, т.е. *прием электронов окислителем*, то в первую очередь должны реагировать *наиболее сильные окислители* (т.е. восстанавливаются катионы в порядке убывания  $E^0$ ). На аноде протекают реакции *окисления восстановителей*, т.е. отдача электронов восстановителями. Поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать *наиболее сильные восстановители* – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал.

При электролизе выполняется закон сохранения электрического заряда: число электронов, отданных на аноде, должно равняться числу электронов, присоединенных на катоде.

#### **При составлении схемы электролиза:**

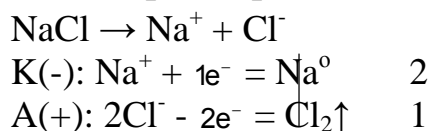
- записывают уравнение диссоциации электролита и определяют в каком порядке разряжаются ионы на электродах;
- записывают уравнения процессов на аноде и катоде и умножают их на наименьшие множители для установления равенства отданных и присоединенных электронов;
- суммируют полученные уравнения и получают *ионно-молекулярное* уравнение электролиза;
- на основании ионно-молекулярного уравнения составляют молекулярные уравнения электролиза.

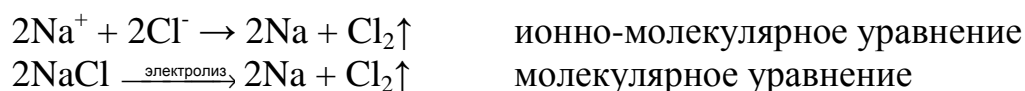
На основании схемы и молекулярного уравнения электролиза устанавливают, какие вещества разлагаются, какие выделяются на аноде и катоде, и какие вещества накапливаются в электролизере.

Катионы наиболее активных металлов (от  $\text{Li}^+$  до  $\text{Al}^{3+}$  включительно), а также анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{F}^-$  разряжаются на электродах только при *электролизе расплавов*.

Рассмотрим несколько примеров электролиза в расплаве.

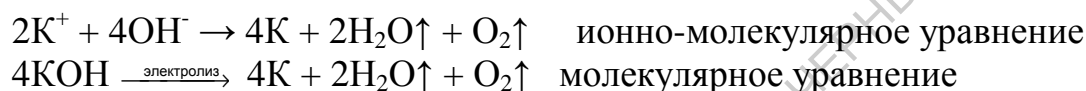
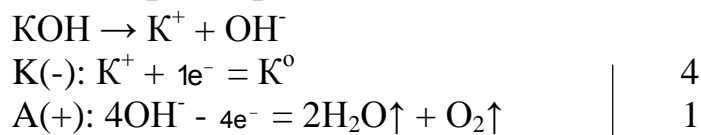
#### **Пример 18. Электролиз расплава NaCl**



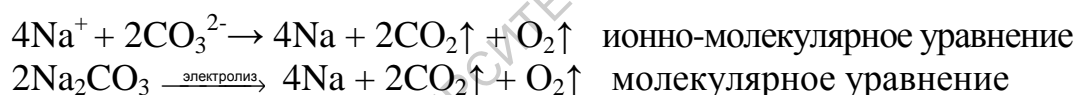
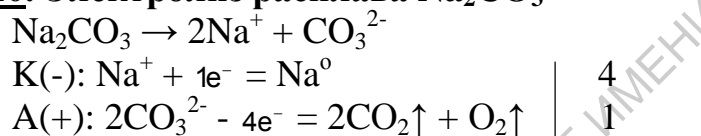


На поверхности катода образуется слой металлического натрия, а на аноде выделяется газообразный хлор.

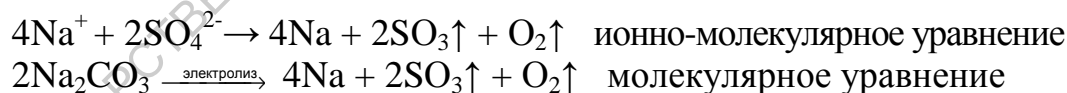
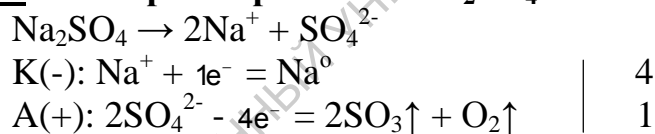
### Пример 19. Электролиз расплава KOH



### Пример 20. Электролиз расплава Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



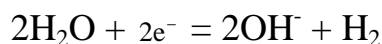
### Пример 21. Электролиз расплава Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



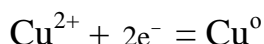
**Для электролиза в расплаве используют вещества, которые плавятся без разложения.**

При электролизе *водных растворов* электролитов на электродах наряду с разрядом катионов и анионов или вместо них могут восстанавливаться или окисляться молекулы воды. Чтобы определить, какие частицы участвуют в катодном процессе нужно воспользоваться рядом стандартных электродных потенциалов. В зависимости от значения электродного потенциала возможны три варианта протекания катодного процесса:

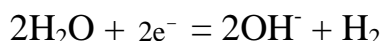
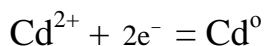
1. Если в растворе содержатся катионы, например  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ( $E^0 < -1,18 \text{ В}$ ), то они не будут восстанавливаться в водном растворе, т.к. легче их восстанавливаются молекулы воды:



2. Если в растворе содержатся ионы, потенциал которых больше нуля ( $E^0 > 0$ ), то они легко восстанавливаются на катоде, например:

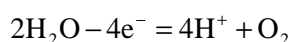


3. В растворе, содержащем ионы, значение стандартного потенциала которых находится в интервале от -1,18 В до 0 В, при электролизе протекает параллельно два процесса – восстановление катионов металла и молекул воды, например:



При этом большая часть из всего количества электричества расходуется на восстановление ионов металла.

В анодном процессе могут принимать участие только анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ . Если в растворе присутствуют другие анионы, то окислению подвергается вода:



Электролизу подвергаются растворимые соли карбоновых кислот, при этом имеются свои особенности составления реакций:



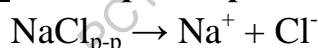
На катоде:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

На аноде:  $2\text{RCOO}^- - 2\text{e}^- = \text{R}_2 + 2\text{CO}_2$

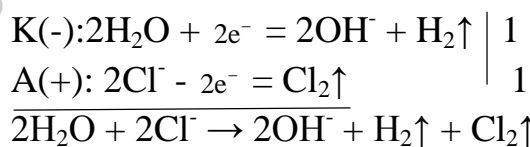
(на аноде выделяется алкан и углекислый газ)

Рассмотрим примеры электролиза в растворе.

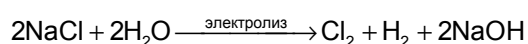
**Пример 22. Электролиз раствора NaCl (инертные электроды)**



Катионы  $\text{Na}^+$  не могут разряжаться на катоде, в катодном процессе участвует вода:

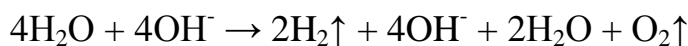
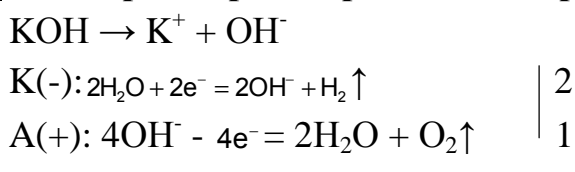


Сократить или объединить в молекулы ионы нельзя, в обе части уравнения добавляем одинаковое число ионов противоположного знака (в данном случае  $\text{Na}^+$ ), из имеющихся в электролитической ванне, до образования нейтральных молекул:

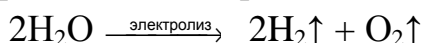


Электролиз раствора хлорида натрия сводится к разложению растворенного вещества (NaCl) и растворителя (H<sub>2</sub>O). На катоде выделяется H<sub>2</sub>, на аноде – Cl<sub>2</sub>, в катодном пространстве накапливается NaOH.

**Пример 23. Электролиз раствора KOH (инертные электроды)**

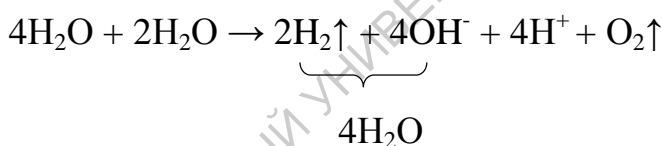
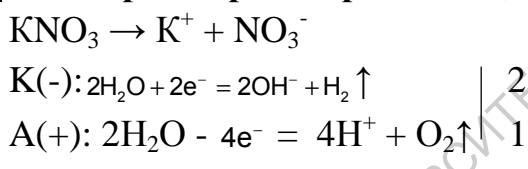


После сокращения молекул H<sub>2</sub>O и ионов OH<sup>-</sup> в левой и правой частях, получаем уравнение электролиза:

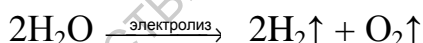


Электролиз раствора гидроксида натрия сводится к разложению воды. Концентрация KOH в растворе увеличивается.

**Пример 24. Электролиз раствора KNO<sub>3</sub> (инертные электроды)**

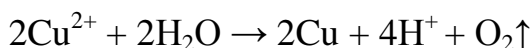
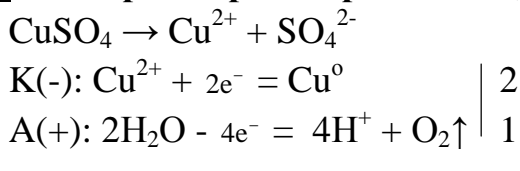


После сокращения четырех молекул H<sub>2</sub>O, получим молекулярное уравнение электролиза:

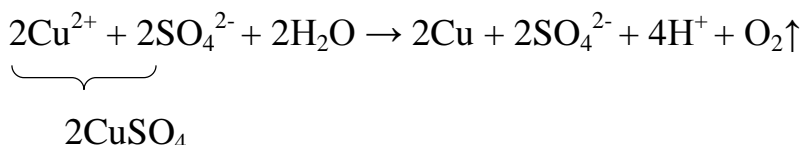


Электролиз раствора нитрата калия сводится к разложению воды. Концентрация соли KNO<sub>3</sub> в растворе увеличивается.

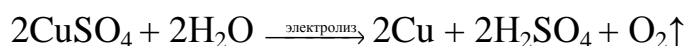
**Пример 25. Электролиз раствора CuSO<sub>4</sub> (инертные электроды)**



После добавления в обе части ионно-молекулярного уравнения катионов 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> получаем:

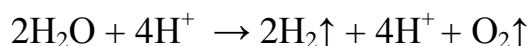
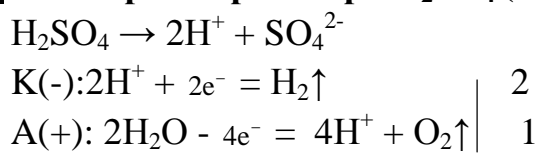


Молекулярное уравнение электролиза:

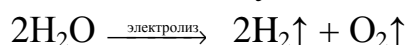


На катоде выделяется металлическая медь, на аноде – кислород, в электролизере (в анодном пространстве) накапливается серная кислота.

**Пример 26. Электролиз раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (инертные электроды)**

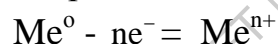


После сокращения  $4\text{H}^+$  получаем молекулярное уравнение:



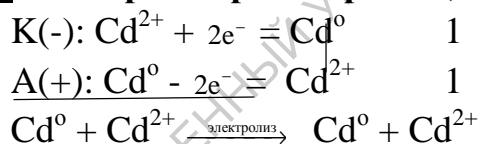
Электролиз раствора серной кислоты сводится к разложению воды. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе увеличивается.

Если анод растворимый, т.е. изготовлен из  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  и других металлов (кроме  $\text{Pt}$  и  $\text{Au}$ ), то, независимо от природы аниона, всегда идет окисления атомов металла из которого изготовлен анод:



Образовавшиеся при этом катионы металла переходят в раствор. Масса анода уменьшается, отсюда и его название – **растворимый**. Анионы остаются в растворе. На катоде катионы металла разряжаются.

**Пример 27. Электролиз раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (анод растворимый –  $\text{Cd}$ )**



Так как все ионы сокращаются, то составить молекулярное уравнение электролиза нитрата кадмия невозможно. Это означает, что электролиз раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с анодом из кадмия сводится к переносу кадмия с анода на катод.

**Пример 28.** Смеси каких веществ (концентрированная серная кислота, хлорат калия, нитрат натрия, вода, металлический натрий, уголь, фосфор, сера) являются взрывоопасными и требуют особых мер предосторожности при работе с ними?

Решение: *Необходимо оценить окислительно-восстановительные свойства предложенных соединений:*

*Концентрированная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильное водоотнимающее средство; сильный окислитель.*

*Хлорат калия  $\text{KClO}_3$  – атом хлора находится в промежуточной степени окисления +5, способен проявлять окислительно-восстановительную двойственность, в большей степени характерны окислительные свойства.*



Нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$  – сильный окислитель, т.к. атом азота имеет максимальную степень окисления +5.

Металлический натрий – щелочной металл, сильный восстановитель.

Уголь  $\text{C}$  – степень окисления  $\text{C}^0$  является промежуточной, вещество способно проявлять окислительно-восстановительную двойственность, в большей степени характерны восстановительные свойства.

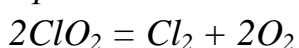
Фосфор и серы ( $\text{P}$  и  $\text{S}$ ) – простые вещества, степень окисления атомов равна 0, является промежуточной, способны к проявлению окислительно-восстановительной двойственности, в большей степени характерны восстановительные свойства.

Особые меры предосторожности следует соблюдать при работе со следующими веществами:

- 1) Концентрированной серной кислотой и хлоратом калия. Взаимодействие между ними протекает в соответствии с уравнением реакции



При этом возможны побочные процессы:



Реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты и газов, что может привести к взрыву.

- 2) Концентрированной серной кислотой и водой. Добавление воды к концентрированной серной кислоте приводит вследствие сильного выделения теплоты за счет образования гидратов серной кислоты. Это может вызвать вскипание раствора и его разбрызгивание.

- 3) Концентрированной серной кислотой и натрием:

Взаимодействие этих веществ условно описывается уравнением реакции

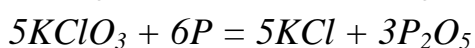
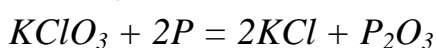
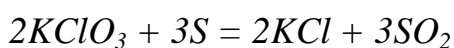
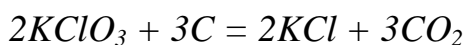


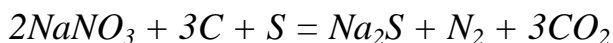
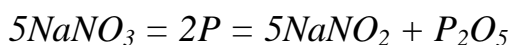
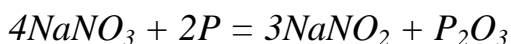
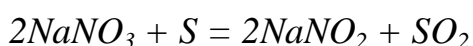
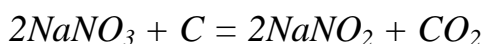
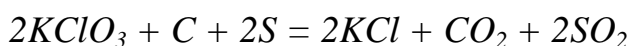
на практике сопровождается взрывом.

- 4) Водой и натрием. Их взаимодействие также сопровождается взрывом:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ , реакция экзотермическая.

Водород является взрывоопасным веществом  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ .

- 5) Смесь хлоратов или нитратов щелочных металлов с углем, серой и фосфором. Они могут взрываться при растирании или нагревании:





Для самоконтроля степени усвоения изучаемого материала, каждый студент имеет возможность проработать предложенные варианты тестовых заданий.

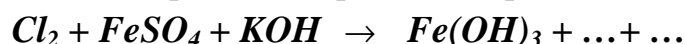
#### Вариант

1. Как изменяется степень окисления атомов элемента при восстановлении?
  - 1) понижается
  - 2) повышается
  - 3) может как повышаться, так и понижаться
  - 4) не изменяется
2. В каких процессах, схемы которых приведены ниже, атомы хлора являются и окислителями, и восстановителями?
  - 1)  $KI + Cl_2 \rightarrow KCl + I_2$
  - 2)  $Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$
  - 3)  $KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4$
  - 4)  $Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + H_2O$
3. Найдите сумму коэффициентов перед формулами всех веществ в реакции, протекающей по схеме:  $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$ 
  - 1) 10
  - 2) 9
  - 3) 11
  - 4) 8
4. Можно ли с помощью  $FeCl_3$  окислить  $H_2S$  до элементарной серы?

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77B$$

$$E_{S/H_2S}^0 = 0,14B$$

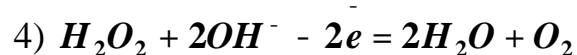
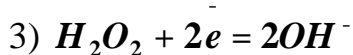
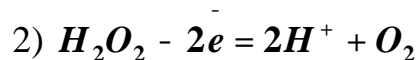
- 1) да
  - 2) нет
  - 3) не знаю
5. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса, и определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для реакции, протекающей по схеме:



#### Вариант

1. Как изменяется степень окисления элемента при окислении?
  - 1) повышается
  - 2) понижается
  - 3) может как повышаться, так и понижаться
  - 4) не изменяется

2. В каких из приведённых схем пероксид водорода проявляет восстановительные свойства?



3. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в правой части:  $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + K$

1) 5

2) 11

3) 9

4) 10

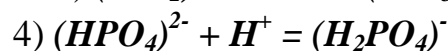
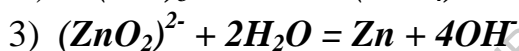
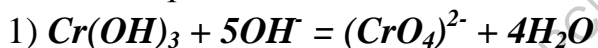
4. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите значение коэффициента перед восстановителем в реакции, протекающей по схеме:  $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow O_2 + MnO_2 + KOH + H_2O$

5. Составьте уравнение реакции и укажите сколько формульных единиц соляной кислоты необходимо для протекания окислительно-восстановительного процесса:



Вариант

1. Отметьте процессы окисления:



2. Какие из указанных галогенов можно применять для окисления манганата калия до перманганата калия?

$$E^0_{MnO_4^- / MnO_4^{2-}} = 0,56B$$

1)  $E^0_{Cl_2 / 2Cl^-} = 1,36B$

2)  $E^0_{Br_2 / 2Br^-} = 1,08B$

3)  $E^0_{I_2 / 2I^-} = 0,53B$

3. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части:  $Zn + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + K$

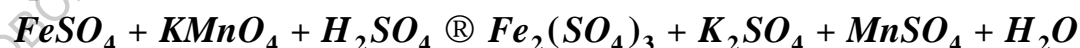
1) 4

2) 14

3) 10

4) 12

4. Укажите значение коэффициента перед восстановителем в реакции, протекающей по схеме:



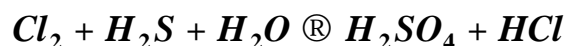
1) 5

2) 8

3) 10

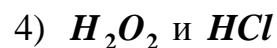
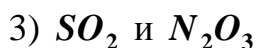
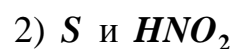
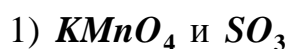
4) 12

5. Расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции и определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для реакции, протекающей по схеме:



Вариант

1. В каких парах оба вещества, формулы которых приведены ниже, проявляют двойственные окислительно-восстановительные свойства?



2. Можно ли перманганатом калия окислить нитрат кобальта (II) в кислой среде?

$$E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51B$$

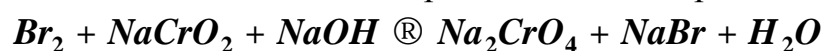
$$E^0_{Co^{3+} / Co^{2+}} = 1,84B$$

1) да

2) нет

3) не знаю

3. Чему равна сумма коэффициентов в левой части окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



1) 12

2) 10

3) 11

4) 13

4. Укажите значение коэффициента перед восстановителем в реакции, протекающей по схеме:  $Zn + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow ZnCl_2 + CrCl_3 + KCl + H_2O$

1) 1

2) 3

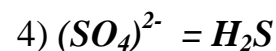
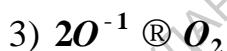
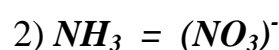
3) 18

4) 14

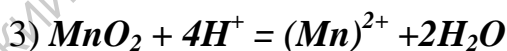
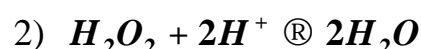
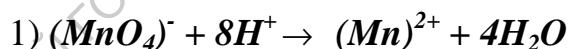
5. Расставьте коэффициенты и определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов в уравнении реакции, протекающей по схеме:  $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Na_2SO_4 + KOH$

Вариант

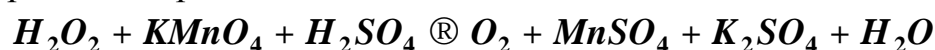
1. Укажите схемы процессов окисления:



2. В каких процессах окислитель принимает 5 электронов?



3. Укажите значение коэффициента при восстановителе для уравнения реакции, протекающей по схеме:



1) 2

2) 5

3) 7

4) 10

4. Укажите значение суммы коэффициентов в уравнении реакции, протекающей по схеме:  $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$

1) 15

2) 17

3) 10

4) 7

5. Для уравнения реакции, протекающей по схеме:  
 $Cl_2 + KI + H_2O \rightleftharpoons KIO_3 + HCl$ , расставьте коэффициенты и определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов.

Вариант

1. Укажите схемы окислительно-восстановительных реакций:



2. Для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:  
 $Mg + HNO_3 \rightleftharpoons NH_4NO_3 + Mg(NO_3)_2 + H_2O$ , укажите значения степеней окисления элемента окислителя до и после реакции (в восстановительной форме).

1) +4 и +5

2) +5 и +5

3) +5 и -4

4) +5 и -3

3. Можно ли с помощью нитрата железа (III) окислить соляную кислоту до хлора?

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77B$$

$$E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36B$$

1) да

2) нет

3) не знаю

4. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в правой части:



1) 11

2) 26

3) 9

4) 15

5. Для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:  
 $Br_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + HBr$ , расставьте коэффициенты и определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов.

Вариант

1. Какие вещества обладают окислительно-восстановительной двойственностью?

1)  $NaNO_2$

2)  $H_2$

3)  $I_2$

4)  $H_2SO_4$

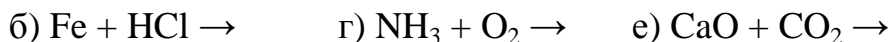
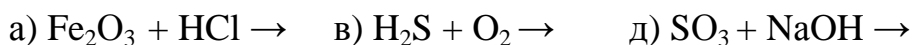
2. Отметьте схемы реакций, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в составе одного и того же вещества:



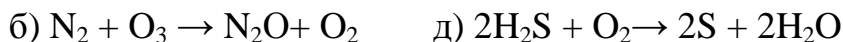




3. Допишите схемы реакций и укажите, какие из них относятся к окислительно-восстановительным:

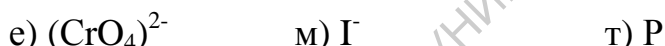
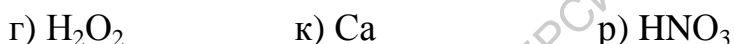
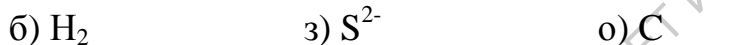


4. Какие реакции, протекающие в атмосфере, являются окислительно-восстановительными:

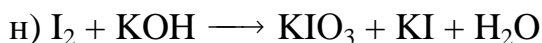
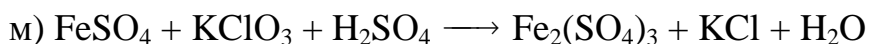
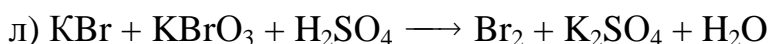
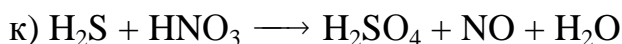
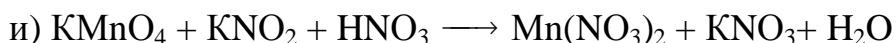
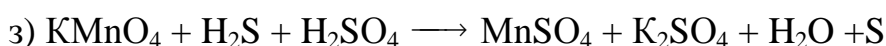
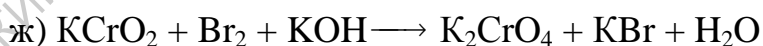
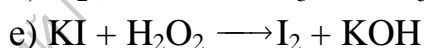
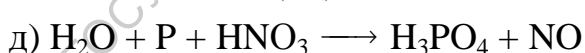
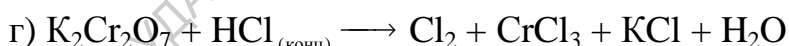
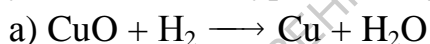


5. Объясните, почему ионы  $\text{S}^{2-}$  проявляют только восстановительные, атомы  $\text{S}^0$  окислительные и восстановительные, а ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  лишь окислительные свойства?

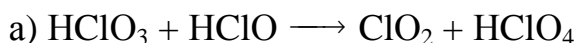
6. Укажите вещества и ионы, которые могут проявлять а) только окислительные; б) только восстановительные; в) окислительно-восстановительные свойства:



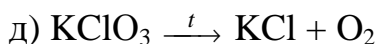
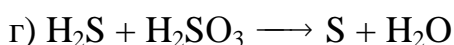
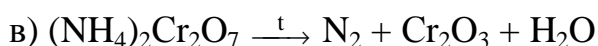
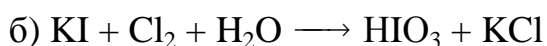
7. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в следующих схемах уравнений реакций:



8. Определите тип окислительно-восстановительной реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса:







9. Каким окислителем из трех  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  или  $I_2$  можно окислить ионы  $Cl^-$ , если

$$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 \text{ В} \quad E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33 \text{ В}$$

$$E^\circ_{I_2/2I^-} = 0,536 \text{ В} \quad E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36 \text{ В}$$

10. Будет ли протекать реакция при взаимодействии растворов  $FeSO_4$  и  $HgSO_4$ , учитывая что:

$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ В}$$

$$E^\circ_{2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} = 0,92 \text{ В}$$

11. Определите направление протекания реакции



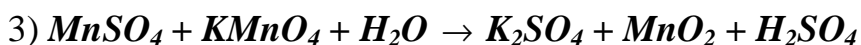
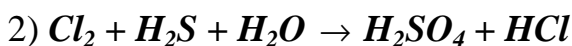
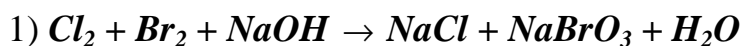
$$E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36 \text{ В}$$

$$E^\circ_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = 0,23 \text{ В}$$

12. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций в водном растворе. Укажите сумму стехиометрических коэффициентов в каждом случае:

- 1) оксид хрома (III) + нитрат калия + гидроксид калия
- 2) хлорид меди (II) + иодоводородная кислота
- 3) перманганат калия + серная кислота + пероксид водорода
- 4) сульфит натрия + перманганат калия + серная кислота
- 5) магний + серная кислота (конц.)
- 6) вода + гидроксид калия + алюминий
- 7) гидроксид калия + перманганат калия + сульфат хрома (III)
- 8) хлорид железа (III) + сульфид натрия
- 9) перманганат калия + сульфат марганца (II) + вода
- 10) иодид калия + серная кислота + дихромат калия.

13. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в следующих схемах реакций. Рассчитайте разность стандартных электродных потенциалов для окислительно-восстановительной реакции:



- 4)  $KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + Cl_2 + MnCl_2 + H_2O$
- 5)  $KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2S + I_2 + H_2O$
- 6)  $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
- 7)  $Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$
- 8)  $I_2 + K_2SO_3 + KOH \rightarrow KI + K_2SO_4 + H_2O$
- 9)  $KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$
- 10)  $KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + H_2S + H_2O$

14. Укажите, можно ли приготовить водный раствор, содержащий одновременно следующие вещества:

- 1) азотная кислота и сероводород
- 2) нитрит калия и иодоводород
- 3) хлорат калия и иодид натрия
- 4) перманганат калия и сульфат железа (II)
- 5) дихромат калия и сульфид натрия
- 6) сульфат железа (III) и иодид калия
- 7) сульфат железа (II) и азотная кислота
- 8) сульфат меди (II) и иодид калия
- 9) пероксид водорода и сульфид натрия
- 10) иодид натрия и манганат калия.

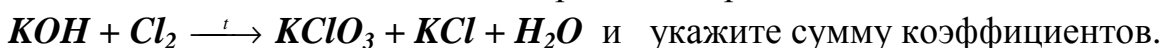
15. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса для следующих реакций. Определите коэффициент перед формульными единицами окислителя и восстановителя в каждой реакции:

- 1)  $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + \dots + \dots$
- 2)  $NaNO_2 + FeCl_2 + HCl \rightarrow NO + FeCl_3 + \dots + \dots$
- 3)  $Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + \dots$
- 4)  $Na_2SO_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow S + \dots$
- 5)  $H_2O_2 + PbS \rightarrow PbSO_4 + \dots$
- 6)  $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow \dots$
- 7)  $Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + SO_2 + \dots$
- 8)  $KI + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow MnSO_4 + I_2 + \dots + \dots$
- 9)  $SnCl_2 + H_2O_2 + HCl \rightarrow SnCl_4 + \dots$
- 10)  $S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + \dots$

Определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для реакции, протекающей по схеме:



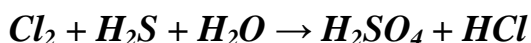
Расставьте коэффициенты методом электронного баланса для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



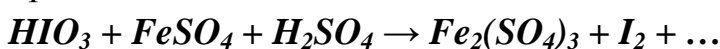
Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



Определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для реакции, протекающей по схеме:



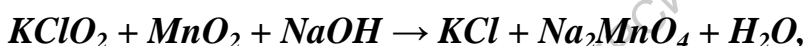
Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



и укажите сумму коэффициентов в правой части уравнения.

Укажите значение коэффициента при окислителе в реакции, протекающей по схеме:  $\mathbf{P + KClO_3 \rightarrow KCl + P_2O_5}$

Для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите сумму коэффициентов в левой части уравнения.

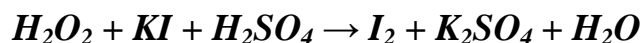
Укажите значение коэффициента перед восстановителем в реакции, протекающей по схеме:



Определите сумму коэффициентов в окислительно-восстановительном процессе, протекающем по схеме:  $\mathbf{KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2S + I_2 + H_2O}$

Укажите значение коэффициента при окислителе в реакции, протекающей по схеме:  $\mathbf{Ca(OCl)_2 + HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O}$

Укажите сумму коэффициентов перед формулами веществ в окислительно-восстановительном процессе, протекающем по схеме:



Укажите сумму коэффициентов перед формулами веществ в окислительно-восстановительном процессе, протекающем по схеме:



Напишите уравнение и укажите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



Определите сумму коэффициентов в левой части реакции, протекающей по схеме:  $Br_2 + NaCrO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$

- 1) 12                      2) 10                      3) 11                      4) 13

Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



### Основные понятия и термины

**Степень окисления** – условный заряд атома, возникающий за счёт отдачи или присоединения электронов в ионных соединениях или за счёт оттягивания электронных пар к более электроотрицательному атому в соединениях с ковалентной полярной связью.

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** – реакции, которые протекают с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

**Окисление** – процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, сопровождающийся увеличением степени окисления элемента.

**Восстановление** – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, сопровождающийся понижением степени окисления элемента.

**Окислители** – атомы, молекулы или ионы, которые принимают электроны, восстанавливаются.

**Восстановители** – атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны, окисляются.

**Основное правило метода электронного баланса** – число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

**Стандартный окислительно-восстановительный потенциал ( $E^\circ$ )** – потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к обратному водородному электроду.

**Стандартная электродвижущая сила реакции (ЭДС)** – разность стандартных потенциалов двух пар окислительно-восстановительных сопряженных веществ.

**Межмолекулярные ОВР** – реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах.

**Внутримолекулярные ОВР** – реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы.

**Реакции компрпорционирования** – реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, но входящие в состав разных соединений.

**Реакции диспрпорционирования** - реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящегося в одинаковой промежуточной степени окисления.

Изучив данную тему, вы должны

**знать:**

- понятия степень окисления, окислитель, восстановитель, окисление, восстановление, уравнение электронного баланса;
- порядок определения степени окисления элементов в молекулах и ионах;
- правила составления уравнений окислительно-восстановительных реакций;
- изменение степени окисления элемента в процессе восстановления или окисления;
- типы окислительно-восстановительных реакций;
- типичные окислители и восстановители;
- понятие стандартных окислительно-восстановительных потенциалов;
- понятие ЭДС реакции;
- основные закономерности процессов электролиза в расплаве и растворе;
- возможность использования ряда напряжений металлов для установления взаимодействия металлов с водой;
- возможность использования ряда напряжений металлов для установления взаимодействия металлов с разбавленной соляной и серной кислотами с выделением водорода;
- возможность использования ряда напряжений металлов для установления взаимодействия металлов с раствором соли другого металла в ее растворе

**уметь:**

- рассчитывать степени окисления элементов в молекуле и ионе;
- записывать формулы различных бинарных соединений на основе знаний степени окисления элементов;
- предсказывать минимальную или максимальную степень окисления элемента по положению его в периодической системе;
- предсказывать по степени окисления атома элемента окислительно-восстановительные свойства вещества;
- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций с помощью метода электронного баланса;
- предсказывать возможные продукты реакции по изменению степени окисления элементов.

- определять тип окислительно-восстановительных реакций;
- определять возможность протекания окислительно-восстановительного процесса;
- рассматривать окислительно-восстановительные реакции и указывать какое вещество выполняет роль восстановителя, а какое – окислителя;
- сравнивать значения  $E^\circ$  двух или более веществ и оценивать силу окислителя или восстановителя.
- использовать величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для оценки окислительных или восстановительных свойств веществ;
- рассчитывать по значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ЭДС реакции;
- по значению ЭДС реакции определять направление протекания реакции;
- записывать процессы, происходящие на катоде и аноде (инертные) при электролизе веществ в расплаве и растворе;
- по химической формуле вещества предсказывать продукты электролиза;
- по химической формуле вещества предсказывать способ получения металла;
- применять ряд напряжений металлов для предсказания восстановительных свойств металлов.

## Литература

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм. М.:Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.2./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм.-М.:Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д. Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. –М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.- 537 с.
4. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова и др.; Под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304.
5. Органическая химия: Теорет.основы: Углубл. Курс: Учеб. Для образоват. Учреждений с углубл. Изучением предмета. / А.И. Артеменко. – 2-е изд. – М.: Просвещение. 2001. – 384 с.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
7. Егоров А.С., Аминова Г.К. Экспресс-курс неорганической и органической химии. Для поступающих в ВУЗы. – Ростов н/Д: из-во «Феникс», 2002- 336 с.