

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

Степень окисления

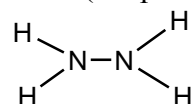
Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

Степень окисления - формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Например:

N_2H_4 (гидразин)



степень окисления азота - -2; валентность азота - 3.

Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
3. Постоянную степень окисления в соединениях имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов и цинка (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $F_2^{-1}O^{+2}$, пероксидов, содержащих группу -O-O-, в которой степень окисления кислорода -1, а также надпероксидов и озонидов).
4. Для элементов положительная степень окисления, как правило, не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

Примеры:



Реакции без и с изменением степени окисления

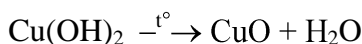
Существует два типа химических реакций:

1. Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

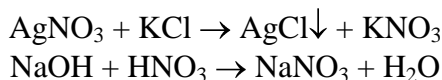
Реакции соединения



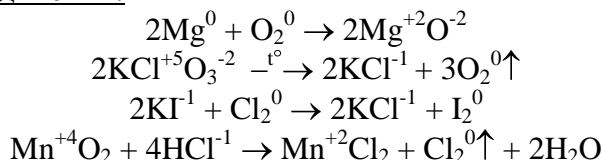
Реакции разложения



Реакции обмена



2. Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:

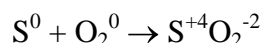


Такие реакции называются **окислительно-восстановительными**.

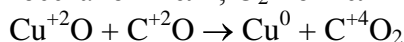
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

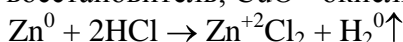
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



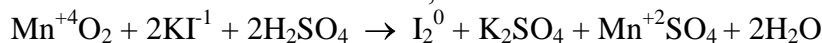
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

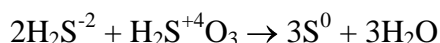


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



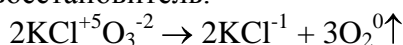
KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

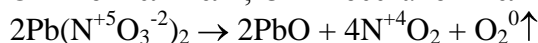


Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Во *внутримолекулярных* реакциях окислитель и восстановитель находятся в *одной и той же* молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при *термическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель.

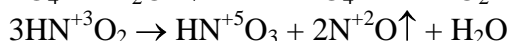


Cl⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

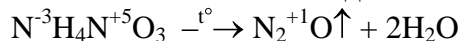


N⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

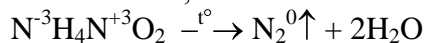
Реакции диспропорционирования - окислительно-восстановительные реакции, в которых функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления.



Реакции конмутации – реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления одного и того же элемента.



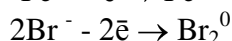
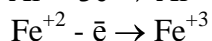
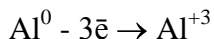
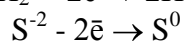
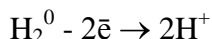
N⁺⁵ - окислитель; N⁻³ - восстановитель



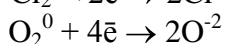
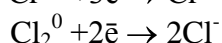
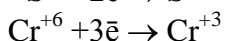
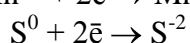
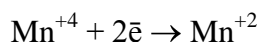
N⁺³ - окислитель; N⁻³ - восстановитель

Окисление, восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов - **окисление**. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов - **восстановление**: При восстановлении степень окисления понижается.



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются **окислителями**, а которые отдают электроны - **восстановителями**.

Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n- номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители

Металлы
 Водород
 Уголь
 Оксид углерода (II) (CO).
 Сероводород (H₂S);
 Оксид серы (IV) (SO₂);
 Сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли.
 Галогеноводородные кислоты и их соли.
 Катионы металлов в низших степенях окисления:
 SnCl₂, FeCl₂, MnSO₄, CrSO₄.
 Азотистая кислота HNO₂;
 Аммиак NH₃;
 Гидразин NH₂NH₂;
 Оксид азота(II) (NO).
 Катод при электролизе.

Окислители

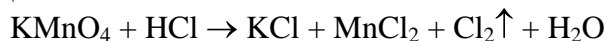
Галогены.
 Перманганат калия(KMnO₄);
 Манганат калия (K₂MnO₄);
 Оксид марганца (IV) (MnO₂).
 Дихромат калия (K₂Cr₂O₇);
 Хромат калия (K₂CrO₄).
 Азотная кислота (HNO₃).
 Серная кислота (H₂SO₄) конц.
 Оксид меди(II) (CuO);
 Оксид свинца(IV) (PbO₂);
 Оксид серебра (Ag₂O);
 Пероксид водорода (H₂O₂).
 Хлорид железа(III) (FeCl₃).
 Бертолетова соль (KClO₃).
 Анод при электролизе.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

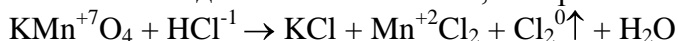
А **Метод электронного баланса** - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. *Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.*

Уравнение составляется в несколько стадий:

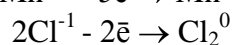
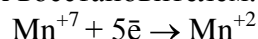
1. Записывают схему реакции.



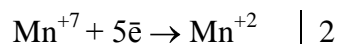
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.

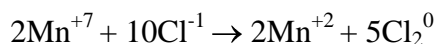
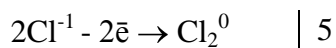


3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.





5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



В **Метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций)** метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:

I. В неорганической химии.

В отличие от метода электронного баланса при составлении электронно-ионных схем следует брать ион, в состав которого входят атомы, степень которых изменяется в результате реакции.

Необходимо отметить, что при составлении электронно-ионных схем следует учитывать изменение не только заряда ионов, но весьма часто и их состава, как например, при окислении нитрит-иона в нитрат-ион ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$) или при восстановлении перманганат-иона по схеме $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ и во многих других случаях. Такие взаимные переходы сопряжены в общем случае с участием в них молекул воды или содержащихся в растворе ионов H^+ и OH^- . Отсюда следует, что во взаимодействие с ионами или молекулами окислителя или восстановителя могут вступать или, наоборот, быть продуктами реакции:

- а) в кислой среде - молекулы воды и ионы H^+ ;
- б) в щелочной среде - молекулы воды и ионы OH^- ;
- в) в нейтральной среде - молекулы воды и ионы H^+ или OH^- .

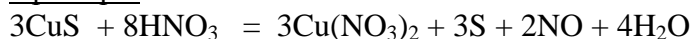
При выводе молекулярно-ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для уравнений реакций обменного характера, а именно: малорастворимые, малодиссоциированные и летучие соединения следует писать в виде молекул.

Алгоритм составления электронно-ионных схем следующий:

1. Отмечаем ионы или молекулы, в состав которых входят атомы, изменяющие в результате реакции степень окисления, и размещаем их в два столбца - реакции окисления и реакции восстановления, например:

$$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \qquad \qquad \qquad \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$$
2. В кислой среде - число атомов кислорода уравниваем с помощью молекул воды, а число атомов водорода - с помощью ионов водорода H^+ .
3. В щелочной среде число атомов водорода уравниваем с помощью OH^- групп, а число атомов кислорода уравниваем с помощью молекул воды и гидроксил ионов OH^- , пользуясь условной схемой $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{“O”}$, т.е. в ту часть реакции, куда надо добавить один атом кислорода, добавляем 2OH^- группы, а в другую - молекулу H_2O для сохранения числа атомов водорода. Если надо добавить большее число атомов кислорода, то пропорционально увеличиваем число гидроксил ионов и молекул воды.
4. В нейтральной среде можно пользоваться п.2 или п.3.
5. Заряд уравниваем с помощью электронов.
6. Находим наименьшее общее кратное электронов реакции окисления и восстановления и умножаем каждую реакцию на соответствующий коэффициент.
7. Складываем левые части реакций окисления и восстановления и правые части реакций окисления и восстановления.
8. Сокращаем одноименные ионы или молекулы в правой и левой частях суммарного ионного уравнения и расставляем соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении.
9. Проверяем количество ионов не участвующих в окислительно-восстановительной реакции, а также делаем контрольную проверку по числу атомов кислорода в обеих частях уравнения.

Пример 4.



электронный баланс

$\text{N}^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+2}$	2
$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$	3

метод полуреакций

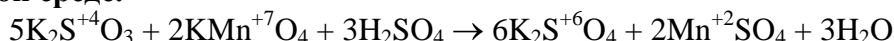
	Реакция окисления		Реакция восстановления	
1.	$\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}$		$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$	
2.	$\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}$		$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	
3.	$\text{CuS} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}$	x3	6ē $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	x2
4.	$3\text{CuS} - 6\bar{e} \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{S}$		$2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	
5.	$3\text{CuS} - 6\bar{e} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$			
6.	$3\text{CuS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$			

Типичные реакции окисления-восстановления

Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

Реакции в кислой среде.



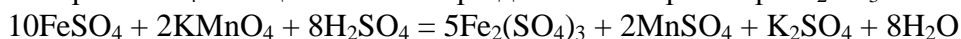
электронный баланс

$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	2
$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$	5

метод полуреакций

	Реакция окисления		Реакция восстановления	
3.	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$		$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	
4.	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$		$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	
5.	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	x5	10ē $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	x2
6.	$5\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 10\bar{e} \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$		$2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	
7.	$5\text{SO}_3^{2-} + \underline{5\text{H}_2\text{O}} - 10\bar{e} + 2\text{MnO}_4^- + \underline{16\text{H}^+} + 10\bar{e} \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + \underline{10\text{H}^+} + \underline{8\text{H}_2\text{O}}$		$- 5\text{H}_2\text{O}, - 10\text{H}^+$	
8.	$2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-}$			

Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

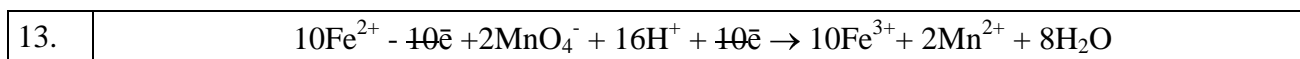


электронный баланс

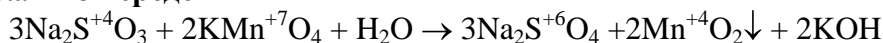
$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	2
$2\text{Fe}^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{+3}$	5

метод полуреакций

	Реакция окисления		Реакция восстановления	
9.	$2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$		$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	
10.			$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	
11.	$2\text{Fe}^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$	x5	10ē $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	x2
12.	$10\text{Fe}^{2+} - 10\bar{e} \rightarrow 10\text{Fe}^{3+}$		$2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	



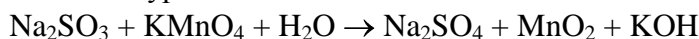
Реакции в нейтральной среде



электронный баланс

$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$	3
$\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$	2

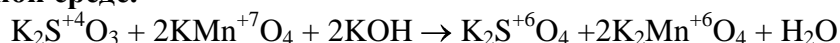
метод полуреакций:



	Реакция окисления		Реакция восстановления	
1.	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$		$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	
2.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	
3.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	x3	6\bar{e} $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	x2
4.	$3\text{SO}_3^{2-} + 6\text{OH}^- - 6\bar{e} \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$		$2\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 8\text{OH}^-$	
5.	$3\text{SO}_3^{2-} + \underline{6\text{OH}^-} - \underline{6\bar{e}} + 2\text{MnO}_4^- + \underline{4\text{H}_2\text{O}} + \underline{6\bar{e}} \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + \underline{3\text{H}_2\text{O}} + 2\text{MnO}_2 + \underline{8\text{OH}^-}$		$- 6\text{OH}^-, -3\text{H}_2\text{O}$	
6.	$3\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$			

Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

Реакции в щелочной среде.



электронный баланс

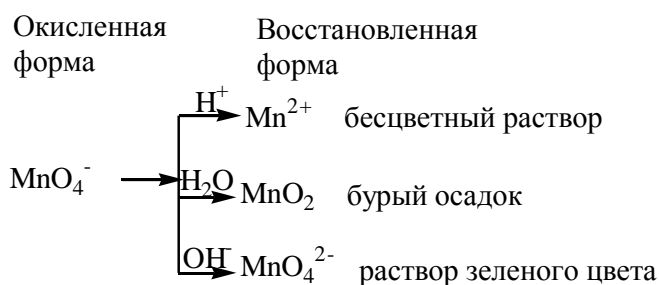
$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$	1
$\text{Mn}^{+7} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$	2

метод полуреакций:

	Реакция окисления		Реакция восстановления	
1.	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$		$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	
2.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	
3.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	x1	2\bar{e} $\text{MnO}_4^- + 1\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	x2
4.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		$2\text{MnO}_4^- + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-}$	
5.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + -2\bar{e} + 2\text{MnO}_4^- + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_4^{2-}$			
6.	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + 2\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_4^{2-}$			

Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

Таким образом,



Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

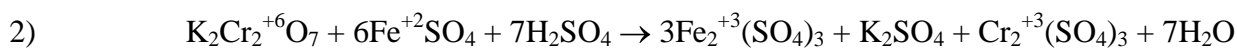


электронный баланс:

$2\text{Cr}^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{+3}$	1
$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$	3

метод полуреакций:

	Реакция окисления		Реакция восстановления	
7.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$		$\text{H}_2\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^0$	
8.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{H}^+$	
9.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	x1	$6\bar{e} \quad \text{H}_2\text{S}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{H}^+$	x3
10.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		$3\text{H}_2\text{S}^0 - 6\bar{e} \rightarrow 3\text{S}^0 + 6\text{H}^+$	
11.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \underline{14\text{H}^+} - 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{S}^0 + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^0 + \underline{6\text{H}^+}$		- 6H^+	
12.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^0$			

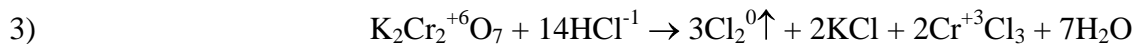


электронный баланс:

$2\text{Cr}^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{+3}$	1
$\text{Fe}^{+2} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$	6

метод полуреакций:

	Реакция окисления		Реакция восстановления	
13.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$		$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	
14.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		$2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$	
15.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	x1	$6\bar{e} \quad 2\text{Fe}^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$	x3
16.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		$6\text{Fe}^{2+} - 6\bar{e} \rightarrow 6\text{Fe}^{3+}$	
17.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ - 6\bar{e} + 6\text{Fe}^{2+} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}$			
18.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}$			



электронный баланс:

$2\text{Cr}^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{+3}$	1
$2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$	3

метод полуреакций:

	Реакция окисления		Реакция восстановления	
19.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$		$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$	
20.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$	
21.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	x1	$6\bar{e} \quad 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$	x3
22.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		$6\text{Cl}^- - 6\bar{e} \rightarrow 3\text{Cl}_2^0$	
23.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ - 6\bar{e} + 6\text{Cl}^- + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2^0$			
24.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2^0$			



	Реакция окисления	Реакция восстановления
--	-------------------	------------------------

25.	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$		$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
26.	$\text{Cr}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
27.	$\text{Cr}^{3+} + 8\text{OH}^- - 3\bar{e} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	x2	$6\bar{e}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ x3
28.	$2\text{Cr}^{3+} + 16\text{OH}^- - 6\bar{e} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$		$3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\bar{e} \rightarrow 6\text{OH}^-$
29.	$2\text{Cr}^{3+} + \underline{16\text{OH}^-} - 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + \underline{6\text{OH}^-}$		- 6OH^-
30.	$2\text{Cr}^{3+} + 10\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$		

II. В органической химии.

В органической химии так же, как и в неорганической учитывать изменение не только заряда ионов, но и их состава. Такие взаимные переходы сопряжены в общем случае с участием в них молекул воды или содержащихся в растворе ионов H^+ и OH^- . Отсюда следует, что во взаимодействие с ионами или молекулами окислителя или восстановителя могут вступать или, наоборот, быть продуктами реакции:

- в кислой среде - молекулы воды и ионы H^+ ;
- в щелочной среде - молекулы воды и ионы OH^- ;
- в нейтральной среде - молекулы воды и ионы H^+ и OH^- .

Кроме того, в органической химии надо иметь в виду, что реакции окисления сопровождаются добавлением атомов кислорода в молекуле или (и) уменьшением числа атомов водорода; в реакции восстановления - наоборот. При выводе молекулярно-ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для уравнений реакций обменного характера, а именно: малорастворимые, малодиссоциированные и летучие соединения следует писать в виде молекул.

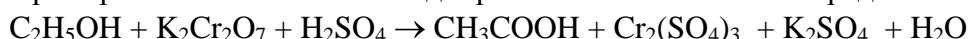
Алгоритм составления электронно-ионных схем следующий:

- Отмечаем неорганические ионы или молекулы, в состав которых входят атомы, изменяющие в результате реакции степень окисления, и органические молекулы, в которых изменяется число атомов кислорода или (и) число атомов водорода и размещаем их в два столбца - реакции окисления и реакции восстановления, например:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \qquad \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$$
- В кислой среде - число атомов кислорода уравниваем с помощью молекул воды, а число атомов водорода - с помощью ионов водорода H^+ .
- В щелочной среде - число атомов водорода уравниваем с помощью гидроксил ионов (OH^-), а число атомов кислорода уравниваем с помощью молекул воды и гидроксил ионов (OH^-), пользуясь условной схемой $2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, т.е. в ту часть реакции, куда надо добавить атом кислорода, добавляем 2OH^- группы, а в другую - молекулу H_2O для сохранения числа атомов водорода. Если надо добавить большее число атомов кислорода, то пропорционально увеличиваем число гидроксил ионов и молекул воды.
- В нейтральной среде можно пользоваться п.2 или п.3.
- Заряд уравниваем с помощью электронов.
- Находим наименьшее общее кратное электронов реакции окисления и восстановления и умножаем каждую реакцию на соответствующий коэффициент.
- Складываем левые части реакций окисления и восстановления и правые части реакций окисления и восстановления.
- Сокращаем одноименные ионы или молекулы в правой и левой частях суммарного ионного уравнения и расставляем соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении.
- Проверяем количество ионов не участвующих в окислительно-восстановительной реакции, а также делаем контрольную проверку по числу атомов кислорода в обеих частях уравнения.

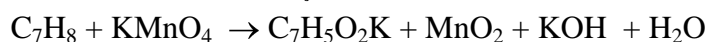
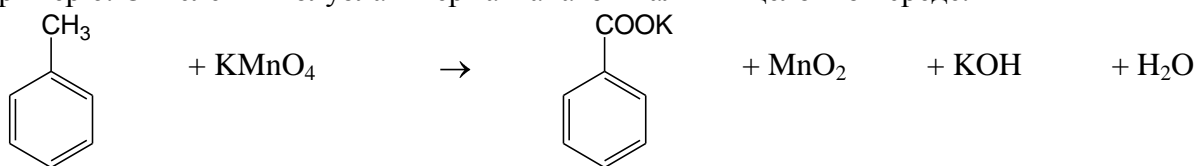
Рассмотрим ряд примеров.

Пример 5. Окисление этанола дихроматом калия в кислой среде.

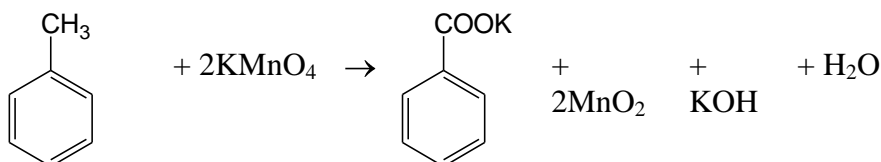


Реакция окисления	Реакция восстановления
1. $C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOH$	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
2. $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4H^+$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
3. $C_2H_5OH + H_2O - 4\bar{e} \rightarrow CH_3COOH + 4H^+$ x3	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ x2
4. $3C_2H_5OH + 3H_2O - 12\bar{e} \rightarrow 3CH_3COOH + 12H^+$	$2Cr_2O_7^{2-} + 28H^+ + 12\bar{e} \rightarrow 4Cr^{3+} + 14H_2O$
5. $3C_2H_5OH + \underline{3H_2O} - \underline{12\bar{e}} + 2Cr_2O_7^{2-} + \underline{28H^+} + \underline{12\bar{e}} \rightarrow 3CH_3COOH + \underline{12H^+} + 4Cr^{3+} - 12H^+, -3H_2O$ $\underline{14H_2O}$	
6. $3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$ $3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$	

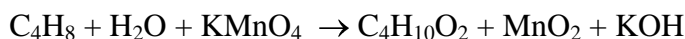
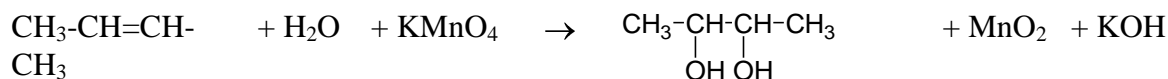
Пример 6. Окисления толуола в перманганатом калия в щелочной среде.



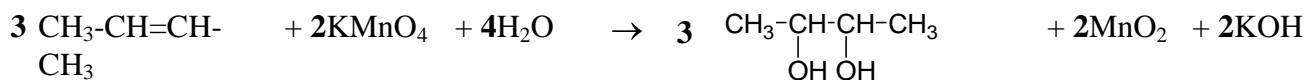
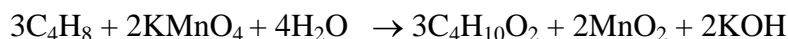
Реакция окисления	Реакция восстановления
1. $C_7H_8 \rightarrow C_7H_5O_2^-$	$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$
2. $C_7H_8 + \underline{10OH^-} \rightarrow C_7H_5O_2^- + \underline{3OH^-} + 5H_2O$	$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$
3. $C_7H_8 + \underline{7OH^-} \rightarrow C_7H_5O_2^- + 5H_2O$	$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$
4. $C_7H_8 + 7OH^- - 6\bar{e} \rightarrow C_7H_5O_2^- + 5H_2O$ x1	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ x2
5. $C_7H_8 + 7OH^- - 6\bar{e} \rightarrow C_7H_5O_2^- + 5H_2O$	$2MnO_4^- + 4H_2O + 6\bar{e} \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$
6. $C_7H_8 + \underline{7OH^-} - \underline{6\bar{e}} + 2MnO_4^- + \underline{4H_2O} + \underline{6\bar{e}} \rightarrow C_7H_5O_2^- + \underline{5H_2O} + 2MnO_2 + \underline{8OH^-} - 4H_2O$	
7. $C_7H_8 + 2MnO_4^- \rightarrow C_7H_5O_2^- + H_2O + 2MnO_2 + OH^-$ $C_7H_8 + 2KMnO_4 \rightarrow C_7H_5O_2K + 2MnO_2 + KOH + H_2O$	



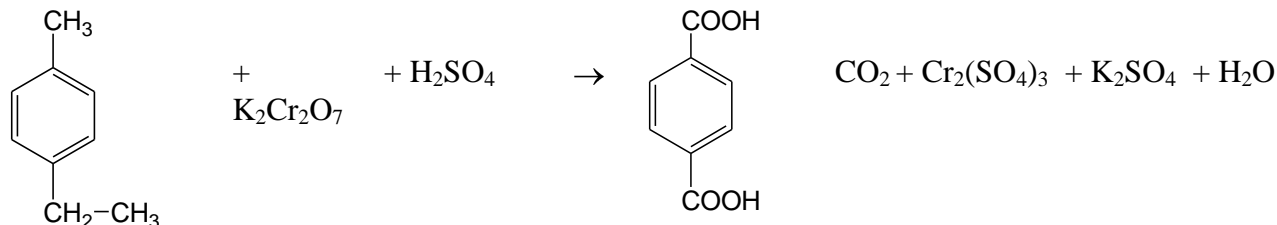
Пример 7. Окисления бутена-2 до бутандиола-1,2 перманганатом калия в щелочной среде.



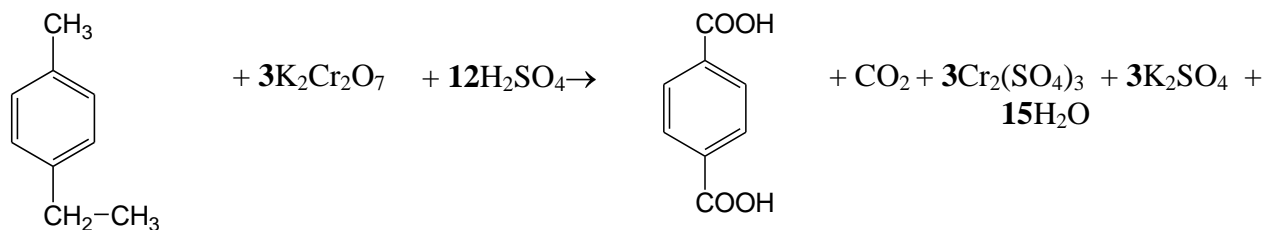
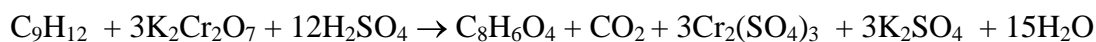
Реакция окисления	Реакция восстановления
1. $C_4H_8 \rightarrow C_4H_{10}O_2$	$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$
2. $C_4H_8 + 2OH^- \rightarrow C_4H_{10}O_2$	$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$
3. $C_4H_8 + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow C_4H_{10}O_2$ x3	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ x2
4. $3C_4H_8 + 6OH^- - 6\bar{e} \rightarrow 3C_4H_{10}O_2$	$2MnO_4^- + 4H_2O + 6\bar{e} \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$
5. $3C_4H_8 + \underline{6OH^-} - \underline{6\bar{e}} + 2MnO_4^- + 4H_2O + \underline{6\bar{e}} \rightarrow 3C_4H_{10}O_2 + 2MnO_2 + \underline{8OH^-} - 6OH^-$	
6. $3C_4H_8 + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3C_4H_{10}O_2 + 2MnO_2 + 2OH^-$	



Пример 8. Окисления *n*-этилтолуола до терефталевой кислоты дихроматом калия в кислой среде.



Реакция окисления	Реакция восстановления
1. $C_9H_{12} \rightarrow C_8H_6O_4 + CO_2$	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
2. $C_9H_{12} + 6H_2O \rightarrow C_8H_6O_4 + CO_2 + 18H^+$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
3. $C_9H_{12} + 6H_2O - 18e^- \rightarrow C_8H_6O_4 + CO_2 + 18H^+$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ x3
4. $C_9H_{12} + 6H_2O - 18e^- \rightarrow C_8H_6O_4 + CO_2 + 18H^+$	$3Cr_2O_7^{2-} + 42H^+ + 18e^- \rightarrow 6Cr^{3+} + 21H_2O$
5. $C_9H_{12} + \underline{6H_2O} - \underline{18e^-} + 3Cr_2O_7^{2-} + \underline{42H^+} + \underline{18e^-} \rightarrow C_8H_6O_4 + CO_2 + \underline{18H^+} + 6Cr^{3+} + \underline{21H_2O}$	$-18H^+, -6H_2O$
6. $C_9H_{12} + 3Cr_2O_7^{2-} + 24H^+ \rightarrow C_8H_6O_4 + CO_2 + 6Cr^{3+} + 15H_2O$	

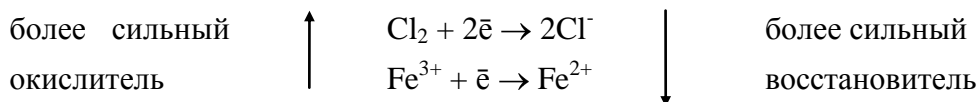


III. Алгоритм возможности протекания окислительно-восстановительных реакций:

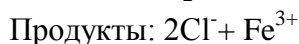
1. Найти необходимые два уравнения окислительно-восстановительных реакций в справочнике (окисляющие агенты всегда записываются слева!)



2. Записать эти уравнения двух полуреакций одно под другим, причем выше уравнение с более положительной величиной E . Это поможет установить соотношение силы окислителей и восстановителей

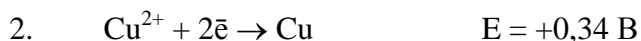
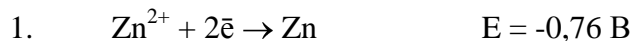


3. Вероятно протекание реакции между сильным окисляющим и сильным восстанавливающим агентами. Продуктами реакции будут более слабые восстанавливающий и окисляющий агенты. Чем больше разница значений E , тем вероятнее протекание реакции

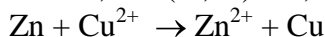


Реакция между окислителем и восстановителем протекает в направлении, которое приводит к образованию более слабого окислителя и более слабого восстановителя.

Пример 2.

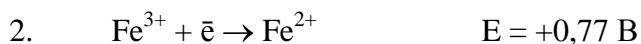
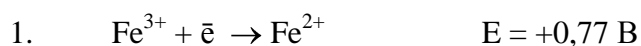
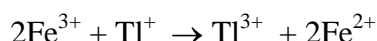


$\Delta E = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$, следовательно возможно протекание реакции



Пример 3

Можно ли восстановить ионы Fe^{3+} ионами Tl^+ по предлагаемой схеме:



Их разность имеет отрицательное значение $\Delta E = 0,77 - (1,25) = -0,48 \text{ В}$, следовательно протекание такой реакции невозможно, а возможно протекание лишь обратной реакции.

Иногда реакции, предсказанные с помощью этого метода в действительности не протекают. Это может происходить по двум причинам:

1. Реакция имеет очень высокую энергию активации (величины $E^{0-в}$ свидетельствуют об относительных энергиях реагентов и продуктов, но не дают никакой информации о пути протекания реакций).

2. Реальные условия протекания реакции не являются стандартными и поэтому реальные величины E отличаются от стандартных величин $E^{0-в}$.

Литература:

1. Б.Д. Степин, А.А. Цветков. Неорганическая химия. Москва, "Высшая школа", 1994.

2. З.Е. Гольбрайх. Практикум по неорганической химии. Москва, "Высшая школа", 1979.

3. Л.М. Смирнова, П.А. Жуков. Химия в школе, №3, 2000.