Молдошев А.М., Полтавская В.П.

КЫЧКЫЛДАНУУ-КАЛЫБЫНА КЕЛҮҮ РЕАКЦИЯЛАРЫН ОКУТУУНУН МЕТОДИКАСЫ

Молдошев А.М., Полтавская В.П.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

A.M. Moldoshev, V.P. Poltavskaya

METHODS OF STUDYING OXIDATION-REDUCTION REACTIONS

УДК: 372.854: 542.943

Бул макалада кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары боюнча студенттерди кантип окутуу методикасы каралган. Кошулмадагы элементтин кычкылдануу даражасын билүү менен, анын башка кошулмаларга карата химиялык касиетин жана реакциялык активдүүлүгүн, кычкылдандыргыч же калыбына келтиргич экенин алдын ала айтууга болот. Ошондой эле кычкылдануу-калыбына келүү реакциясынын теңдемесин түзүү жана алардын коэффициенттерин табуунун ыкмалары көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: *кычкылдануу, калыбына келүү, кычкылдандыргыч, калыбына келтиргич, валенттүүлүк, кычкылдануу даражасы, электрондук баланс, ион-электрондук метод.*

В этой статье рассмотрена методика изучения студентов по теме окислительно-восстановительных реакций. Зная какую величину имеет степень окисления элемента в соединении возможно предсказать его химические свойства и реакционную активность по отношению к другим соединениям, а также является ли данное соединение окислителем или восстановителем. Также показано как составить уравнения окислительно-восстановительных реакций и нахождение их коэффициентов.

Ключевые слова: *окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, валентность, степень окисления, электронный баланс, ионно-электронный метод.*

The technique of studying oxidation-reduction reactions (redox reactions) by the students is considered in this article. Knowing the oxidation state of the element in the compound it is possible to predict its chemical properties and reactivity related to other compounds, and whether this compound is an oxidizing agent or a reducing agent. Also how to write equation of oxidation-reduction reactions and finding their coefficients is shown.

Key words: *oxidation, reduction, oxidiser, reducing agent, valence, oxidation state, electronic balance, ion-electron method.*

Среди химических реакций, в том числе и в природе, **окислительно-восстановительные реакции** являются самыми распространенными. К их числу относятся, например, фотосинтез, обмен веществ, биологические процессы, а также сжигание топлива, получение металлов и многие другие реакции. Окислительно-восстановительные реакции издавна успешно использовались человечеством в различных целях, но сама электронная теория окислительно-восстановительных процессов появилась совсем недавно – в начале XX века. Для того, чтобы перейти к современной теории окисления-восстановления, необходимо ввести несколько понятий – это **валентность, степень окисления и строение электронных оболочек атомов**.

Валентность – понятие сложное, которое возникло вместе с понятием химической связи и определяется, как свойство атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента, т.е. это способность атомов образовывать химические связи в соединениях.

Степень окисления иногда называют окислительным числом, электрохимической валентностью или состоянием окисления и является понятием условным.

Определяя **степень окисления атомов** необходимо следовать следующим правилам:

1. В молекулах простых веществ и металлов степень окисления атомов равна 0.
2. Водород почти во всех соединениях имеет степень окисления равную +1 (и только в гидридах активных металлов равную -1).
3. Для атомов кислорода в его соединениях типична степень окисления -2 (исключения: OF_2 и пероксиды металлов, степень окисления кислорода соответственно равна +2 и -1).
4. Постоянную степень окисления имеют также атомы щелочных (+1) и щелочноземельных (+2) металлов, а также фтора (-1)
5. В простых ионных соединениях, степень окисления равна по величине и знаку его электрическому заряду.
6. Для ковалентного соединения, более электроотрицательный атом имеет степень окисления со знаком «–», а менее электроотрицательный – со знаком «+».
7. Для комплексных соединений указывают степень окисления центрального атома.
8. Сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю.

Например, определим степень окисления Se в соединении H_2SeO_3

Так, степень окисления водорода равна +1, кислорода -2, а сумма всех степеней окисления равна 0,

составим выражение, учитывая число атомов в соединении $H_2^{+}Se^{x}O_3^{-2}$:

(+1)2 + x + (–2)3 = 0, откуда

x = + 4,

т.е. $H_2^{+}Se^{+4}O_3^{-2}$

Зная какую величину имеет степень окисления элемента в соединении возможно предсказать его химические свойства и реакционную активность по отношению к другим соединениям, а также является ли данное соединение **восстановителем** или **окислителем**. Эти понятия в полной мере раскрываются в **теории окисления-восстановления**:

- *Окисление* – это процесс потери электронов атомом, ионом или молекулой, что приводит к повышению степени окисления.

$Al^0 - 3e^- = Al^{+3}$;

$O^{-2} - 2e^- = O_2$;

$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$

- *Восстановление* – это процесс при котором атом, ион или молекула приобретают электроны, что приводит к понижению степени окисления.

$Ca^{+2} + 2e^- = Ca^0$;

$2H^+ + 2e^- = H_2$

- *Окислители* – соединения, принимающие электроны в ходе химической реакции, а *восстановители* – отдающие электроны соединения. Восстановители во время реакции окисляются, а окислители – восстанавливаются.

- *Сущность окислительно-восстановительных реакций* – перемещение электронов (или смещение электронных пар) от одних веществ к другим, сопровождающихся изменением степеней окисления атомов или ионов. В таких реакциях один элемент не может окислиться без восстановления другого, т.к. передача электронов всегда вызывает и окисление и восстановление. Таким образом, общее число электронов, отнимаемое при окислении у одного элемента, совпадает с числом электронов, получаемых другим элементом при восстановлении.

Так, если элементы в соединениях находятся в своих высших степенях окисления, то они будут проявлять только окислительные свойства, в связи с тем, что отдавать электроны они уже больше не могут. Напротив, если элементы в соединениях находятся в своих низших степенях окисления, то они проявляют только восстановительные свойства, т.к. присоединять электроны они больше не могут. Атомы элементов в промежуточной степени окисления, в зависимости от условий протекания реакции, могут быть как окислителями, так и восстановителями. Приведем пример: сера в своей высшей степени окисления +6 в соединении H_2SO_4, может проявлять только окислительные свойства, в соединении H_2S – сера находится в своей низшей степени окисления –2 и будет проявлять только восстановительные свойства, а в соединении H_2SO_3 находясь в промежуточной степени окисления +4, сера может быть, как окислителем, так и восстановителем.

1. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления

В реакциях данного типа перемещение электронов осуществляется между различными молекулами, атомами или ионами, т.е. окислитель и восстановитель являются различными веществами, например

MnO2 + 4HBr = MnBr2 + Br2 + 2H2O

Здесь MnO2 – окислитель, HBr – восстановитель

2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

В реакциях такого типа перемещение электронов происходит внутри одного соединения, т.е. и окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же сложного вещества (молекулы), например

2AgNO3 = 2Ag + 2NO2 + O2

Здесь Ag+1 – окислитель, O–2 – восстановитель.

3. Реакции диспропорционирования (реакции самоокисления-самовосстановления).

В реакциях этого типа окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в одинаковой степени окисления (обязательно промежуточной). В результате образуются новые соединения, в которых атомы этого элемента обладают различной *степенью окисления,* например

3HNO2 = HNO3 + 2NO + H2O

Здесь N+3 (в молекуле HNO2) является и окислителем и восстановителем.

Наиболее распространенными и многообразными являются реакции первого типа (межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления).

Составление уравнений реакций окисления-восстановления. Для осуществления окислительно-восстановительных реакций (ОВР) необходимо одновременное присутствие веществ, взаимно противоположных по своей способности отдавать или присоединять электроны. Кроме этого, протекание некоторых реакций окисления-восстановления возможно лишь при определенных условиях (реакция среды, температура, катализатор, концентрация веществ и др).

Алгоритм составления уравнений реакций окисления-восстановления.

При составлении уравнений реакций окисления-восстановления необходимо придерживаться определенной последовательности:

1. Найти среди исходных веществ окислитель и восстановитель.

Для этого прежде всего необходимо расставить степени окисления элементов и сравнить их окислительно-восстановительные свойства.

2. Записать продукты реакции.

Правильно определить продукты реакции помогут ваши знания о строении атомов элементов, их свойствах и свойствах их соединений. Важно помнить, что в реакциях межатомного и межмолекуляр-

ного окисления-восстановления, свободный кислород, как правило, не выделяется. Выделение кислорода происходит при взаимодействии пероксидов с сильными окислителями, а также в некоторых реакциях с участием озона и фтора. Например,

$$2KMnO4 + 5Na2O2 + 8H2SO4 = 2MnSO4 + 5O2\uparrow + +5\ Na2SO4 + K2SO4 + 8H_2O$$

$$SiO2 + 2F2 = SiF4 + O2\uparrow$$

$$PbS + 4O3 = PbSO4 + 4O2\uparrow$$

В других случаях атомы кислорода, входящие в состав молекул окислителя (или восстановителя) связываются в молекулы воды при участии ионов водорода H^+, например

$$HNO2 + HI = NO + I2 + H2O$$

При написании **продуктов реакции** необходимо учитывать **характер среды**. Следует помнить, что в **кислой среде** образуются соли одно-, двух- и трехзарядных катионов – хлориды, бромиды, сульфаты, нитраты.

Для создания *кислой среды*, как правило используют разбавленную *серную кислоту*.

Щелочную среду создают, как правило, растворами KOH или NaOH. В щелочной среде не могут образовываться кислоты и кислотные оксиды, а образуются соли. Чтобы не ошибиться при написании продуктов реакций, вначале следует написать продукты окисления и восстановления, а потом только другие вещества, степень окисления которых не изменяется в процессе реакции. Итак, образуемые в результате реакции продукты, определяются условиями проведения реакции и природой окислителя и восстановителя. Ниже представлены схемы окислительно-восстановительных реакций **соединений марганца и хрома** в различных средах.

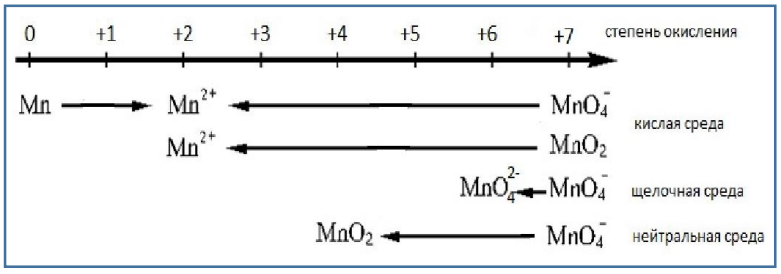

Схема ОВР соединений марганца

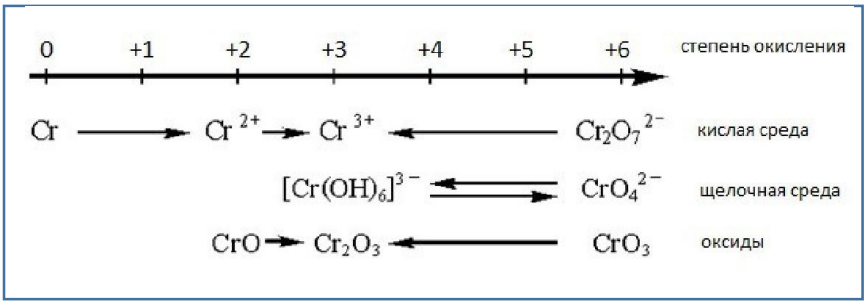

Схема ОВР соединений хрома

Спецификой многих ОВР является то, что при составлении их уравнений подбор коэффициентов вызывает затруднение. Для облегчения подбора коэффициентов чаще всего используют **метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций).** Рассмотрим применение каждого из этих методов на примерах.

Метод электронного баланса.

В его основе лежит **следующее правило**: общее число электронов, отдаваемое атомами-восстановителями, должно совпадать с общим числом электронов, которые принимают атомы-окислители.

В качестве примера составления ОВР рассмотрим процесс взаимодействия сульфита натрия с перманганатом калия в кислой среде.

1. **Сначала необходимо составить схему реакции:** записать вещества в начале и конце реакции, учитывая, что в кислой среде MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} (см. схему):

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = =Na_2SO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

2. **Далее определим какие из соединений являются** окислителем и восстановителем; найдем их степень окисления в начале и конце реакции:

$$Na_2S^{+4}O_3 + KMn^{+7}O_4 + H_2SO_4 = = Na_2S^{+6}O_4 + Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Из приведенной схемы понятно, что в процессе реакции происходит увеличение степени окисления серы с +4 до +6, таким образом, S^{+4} отдает 2 электрона и является **восстановителем**. Степень окисления марганца уменьшилась от +7 до +2, т.е. Mn^{+7} принимает 5 электронов и является **окислителем**.

3. **Составим электронные уравнения и найдем коэффициенты при окислителе и восстановителе**.

$S^{+4} - 2e^- = S^{+6}$ ¦ 5 *восстановитель, процесс окисления*

$Mn^{+7} + 5e^- = Mn^{+2}$ ¦ 2 *окислитель, процесс восстановления*

Чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, принятых восстановителем, необходимо:

- Число электронов, отданных восстановителем, поставить коэффициентом перед окислителем.
- Число электронов, принятых окислителем, поставить коэффициентом перед восстановителем.

Таким образом, 5 электронов, принимаемых окислителем Mn^{+7}, ставим коэффициентом перед восстановителем, а 2 электрона, отдаваемых восстановителем S^{+4} коэффициентом перед окислителем:

$$5Na_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + H_2SO_4 = 5Na_2S^{+6}O_4 + +2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

4. **Далее надо уравнять количества атомов элементов, не изменяющих степень окисления,** в такой последовательности: число атомов металлов, кислотных остатков, количество молекул среды (кислоты или щелочи). В последнюю очередь подсчитывают количество молекул образовавшейся воды.

Итак, в нашем случае число атомов металлов в правой и левой частях совпадают.

По числу кислотных остатков в правой части уравнения найдем коэффициент для кислоты.

В результате реакции образуется 8 кислотных остатков SO_4^{2-}, из которых 5 – за счет превращения $5SO_3^{2-} \rightarrow 5SO_4^{2-}$, а 3 – за счет молекул серной кислоты $8SO_4^{2-} - 5SO_4^{2-} = 3SO_4^{2-}$.

Таким образом, серной кислоты надо взять 3 молекулы:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

5. **Аналогично, находим коэффициент для воды по числу ионов водорода, во взятом количестве кислоты**

$$6H^+ + 3O^{-2} = 3H_2O$$

Окончательный вид уравнения следующий:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + +2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Признаком того, что коэффициенты расставлены правильно является равное количество атомов каждого из элементов в обеих частях уравнения.

Ионно-электронный метод (метод полуреакций)

Реакции окисления-восстановления, также как и реакции обмена, в растворах электролитов происходят с участием ионов. Именно поэтому ионно-молекулярные уравнения ОВР более наглядно отражают сущность реакций окисления-восстановления. При написании ионно-молекулярных уравнений, сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы записывают в виде молекул (в недиссоциированном виде). В ионной схеме указывают частицы, подвергающиеся изменению их *степеней окисления*, а также характеризующие среду, частицы: H^+– *кислая среда*, OH^- – *щелочная среда* и H_2O – *нейтральная среда.*

Рассмотрим пример составления уравнения реакции между **сульфитом натрия и перманганатом калия в кислой среде.**

1. **Сначала необходимо составить схему реакции**: записать вещества в начале и в конце реакции:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + +K_2SO_4 + H_2O$$

2. **Запишем уравнение в ионном виде**, сократив те ионы, которые не принимают участие в процессе окисления-восстановления:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- + 2H^+ = Mn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$$

3. **Далее определим окислитель и восстановитель и составим полуреакции процессов восстановления и окисления.**

В приведенной реакции **окислитель – MnO_4^-** принимает 5 электронов восстанавливаясь в кислой среде до Mn^{2+}. При этом освобождается кислород, входящий в состав MnO_4^-, который, соединяясь с H^+, образует воду:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Восстановитель SO_3^{2-} – окисляется до SO_4^{2-}, отдав 2 электрона. Как видно образовавшийся ион SO_4^{2-} содержит больше кислорода, чем исходный SO_3^{2-}. Недостаток кислорода восполняется за счет молекул воды и в результате этого происходит выделение $2H^+$:

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$$

4. **Находим коэффициент для окислителя и восстановителя**, учитывая, что окислитель присоединяет столько электронов, сколько отдает восстановитель в процессе окисления-восстановления:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ ¦ 2 *окислитель, процесс восстановления*

$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$ ¦ 5 *восстановитель, процесс окисления*

5. **Затем необходимо просуммировать обе полуреакции**, предварительно умножая на найденные коэффициенты, получаем:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O = = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+$$

Сократив подобные члены, находим ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

6. **Запишем молекулярное уравнение,** которое имеет следующий вид:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + +2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Далее рассмотрим пример составления уравнения реакции между **сульфитом натрия и перманганатом калия в нейтральной среде.**

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O = Na_2SO_4 + MnO_2 + KOH$$

В **ионном виде** уравнение принимает вид:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- + H_2O = MnO_2 + SO_4^{2-} + OH^-$$

Также, как и предыдущем примере, окислителем является MnO_4^-, а восстановителем SO_3^{2-}.

В нейтральной и слабощелочной среде MnO_4^- принимает 3 электрона и восстанавливается до MnO_2. SO_3^{2-} – окисляется до SO_4^{2-}, отдав 2 электрона.

Полуреакции имеют следующий вид:

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$ ¦ 2 *окислитель, процесс восстановления*

$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$ ¦ 3 *восстановитель, процесс окисления*

Запишем ионное и молекулярное уравнения, учитывая коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + H_2O = 2\,MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

И еще один пример – составление уравнения реакции между **сульфитом натрия и перманганатом калия в щелочной среде.**

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + KOH = Na_2SO_4 + K_2MnO_4 + H_2O$$

В **ионном виде** уравнение принимает вид:

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- = MnO_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

В щелочной среде окислитель MnO_4– принимает 1 электрон и восстанавливается до MnO_4^{2-}. Восстановитель SO_3^{2-} – окисляется до SO_4^{2-}, отдав 2 электрона.

Полуреакции имеют следующий вид:

$MnO_4^- + e^- = MnO_2$ ¦ 2 *окислитель, процесс восстановления*

$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$ ¦ 1 *восстановитель, процесс окисления*

Запишем ионное и молекулярное уравнения, учитывая коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$$SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 2K_2MnO_4 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

Необходимо отметить, что не всегда при наличии окислителя и восстановителя, возможно самопроизвольное протекание ОВР. Поэтому для количественной характеристики силы окислителя и восстановителя и для определения направления реакции пользуются значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Литература:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия М: Высшая школа, 2002. - Ч. 1, раздел 5, глава 6.
2. Полторак О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. - М: МГУ, 1994. - Глава 7, §7, 9.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия, строение вещества и реакционная способность. - М: Мир, 1972.
4. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. - М: Мир, 1975. - Т. 2. - С. 90.
5. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. - М., 1997. Глава 6. - С. 91.

Рецензент: к.хим.н., профессор Сагындыков Ж.С.