

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКО-РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Технологии металлов»

ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
и для самостоятельной работы студентов
технических специальностей*

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



Могилев 2013

УДК 54
ББК 24.1
Х 46

Рекомендовано к опубликованию
учебно-методическим управлением
ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»

Одобрено кафедрой «Технологии металлов» «26» ноября 2012 г.,
протокол № 3

Составители: канд. биол. наук, ст. преподаватель И. А. Лисовая;
канд. хим. наук, доц. И. М. Лужанская

Рецензент ст. преподаватель Н. Л. Николаева

В методических указаниях рассмотрены основные вопросы раздела
«Окислительно-восстановительные реакции». Представлены примеры ре-
шения типовых задач. Приведены условия заданий для самостоятельной
работы.

Учебное издание

ХИМИЯ

Ответственный за выпуск	Д. И. Якубович
Технический редактор	А. А. Подошевка
Компьютерная верстка	Н. П. Полевничая

Подписано в печать . Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать трафаретная. Усл.-печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 71 экз. Заказ №

Издатель и полиграфическое исполнение
Государственное учреждение высшего профессионального образования
«Белорусско-Российский университет»
ЛИ № 02330/0548519 от 16.06.2009.
Пр. Мира, 43, 212000, Могилев.

© ГУ ВПО «Белорусско-Российский
университет», 2013



1 Окислительно-восстановительные реакции

Среди разнообразных процессов и явлений, протекающих в окружающем нас мире, важное место занимают окислительно-восстановительные реакции. Например, такие жизненно важные процессы, как дыхание и фотосинтез включают стадии окисления и восстановления. Процессы сжигания обеспечивают основную часть энергопотребления человечества и работу транспорта. Химическая энергетика, металлургия, разнообразные процессы химической промышленности, включая электролиз, – вот неполный перечень тех областей, где окислительно-восстановительные реакции (ОВР) играют ключевую роль.

Без изучения ОВР невозможно понять современную неорганическую химию.

1.1 Степень окисления

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется. Наличие атомов, у которых в ходе реакции изменяется степень окисления, – характерный признак ОВР.

Степень окисления (СО) – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов). Следует помнить, что величина СО выражается не в кулонах, а в количестве отданных (принятых) электронов. Заряд одного электрона равен $1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл.

При записи степени окисления у символа элемента справа сверху указывают сначала знак, а затем цифру, в то время как для реально существующих ионов и эффективных зарядов атомов указывают сначала цифру, а потом знак. Например, запись Ca^{+2} формально означает кальций в степени окисления +2, а запись Ca^{2+} отвечает реально существующему иону кальция с зарядом 2+. Степень окисления элемента также указывают римской цифрой в скобках, следующей сразу без пробела за названием или символом элемента. Например, записи: железо(III) и Fe(III) – используются для обозначения железа в степени окисления +3.



1.2 Правила расчета степени окисления

Правило 1

В соединениях с ионной связью степени окисления элементов равны зарядам ионов. Например:

$\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$	Степень окисления натрия = +1 Степень окисления хлора = -1
$\text{Ca}^{+2}\text{F}_2^{-1}$	Степень окисления кальция = +2 Степень окисления фтора = -1
$\text{Mg}^{+2}\text{O}^{-2}$	Степень окисления магния = +2 Степень окисления кислорода = -2

Правило 2

В соединениях с ковалентной неполярной связью – в молекулах простых веществ – степени окисления элементов равны нулю.

Например: H_2^0 , Cl_2^0 , F_2^0 , Si^0 , C^0 , S^0 , Al^0 , Zn^0 , Cr^0 ...

В простых веществах только благородных газов, представляющих собой одноатомные молекулы при н.у., валентность элемента равна нулю. Атомы остальных элементов проявляют ненулевую валентность, например, валентность углерода в алмазе равна четырем. Однако степень окисления углерода при этом принимается равной нулю, так как нет преимущественных смещений электронной плотности между эквивалентными атомами углерода.

Правило 3

В соединениях с ковалентной полярной связью степень окисления элемента – это условный заряд его атома в молекуле, если считать, что молекула состоит из ионов, т. е. рассматривать ковалентные полярные связи как ионные. При этом считают, что общие электронные пары полностью переходят к атомам элементов с большей электроотрицательностью (ЭО).

Например, в молекуле хлороводорода HCl связь $\text{H} : \text{Cl}$ ковалентная полярная. Если общая электронная пара полностью перейдет к атому хлора ($\text{ЭО}_{\text{Cl}} > \text{ЭО}_{\text{H}}$), то связь станет ионной. На атоме H появится заряд +1, на атоме хлора будет заряд -1. Следовательно, степени окисления атомов в молекуле равны: $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{-1}$.

Для установления степени окисления элементов в соединениях можно пользоваться значениями электроотрицательности элементов (таблица 1).



Таблица 1 – Электроотрицательность элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,2						(H)			He
2	Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0			Ne
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,1			Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5 _{II} 1,6 _{IV}	V 1,6 _{III} 1,7 _{IV} 1,9 _V	Cr 1,6 _{II} 1,7 _{III} 2,2 _{VI}	Mn 1,6 _{II} 1,7 _{III} 1,9 _{IV} 2,3 _{VII}	Fe 1,8 _{II} 1,9 _{III}	Co 1,9 2,0	Ni 1,9 2,0
	Cu 1,8 _I 2,0 _{II}	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,9			Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4 _{II} 1,5 _{IV}	Nb 1,6 _{III} 1,8 _V	Mo 1,8 _{IV} 2,1 _{VI}	Tc 1,9 _V 2,2 _{VI}	Ru 2,0 _{II} 2,1 _{IV} 2,2 _{VII}	Rh 2,0 2,1 2,2	Pd 2,1 2,2 2,3
	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 1,8 _{II} 2,0 _{IV}	Sb 1,9 _{III} 2,2 _V	Te 2,3	I 2,6			Xe
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La- Lu*	Hf 1,3 _{II} 1,5 _{IV}	Ta 1,5 _{III} 1,7 _V	W 1,8 _{IV} 2,1 _{VI}	Re 1,9 _V 2,2 _{VII}	Os 2,0 _{II} 2,1 _{IV} 2,3 _{VI}	Ir 2,1 2,2 2,3	Pt 2,1 2,2 2,4
	Au 2,0 _I 2,3 _{III}	Hg 1,8	Tl 1,4 _I 1,9 _{III}	Pb 1,9 _{II} 2,1 _{IV}	Bi 2,0 _{III} 2,2 _V	Po 2,2	At 2,3			Rn
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac- Lr**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	

Примечание – * – лантаноиды; ** – актиноиды

Напомним, что величина относительной электроотрицательности (ЭО) характеризует способность атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную плотность. Чем больше ЭО атома, тем сильнее притягивает он общую электронную пару. Иначе говоря, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов.

Как видно из таблицы 1, ЭО элемента не является постоянной величиной: она зависит от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении (в таблице 1 значения валентности указаны рядом со значением ЭО элемента римскими цифрами), и от того, с атомами каких элементов

соединен данный атом. Чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его ЭО; тем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его ЭО.

При этом следует иметь в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а йода – 2,6. Поэтому в соединении PI_3 общие электроны смещены к атомам йода, и степени окисления фосфора и йода равны соответственно +3 и –1. Однако в нитриде йода I_3N степени окисления азота и йода равны –3 и +1, поскольку электроотрицательность азота (3,0) выше электроотрицательности йода (2,6).

Правило 4

Любая молекула является электронейтральной. Поэтому *алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле всегда равна нулю, в ионе – заряду иона.*

Некоторые элементы во всех сложных веществах имеют постоянную степень окисления.

1 Постоянную степень окисления имеют щелочные элементы (+1), бериллий, магний, щелочно-земельные элементы (+2), фтор (–1).

Элементы с постоянной степенью окисления	Степень окисления
Щелочные металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	+1
Элементы II группы (кроме Hg): Be, Mg Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd	+2
Алюминий Al	+3
Фтор F	–1

2 Водород и кислород в большинстве сложных веществ имеют постоянные степени окисления, но есть исключения.

Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления +1, а в его соединениях с s-элементами и в некоторых других соединениях она равна –1. Степень окисления кислорода, как правило, равна –2. К важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения, где она равна –1, и фторид кислорода OF_2 , в котором степень окисления кислорода равна +2.



Элемент	Степень окисления в большинстве соединений	Исключения
H	+1	Гидриды активных металлов: NaH^{-1} , KH^{-1} , CaH^{-1}
O	-2	Пероксиды водорода и металлов: $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$ Фторид кислорода: O^{+2}F_2

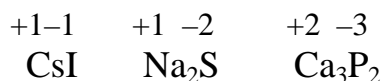
Все другие элементы в различных соединениях имеют разные степени окисления, т. е. являются элементами с переменной степенью окисления. Для элементов с непостоянной степенью окисления ее значение всегда нетрудно подсчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле *равна нулю*. Если расчет ведется для элемента, входящего в состав молекулярного иона, то сумма степеней окисления всех атомов в этом ионе равна заряду иона.

Определим в качестве примера степень окисления углерода в CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Обозначим ее через x . Тогда, помня, что степень окисления водорода равна +1, а кислорода -2, получим

CO	$x + (-2) = 0$	$x = +2$
CO_2	$x + 2(-2) = 0$	$x = +4$
CH_4	$x + 4(+1) = 0$	$x = -4$
C_2H_6	$2x + 6(+1) = 0$	$x = -3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2x + 6(+1) + (-2) = 0$	$x = -2$

Необходимо знать, что:

- металлы во всех сложных соединениях имеют только положительные степени окисления;
- неметаллы могут иметь и положительные, и отрицательные степени окисления. В соединениях с металлами и водородом степени окисления неметаллов всегда отрицательные. В бинарных ионных соединениях, атомы неметалла, как правило, проявляют минимальные CO , например:



- высшая (максимальная) степень (BCO) окисления элемента, как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе;
- низшая (минимальная) степень окисления (HCO) металлов равна нулю.



Низшая степень окисления неметаллов обычно равна номеру группы, в которой находится элемент, минус 8.

$$VCO = \text{номер группы}$$

для металлов = 0

$$HCO$$

для неметаллов = номер группы – 8

– значения степеней окисления элемента между высшей и низшей степенями окисления называются промежуточными.

Например, элемент-неметалл азот (V группа) может иметь следующие степени окисления:

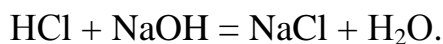
–3	–2	–1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Низшая степень окисле- ния	<div style="position: absolute; top: -5px; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%);">Промежуточные степени окисления</div>							Высшая степень окисле- ния
–3	–2	–1	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH ₃	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅

Знание степеней окисления элементов позволяет делать выводы о химических свойствах веществ, в состав которых входят эти элементы.

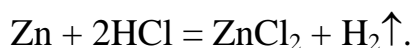
1.3 Окислительно-восстановительные реакции

Все химические реакции можно разбить на две группы. В реакциях первой группы степень окисления всех элементов, входящих в состав реагирующих веществ, остается неизменной, а в реакциях второй группы степень окисления одного или нескольких элементов изменяется.

В качестве примера реакций первой группы можно привести реакцию нейтрализации:



Примером реакции второй группы может служить взаимодействие металла с кислотой:



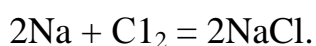
Если при реакции нейтрализации ни один элемент не изменяет своей степени окисления, то во втором примере степень окисления цинка изменяется от 0 до +2, а водорода – от +1 до 0.

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления элементов, называются **окислительно-восстановительными**.

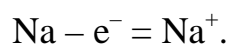


Окислительно-восстановительные реакции имеют очень большое значение в биологических системах. Фотосинтез, дыхание, пищеварение – все это цепи окислительно-восстановительных реакций. В технике значение окислительно-восстановительных реакций также очень велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных соединений.

Простым примером окислительно-восстановительной реакции может служить реакция образования ионного соединения из простых веществ, например, взаимодействие натрия с хлором:

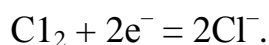


Эта реакция, как всякая гетерогенная реакция, протекает в несколько стадий. В ходе одной из них атомы натрия превращаются в положительно заряженные ионы; степень окисления натрия изменяется от 0 до +1:



Такой процесс – *отдача электронов, сопровождающаяся повышением степени окисления элемента*, – называется **окислением**.

Электроны, отдаваемые натрием, принимаются атомами хлора, которые превращаются при этом в отрицательно заряженные ионы; степень окисления хлора изменяется от 0 до –1:



Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления элемента, называется **восстановлением**.

Таким образом, в рассматриваемой реакции натрий окисляется, а хлор восстанавливается.

*Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется **восстановителем**, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, – **окислителем***. Следовательно, в данном примере натрий – восстановитель, а хлор – окислитель.

Из уравнений процессов восстановления и окисления видно, что одна молекула хлора, восстанавливаясь, присоединяет два электрона, а окисление одного атома натрия сопровождается отдачей одного электрона. Общее число электронов в системе не изменяется: *число электронов, отдаваемых атомами восстановителя (натрия), равно числу электронов, присоединяемых молекулами окислителя (хлора)*. Поэтому одна молекула хлора может окислить два атома натрия.

1.3.1 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакции.

Окислительно-восстановительные реакции обычно уравнивают одним из двух ниже рассмотренных методов: методом электронного баланса и



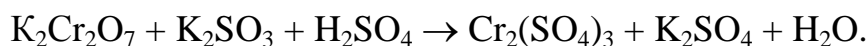
методом полуреакций.

1.3.1.1 Метод электронного баланса.

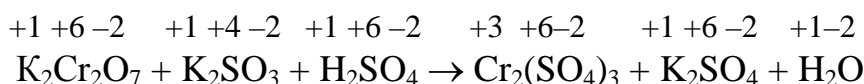
Метод электронного баланса уравнивания окислительно-восстановительных реакций заключается в выполнении следующего правила: *число электронов, отданных всеми частицами восстановителей, всегда равно числу электронов, присоединенных всеми частицами окислителей в данной реакции.*

Уравнивание окислительно-восстановительных реакций этим методом требует знания формул исходных веществ и продуктов реакции, умения рассчитывать степени окисления элементов в молекулах и ионах и строгого соблюдения очередности действий. Проиллюстрируем это на конкретном примере окисления сульфита калия дихроматом калия в кислой среде.

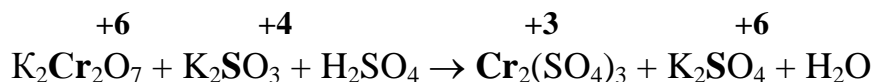
1 *Записываем уравнение реакции:*



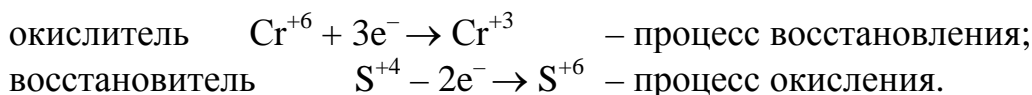
2 *Определяем СО всех элементов:*



3 *Находим элементы, изменившие СО в процессе реакции:*



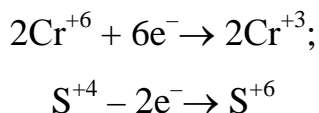
и условно записываем процессы окисления и восстановления элементов в их соединениях:



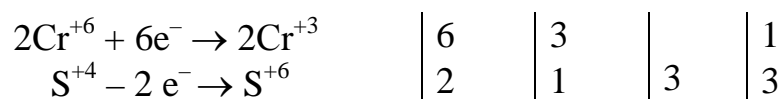
4 *Затем составляется электронный баланс.*

Для этого подсчитывают число электронов, которое нужно присоединить всеми атомами окислителя, входящими в состав молекулы окислителя, и прибавляют их число в левой части схемы процесса восстановления.

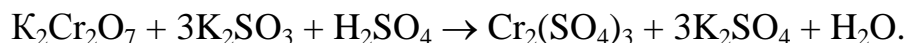
В данном примере хром из степени окисления +6 переходит в степень окисления +3, поэтому нужно прибавить три электрона (3e^-). Однако в молекуле окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится два атома хрома, тогда в соответствующей схеме указываются эти два атома хрома слева и справа и увеличивается в 2 раза число присоединяемых электронов. Аналогично поступают и с восстановителем, только теперь в левой части схемы отнимают электроны. В результате имеем



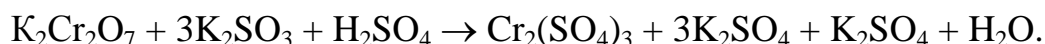
Электронный баланс достигается тогда, когда числа электронов в каждой из этих схем, взятых целое число раз, равны друг другу. Для этого находим наименьшее общее кратное для числа отданных и принятых электронов – это 6. Видно, что молекула окислителя присоединяет в 3 раза больше электронов, чем молекула восстановителя их отдает. Поэтому, чтобы соблюдался электронный баланс, второй процесс – окисление восстановителя – должен осуществляться в 3 раза чаще, чем первый. Это отражается коэффициентами справа от записанных схем:



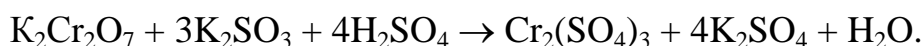
5 Полученные коэффициенты ставим перед окислителем и восстановителем в левой части уравнения и перед продуктами их восстановления и окисления – в правой части уравнения (коэффициент 1 не пишется):



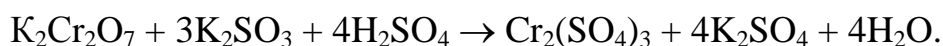
6 Далее сначала уравниваем ионы металла, не изменяющие своей степени окисления, а участвующие лишь в связывании анионов среды. В данном примере такими ионами являются ионы K^+ , входившие в состав дихромата калия. После перехода хрома в состав молекулы сульфата хрома они остались несвязанными. За счет среды реакции – серной кислоты они объединяются с сульфат-ионами. Поэтому для уравнивания этих ионов калия переписываем их в правую часть уравнения в составе новой молекулы сульфата калия:



7 Определяем коэффициент перед средой. Средой является серная кислота, которая поставляет сульфатные группы SO_4^{2-} для связывания катионов в виде солей. В правой части уравнения видно, что в составе солей находится семь сульфатных групп, причем три из них получены в результате окисления сульфита калия. Значит, на солеобразование потребовались оставшиеся четыре сульфатные группы. Поэтому перед формулой серной кислоты в уравнении реакции ставим коэффициент 4:



8 Уравниваем число атомов водорода за счет подбора коэффициента в правой части уравнения перед водой (коэффициент равен 4):

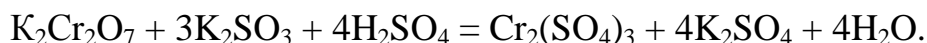


9 Проверяется правильность подбора коэффициентов подсчетом числа атомов кислорода слева и справа в уравнении реакции:

$$7 + 9 + 16 = 12 + 16 + 4$$

$$32 = 32.$$

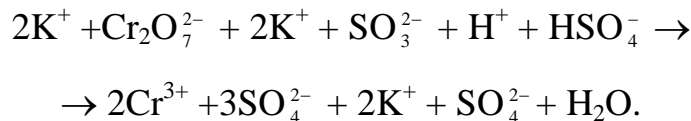
Равенство имеется, значит, в уравнении реакции стрелку \rightarrow можно заменить знаком равенства. Уравнение реакции составлено:



1.3.1.2 Метод полуреакций.

Метод применяется для уравнивания реакций, протекающих в растворах. При этом отпадает необходимость в определении степеней окисления. Часто при уравнивании этим методом сначала неизвестны и продукты реакции – они выявляются в ходе самого уравнивания. Однако для правильного применения этого метода необходимо уметь записывать ионно-молекулярные реакции. Рассмотрим тот же самый пример.

Запишем исходные вещества реакции окисления сульфита калия дихроматом калия в ионно-молекулярной форме. При этом учитываем, что все сильные электролиты записывают в виде ионов:



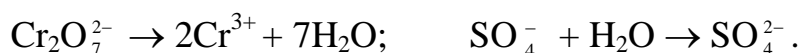
Известно, что в кислой среде дихромат-ион, восстанавливаясь, переходит в ион хрома Cr^{3+} , а сульфит-ион, окисляясь, превращается в сульфат-ион. Запишем эти процессы в виде двух полуреакций:



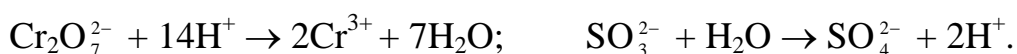
Цель дальнейших действий заключается в том, чтобы в данных полуреакциях вместо стрелок, отражающих возможное направление реакции, поставить знаки равенства. Это можно будет сделать тогда, когда в левой и правой частях каждой полуреакции будут совпадать виды элементов, число их атомов и суммарные заряды всех частиц. Чтобы добиться этого, используют дополнительные ионы и молекулы среды. Обычно ими являются ионы водорода (в кислой среде), гидроксид-ионы (в щелочной) и молекулы воды. В первой полуреакции слева содержится два атома хрома, а в правой части – один. Уравниваем их число, ставя коэффициент 2 в правой части:



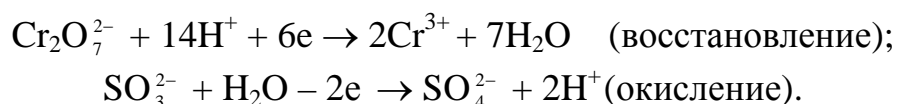
Теперь в каждой полуреакции уравнены числа атомов хрома и серы, однако не равны числа атомов кислорода. Дополнительные атомы кислорода в полуреакциях вводятся добавлением молекул воды в правой или левой частях уравнений полуреакций. В первой полуреакции справа не хватает семи атомов кислорода, поэтому добавляем туда семь молекул воды. Во второй полуреакции теперь уже слева не хватает одного атома кислорода, поэтому добавляем слева одну молекулу воды:



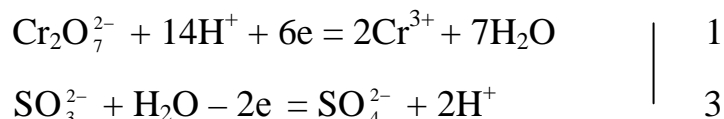
Однако теперь появились атомы водорода в обеих полуреакциях. Их число уравнивают соответствующим добавлением в другой части уравнения эквивалентного числа ионов водорода:



Теперь уравнены все элементы, входящие в уравнения полуреакций. Осталось уравнять заряды частиц. В правой части первой полуреакции сумма всех зарядов частиц равна +6, в то время как слева заряд равен +12. Равенства зарядов добиваемся добавлением в левую часть уравнения шести отрицательных зарядов в виде электронов (6e). Аналогично в уравнении второй полуреакции необходимо вычесть слева 2e. Теперь можем поставить и знаки равенства в уравнениях обеих полуреакций:

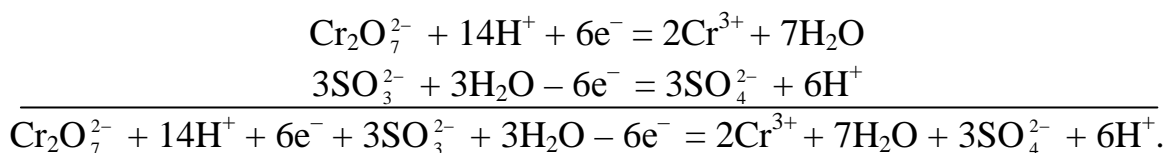


В рассматриваемом примере отношение числа электронов, принимаемых в процессе восстановления, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно 6 : 2. Для получения суммарного уравнения реакции надо, суммируя уравнения процессов восстановления и окисления, учесть это соотношение – умножить уравнение восстановления на 2, а уравнение окисления – на 6. Или, сокращая данные множители на 2, уравнение окисления умножаем на 1, а уравнение восстановления – на 3. При этом в записи обычно справа от вертикальной черты проставляются необходимые множители:

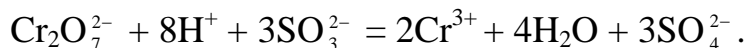


Умножая на полученные коэффициенты все члены уравнений полуреакций и суммируя между собой только правые и только левые их части, получаем окончательное уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:

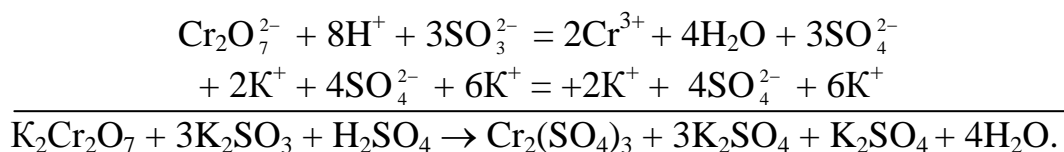




Сокращая подобные члены, получаем



Данное уравнение реакции может быть представлено и в молекулярной форме с добавлением необходимых ионов в левую и правую части уравнения:



1.4 Важнейшие окислители и восстановители

Какие вещества могут проявлять свойства окислителей, а какие – восстановителей? Как известно, окислитель содержит в своем составе элемент, понижающий свою степень окисления, а восстановитель содержит элемент, степень окисления которого повышается в ходе реакции. Следовательно, окислителями могут быть прежде всего соединения высших, а восстановителями – низших степеней окисления, присущих данному элементу.

Металлы проявляют в своих соединениях обычно положительную степень окисления, и низшая их степень окисления равна нулю. Иначе говоря, низшей степенью окисления они обладают только в свободном состоянии. Действительно, все свободные металлы способны, хотя и в различной степени, проявлять восстановительные свойства. На практике в качестве восстановителей применяют алюминий, магний, натрий, калий, цинк и некоторые другие металлы. Если металлу присущи несколько степеней окисления, то те его соединения, в которых он проявляет низшую из них, также обычно являются восстановителями, например, соединения железа (II), олова (II), хрома (II), меди (I).

Окислителями могут быть те соединения металлов, в которых степень окисления металла велика – равна номеру группы, в которой находится металл, или близка к нему. На практике применяют, в частности, аммиачный раствор оксида серебра, аммиачный раствор сульфата меди (II), хлорид ртути (II), диоксид свинца PbO_2 , хлорид железа (III), хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), перманганат калия KMnO_4 , диоксид марганца MnO_2 .

Неметаллы проявляют как положительную, так и отрицательную сте-



пень окисления. Естественно, что соединения, содержащие неметаллы в высших положительных степенях окисления, могут быть окислителями, а соединения, в которых неметалл проявляет отрицательную степень окисления, – восстановителями.

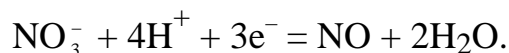
К широко применяемым в промышленности восстановителям относятся водород, углерод (в виде угля или кокса) и монооксид углерода CO.

К сильным окислителям принадлежат неметаллы верхней части VI и VII групп периодической системы. Сильные окислительные свойства этих веществ объясняются большой электроотрицательностью их атомов. Сильнее всего окислительные свойства выражены у фтора, но в практике чаще пользуются в качестве окислителей кислородом, хлором и бромом.

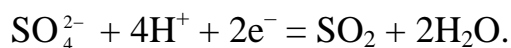
К соединениям, применяемым в качестве окислителей, относятся также кислоты. Наибольшее практическое значение имеют соляная, серная и азотная кислоты. При этом элементом-окислителем в соляной кислоте является водород, в азотной – азот, в разбавленной серной – водород, в концентрированной – сера. Поэтому уравнение процесса восстановления соляной и разбавленной серной кислот имеет вид:



Азотная кислота, в зависимости от ее концентрации, температуры и природы восстановителя, может восстанавливаться до различных степеней окисления азота. Одним из обычных продуктов ее восстановления является оксид азота NO:



При восстановлении концентрированной серной кислоты также могут образовываться различные продукты. Одним из них может быть диоксид серы:



Из других соединений неметаллов, применяемых в качестве окислителей, можно указать на пероксид водорода, соли кислот, в которых кислотообразующий элемент проявляет высокую степень окисления – хлораты KClO₃, перхлораты KClO₄.

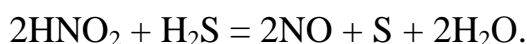
1.5 Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление

Соединения высшей степени окисления, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисления элемента может в этом случае только понижаться. Соединения низшей степени окисления могут быть, наоборот, только восстановителями; здесь степень окисления элемента



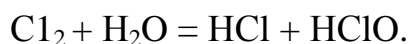
может только повышаться. Если же элемент находится в промежуточной степени окисления, то его атомы могут, в зависимости от условий, как принимать, так и отдавать электроны. В первом случае степень окисления элемента будет понижаться, во втором – повышаться. Поэтому соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью – способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями.

Так, азот образует соединения, в которых степень его окисления изменяется от -3 (аммиак и соли аммония) до $+5$ (азотная кислота и ее соли). Азот, входящий в состав аммиака, может выступать только в качестве восстановителя, азот азотной кислоты – только в качестве окислителя. Азотистая же кислота HNO_2 и ее соли, где степень окисления азота равна $+3$, вступают в реакции как с сильными окислителями, так и с сильными восстановителями. В первом случае HNO_2 окисляется до азотной кислоты, во втором – восстанавливается обычно до оксида азота NO . В качестве примеров окислительно-восстановительной двойственности азотистой кислоты можно привести реакции:

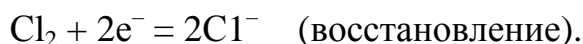


Кроме азотистой кислоты, окислительно-восстановительной двойственностью обладают сера, йод, пероксид водорода и ряд других веществ.

Вещества, содержащие элемент в промежуточной степени окисления, обладают в ряде случаев еще одним характерным свойством. Оно состоит в том, что в определенных условиях такое вещество претерпевает процесс, в ходе которого часть элемента окисляется, а часть – восстанавливается. Этот процесс называется *самоокислением–самовосстановлением*. Так, при взаимодействии хлора с водой получается смесь соляной и хлорноватистой (HClO) кислот:



Здесь и окисление, и восстановление претерпевает хлор:

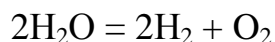


Самоокисление–самовосстановление называют еще *диспропорционированием*.

Некоторые сложные вещества в определенных условиях (обычно при нагревании) претерпевают *внутримолекулярное окисление–восстановление*. При этом процессе одна составная часть вещества служит окислителем, а другая – восстановителем. Примерами внутримолекулярного окисления–восстановления могут быть многие процессы термической диссо-

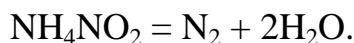


циации. Так, в ходе термической диссоциации водяного пара



кислород окисляется (его степень окисления возрастает от -2 до 0), а водород восстанавливается (его степень окисления уменьшается от $+1$ до 0).

Другим примером может служить реакция разложения нитрита аммония, применяемая в лабораторной практике для получения чистого азота:



Здесь ион NH_4^+ окисляется, а ион NO_2^- восстанавливается до свободного азота.

Контрольные вопросы и задачи

Вопросы для контроля

1 Чему равны степени окисления элементов в соединениях с ионной связью?

2 Чему равны степени окисления элементов в соединениях с неполярной ковалентной связью (в молекулах простых веществ)?

3 Что такое степень окисления элемента в соединениях с полярной ковалентной связью?

4 Чему равна алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле? Почему?

5 Какие элементы имеют постоянную степень окисления во всех сложных веществах?

6 Какие степени окисления имеют водород и кислород в большинстве сложных веществ? Какие Вы знаете исключения?

7 Какие степени окисления (положительные или отрицательные) имеют атомы металлов и неметаллов в сложных веществах?

8 Чему равны высшие и низшие степени окисления элементов?

9 Какие степени окисления называются промежуточными?

Упражнения для самостоятельной работы

1 Определите степени окисления и валентности:

- а) фосфора в: PH_3 , P_2O_3 , H_3PO_4 , Mg_3P_2 ;
- б) брома в: NaBr , HBrO , KBrO_3 , Br_2O_5 ;
- в) хрома в: Cr_2O_3 , K_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$;
- г) марганца в: MnO , KMnO_4 , MnCl_2 , H_2MnO_4 ;
- д) серы в: CaS , SO_3 , H_2SO_3 , BaSO_4 ;

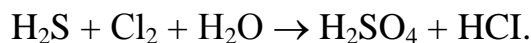
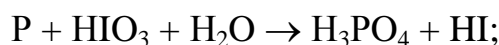


- е) кремния в: SiO_2 , H_2SiO_3 , SiH_4 , SiCl_4 ;
 ж) хлора в: HClO , HClO_2 , BaCl_2 , Cl_2O_7 ;
 з) железа в: Fe_2O_3 , Fe_2S_3 , FeSO_4 , H_2FeO_4 ;
 и) азота в: HNO_2 , NH_3 , N_2 , Ca_3N_2 .

Модель выполнения упражнения для самостоятельной работы № 1

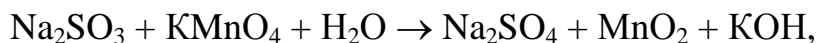
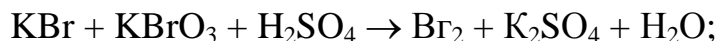
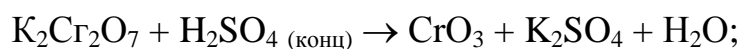
Соединения	Степень окисления азота	Графические формулы	Валентность азота
HNO_2	+3	$\text{H}-\text{O}-\text{NO}$	III
NH_3	-3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	III
N_2	0	$\text{N} \equiv \text{N}$	III
Ca_3N_2	-3	$\text{Ca} = \text{N} - \text{Ca} - \text{N} = \text{Ca}$	III

2 Реакции протекают по схемам:



Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

3 Какие из реакций, протекающих по схемам:

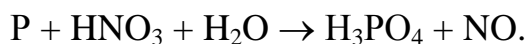


являются окислительно-восстановительными. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель.

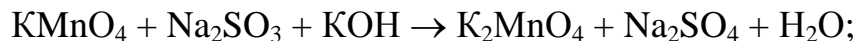
4 По степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции,



идущей по схеме

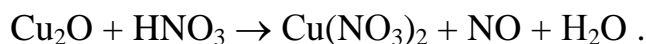


5 Реакции протекают по схемам:



Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

6 Укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях: $Mn^{6+} \rightarrow Mn^{2+}$; $I^{5+} \rightarrow I^-$; $N^{3-} \rightarrow N^{5+}$. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме:

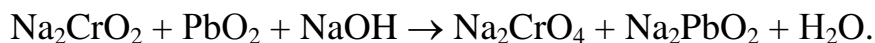


7 Реакции протекают по схемам:

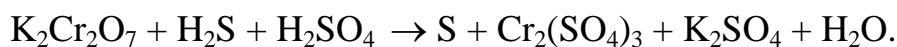
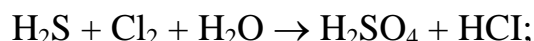


Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

8 Исходя из степени окисления хрома, иода и серы в соединениях $K_2Cr_2O_7$, KI , H_2SO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме



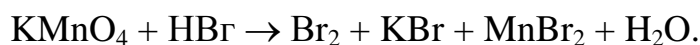
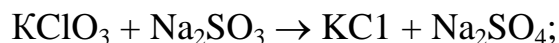
9 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

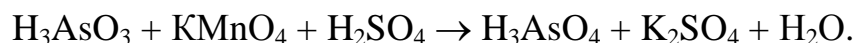
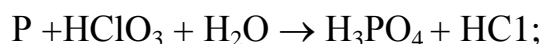


10 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



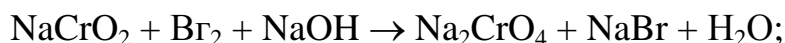
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

11 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



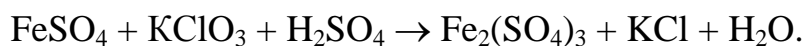
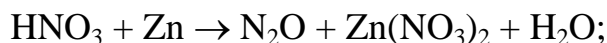
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

12 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



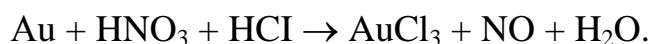
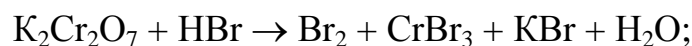
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

13 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

14 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакции, протекающих по схемам:



Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.



15 Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами NH_3 и KMnO_4 ; HNO_2 и HI ; HCl и H_2Se ? Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



16 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



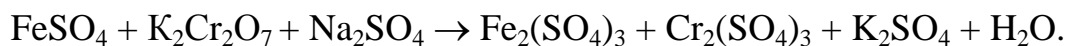
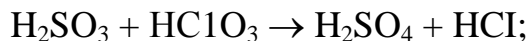
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

17 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



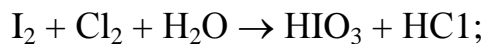
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

18 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



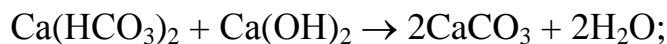
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

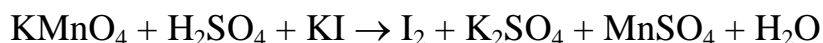
19 Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

20 Какие из реакций, протекающих по схемам:





являются окислительно-восстановительными?

Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель.

Список литературы

1 **Глинка, Н. Л.** Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. – М. : Интеграл-Пресс, 2006. – 728 с.

2 **Коровин, Н. В.** Общая химия: учебник для технических направлений и специальностей вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000. – 558 с.

3 **Тамм, М. Е.** Неорганическая химия : учебник в 3 т. Т. 1 : Физико-химические основы неорганической химии / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Академия, 2004. – 240 с.

4 **Жарский, И. М.** Теоретические основы химии : сборник задач / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск : Аверсэв, 2004. – 397 с.: ил.

