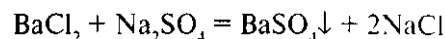


Лекція за темою «Окисно-відновні реакції»

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин та продуктів їх взаємодії, хімічні реакції ділять на дві групи. До першої групи належать реакції, які перебігають без зміни ступеня окиснення елементів. Продукти реакції у даному випадку утворюються внаслідок перегрупування атомів чи іонів. До них належать реакції:

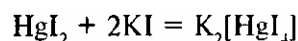
обміну



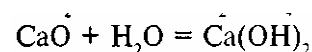
полімеризації



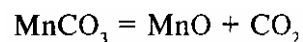
комплексоутворення



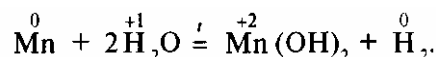
сполучення (деякі реакції)



термічного розкладу (деякі реакції)



До другого типу належать реакції, які перебігають зі зміною ступеня окиснення елементів. Такі реакції називають окиснювально-відновними:



У 1905—1914 роках російські хіміки Л.В. Писаржевський, А.І. Михайленко, С.О. Даїн, М.О. Шилов сформулювали теорію окиснювально-відновних реакцій.

Окисно-відновними називають реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних молекул або іонів до інших, внаслідок чого змінюються ступені окиснення елементів.

Основні поняття окиснювально-відновних процесів

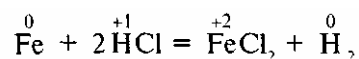
Речовину, яка містить елемент, що віддає електрони, називають **відновником**.

Процес віддачі електронів атомами, молекулами, простими чи складними іонами, внаслідок якого збільшується ступінь окиснення елементів, називають **окисненням**. Умовно приймають, що у процесі окиснення відновник віддає електрони, а у процесі відновлення — окисник їх приєднує, при цьому будову частинок, природу хімічного зв'язку та механізм процесу не враховують.

Речовину, яка містить елемент, що приєднує електрони, називають **окисником**.

Процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, який спричиняє зменшення ступеня окиснення елементів, називають **відновленням**.

Наприклад, у реакції:



залізо та водень змінюють ступінь окиснення. Залізо є відновником, оскільки у реакції кожен атом заліза віддає два електрони, внаслідок чого його ступінь окиснення збільшується — відбувається процес окиснення заліза. Окисником реакції є катіони водню, які приєднують електрони, зменшують ступінь окиснення від +1 до 0, внаслідок чого іони водню відновлюються.

Електронні рівняння цих перетворень мають вигляд:



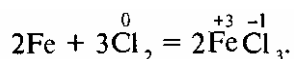
Процеси відновлення та окиснення елементів перебігають одночасно і загальне число електронів, відданих відновником, дорівнює загальному числу електронів, які приймає окисник.

Окиснювально-відновні властивості простих речовин та сполук елементів

Окиснювально-відновна активність простих речовин залежить від конфігурації валентних електронів їх атомів, тому **активність визначають за положенням елементів у періодичній системі.**

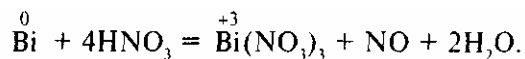
У головних підгрупах елементів періодичної системи із збільшенням атомного номера елемента відновні властивості простих речовин зростають, а окиснювальні — зменшуються. *Це зумовлено збільшенням числа енергетичних рівнів у елементів підгрупи і, відповідно, збільшенням їх атомних радіусів, внаслідок чого зовнішні електрони атомів утримуються слабше.*

У межах періоду із збільшенням порядкового номера елемента зростає число зовнішніх електронів, енергетичний рівень стає більш стійким, тому атоми елементів легше приєднують електрони, ніж віддають. Відповідно відновні властивості простих речовин **у межах періоду** зменшуються, а окиснювальні — зростають і стають максимальними у галогенів, серед яких найбільш активним є фтор. Внаслідок окиснювально-відновних реакцій галогени відновлюються до відповідних галогенід-іонів:

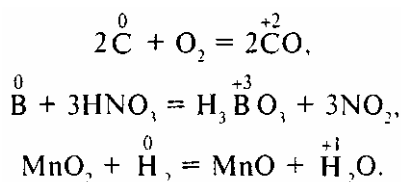


Оскільки метали мають у зовнішньому енергетичному рівні від одного до трьох електронів, їх прості речовини можуть бути лише відновниками. Отже, **прості**

речовини елементів ІА, ІІА груп, усіх побічних підгруп, лантаноїдів та актиноїдів виявляють лише відновні властивості. Внаслідок реакції вони окиснюються до відповідних катіонів. Тому метали називають **елементами-відновниками**:



Для неметалів характерним є процес приєднання електронів, тому їх називають **елементами-окисниками**. Однак лише фтор має виключно окиснювальні властивості, він лише приєднує електрони. Інші неметали можуть не лише приймати, але і віддавати електрони та виявляти **окиснювально-відновну двоїстість**. Як відновники, неметали окиснюються до сполук, в яких мають позитивні ступені окиснення:



Однак відновні властивості неметалів проявляються слабше, ніж окиснювальні. Як окисники, неметали відновлюються до сполук, в яких проявляють негативні ступені окиснення.

Таким чином, **залежно від положення елементів у періодичній системі** їх окиснювально-відновні властивості змінюються від виражених відновних у лужних металів до окиснювальних у галогенів.

У елементів середніх груп періодичної системи мало виражені окиснювальні та відновні властивості, вони виявляють слабо виражену окиснювально-відновну двоїстість.

Оскільки електронегативність елементів характеризує неметалічні властивості їх простих речовин, за значенням електронегативності можна оцінювати окиснювально-відновні властивості простих речовин елементів.

Елементи-окисники мають велике значення електронегативності: $\chi = 3,5\text{—}4,0$.

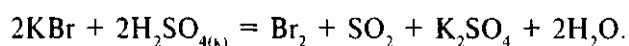
Елементи-відновники мають електронегативність меншу за одиницю $\chi \leq 1$.

Елементи, які в однаковій мірі проявляють окиснювальні та відновні властивості, мають значення електронегативності $\chi \approx 2$, що відповідає поділу елементів на метали та неметали.

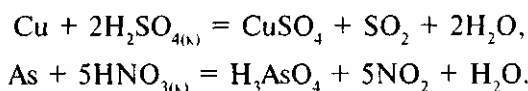
Катіони металів у вищому ступені окиснення мають лише окиснювальні властивості, оскільки атоми цих елементів уже віддали валентні електрони і тепер спроможні лише приймати їх. *Найбільші окиснювальні властивості мають катіони малоактивних металів. Це катіони Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , які відновлюються внаслідок реакції до відповідних елементів або катіонів у нижчому ступені окиснення.*

Катіони лужних і лужноземельних металів — слабкі окиснювачі. У нижчому ступені окиснення катіони металів мають окиснювально-відновну двоїстість, з більш вираженими відновними властивостями. *Так, катіони Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} є сильними відновниками, вони здатні віддавати електрони і утворювати катіони у вищому ступені окиснення.*

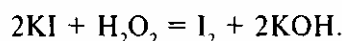
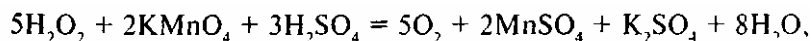
Неметали у нижчому ступені окиснення мають лише відновні властивості. Наприклад, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} -іони мають завершену електронну конфігурацію ns^2np^6 , тому вони лише віддають електрони, окиснюючись до атомів відповідних елементів:



Залежно від ступеня окиснення елементів, складні речовини мають відновні або окиснювальні властивості. Якщо елементи (метали або неметали) знаходяться у сполуці у вищому ступені окиснення, то **сполука або іон має лише окиснювальні властивості** та відновлюється внаслідок реакції до сполуки, яка містить елемент у нижчому ступені окиснення. Так, оксиди Mn_2O_7 , N_2O_5 , CrO_3 , Cl_2O_7 , PbO_2 є сильними окисниками. Аніони солей або кислот, які містять елемент (метал або неметал), у вищому ступені окиснення мають сильні окиснювальні властивості. Наприклад, сполуки, які містять SO_4^{2-} , NO_3^- , BiO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , SeO_4^{2-} , ClO_3^- -іони, є сильними окиснювачами, здатними окиснювати малоактивні метали та неметали:



Якщо до складу сполук входять елементи, які знаходяться у проміжному ступені окиснення, то такі речовини мають **окиснювально-відновну двоїстість**. Пероксид водню H_2O_2 , нітрит натрію NaNO_2 , сульфит натрію Na_2SO_3 , діоксид марганцю MnO_2 , оксид хрому(III) Cr_2O_3 у реакціях виявляють окиснювально-відновну двоїстість. Наприклад, H_2O_2 у реакції з KMnO_4 є відновником, а при взаємодії з KI виявляє окиснювальні властивості:



Найважливіші окисники та відновники

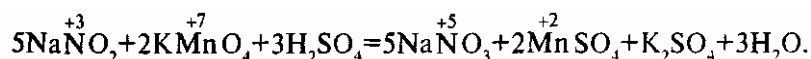
Відновники	Окиснена форма відновника
Метали	У кислому середовищі утворюють катіони: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ У нейтральному середовищі утворюють оксиди і гідроксиди: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ $\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ У лужному середовищі утворюють гідроксокомплекс: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
Неметали з малим значенням електро-негативності	$\text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^{+1}$ $\text{C} - 4\bar{e} = \text{C}^{+4}$ у формі CO_2 $\text{S} - 4\bar{e} = \text{S}^{+4}$ у формі SO_2 у надлишку кисню та у формі SO_3^{2-} у лужному середовищі $\text{S} - 6\bar{e} = \text{S}^{+6}$ у формі SO_4^{2-} у кислому середовищі дією сильних окисників
Катіони металів у нижчому ступені окиснення	Утворюють катіони у вищому ступені окиснення або входять до складу аніонів. $\text{Fe}^{+2} - \bar{e} = \text{Fe}^{+3}$ $\text{Cr}^{+3} - 3\bar{e} = \text{Cr}^{+6}$ у формі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі у формі CrO_4^{2-} у лужному середовищі $\text{Mn}^{+2} - 2\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$ у формі MnO_2 у нейтральному середовищі $\text{Mn}^{+2} - 4\bar{e} = \text{Mn}^{+6}$ у формі MnO_4^{2-} у лужному середовищі $\text{Mn}^{+2} - 5\bar{e} = \text{Mn}^{+7}$ у формі MnO_4^- у кислому середовищі
Аніони неметалів (аіони безкисневих кислот)	$2\text{Br}^- - 2\bar{e} = \text{Br}_2$ $\text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0$ дією KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{кон.})$, O_2 $\text{S}^{-2} - 6\bar{e} = \text{S}^{+4}$ у формі SO_2 у надлишку кисню $\text{S}^{-2} - 8\bar{e} = \text{S}^{+6}$ у формі SO_4^{2-} дією сильних окисників $\text{HNO}_3(\text{лим})$, хлорна вода
Молекули та іони, які мають атом неметала у проміжному ступені окиснення	$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} = \text{S}^{+6}$ у формі SO_4^{2-} дією сильних і середньої сили окисників $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ у кислому середовищі H_2O_2 окиснюється до O_2 $\text{N}^{+3} - 2\bar{e} = \text{N}^{+5}$ у кислому середовищі NO_2^- окиснюється до NO_3^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ за недостатчого сильних окисників хлорної та бромної води $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 8\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$ у надлишку хлорної та бромної води $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ у реакції із слабкими окисниками I_2 , FeCl_3
Окисники	Відновлена форма окисників
Неметали з великим значенням електро-негативності	Приєднують електрони з утворенням відповідних аніонів: $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{O}_2 + 4\bar{e} = 2\text{O}^{2-}$ у формі H_2O у кислому середовищі, у формі OH^- у лужному середовищі $\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$ у присутності сильних відновників
Катіони металів у вищому ступені окиснення	Приєднують електрони та утворюють катіони у нижчому ступені окиснення або атоми відповідних елементів: $\text{Fe}^{+3} + 1\bar{e} = \text{Fe}^{+2}$ $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$

Окисники	Відновлена форма окисників
Іон водню H^+	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ у реакціях з металами, які розміщені в електрохімічному ряді напруг до водню
Іони та молекули, які містять елемент у вищому або високому ступені окиснення	Елемент приєднує електрони і понижує ступінь окиснення: $Cr^{+6} + 3\bar{e} = Cr^{+3}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Cr^{3+} $Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Mn^{2+} $Mn^{+7} + 3\bar{e} = Mn^{+4}$ у нейтральному середовищі у формі MnO_2 $Mn^{+7} + \bar{e} = Mn^{+6}$ у сильно лужному середовищі у формі MnO_4^{2-} $S^{+6} + 2\bar{e} = S^{+4}$ у формі SO_2 у реакції концентрованої H_2SO_4 з неметалами та малоактивними металами Pb, Cu, Hg, Ag $S^{+6} + 6\bar{e} = S^0$ та $S^{+6} + 8\bar{e} = S^{-2}$ у реакції з активними металами $N^{+5} + \bar{e} = N^{+4}$ у формі NO_2 у реакції концентрованої HNO_3 з неметалами та малоактивними металами Cu, Hg, Ag $N^{+5} + 3\bar{e} = N^{+2}$ у формі NO при взаємодії розведеної HNO_3 з малоактивними металами $N^{+5} + 4\bar{e} = N^{+1}$ у формі N_2O при взаємодії розведеної HNO_3 з активними металами $N^{+5} + 8\bar{e} = N^{-3}$ у формі NH_4NO_3 при взаємодії дуже розведеної HNO_3 з активними металами при нагріванні
Іони та молекули, які містять елемент у проміжному ступені окиснення	$H_2O_2 + 2\bar{e} = 2OH^-$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$ пероксид водню H_2O_2 відновлюється до гідроксил-іонів OH^- у лужному середовищі, до H_2O у кислому середовищі $N^{+3} + \bar{e} = N^{+2}$ у формі NO при взаємодії нітриту в кислому середовищі

Типи окиснювально-відновних реакцій

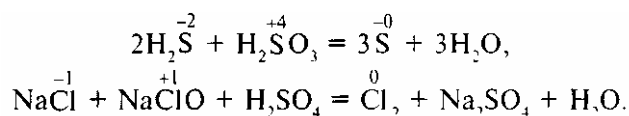
Розрізняють три основних типи окиснювально-відновних реакцій: міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний та диспропорціонування (дисмутації або самоокиснення-самовідновлення).

Міжмолекулярними називають окиснювально-відновні реакції, в яких елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул:

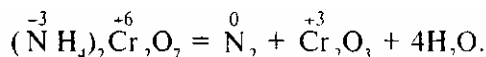


У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення азот, що входить до складу нітриту натрію, та марганець, який міститься у молекулі перманганату калію. Елементи, що окиснюються та відновлюються, входять до складу різних молекул. До міжмолекулярних окиснювально-відновних реакцій також належать реакції між речовинами, які містять один елемент у різних ступенях окиснення.

Після реакції цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

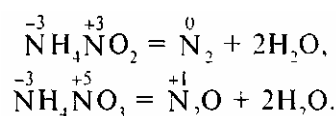


Окиснювально-відновні реакції, внаслідок яких змінюють ступінь окиснення два різних елементи, що входять до складу однієї молекули, називають **внутрішньомолекулярними** реакціями. Реакції термічного розкладу сполук є внутрішньомолекулярними окиснювально-відновними реакціями:



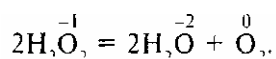
У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення атоми двох елементів, що входять до складу однієї молекули: відновлюється хром, який зменшує ступінь окиснення від +6 до +3, і окиснюється азот, який збільшує ступінь окиснення від -3 до 0.

До внутрішньомолекулярних окиснювально-відновних реакцій належать також реакції розкладу речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення. Після реакції утворюється сполука, у якій цей елемент має однаковий ступінь окиснення

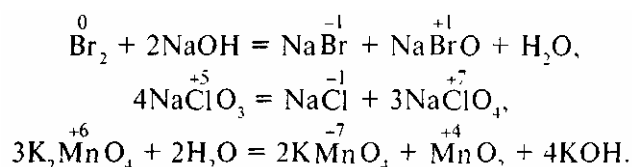


Іноді ці реакції виділяють у окрему групу та називають реакціями **контрдиспропорціонування**, або **контрдисмутації**.

Реакціями **диспропорціонування** (дисмутації) називають окиснювально-відновні реакції, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента. Наприклад, внаслідок розкладання пероксиду водню, атоми кисню одночасно збільшують ступінь окиснення від —1 до 0 (окиснюються) та зменшують його від —1 до —2 (відновлюються):



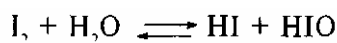
У даній реакції окисником і відновником є кисень, який входить до складу молекули H_2O_2 у ступені окиснення — 1. Подібні реакції можуть відбуватися в тому випадку, коли речовина містить елемент у проміжному ступені окиснення, тоді його атоми можуть одночасно відновлюватися та окиснюватися. Наприклад,



Фактори, що впливають на перебіг окиснювально-відновних реакцій

Окиснювально-відновні реакції відбуваються лише за певних умов: кислотності середовища, температурі, концентрації реагуючих речовин, наявності каталізатора, а для газоподібних речовин, крім вищесказаного, ще й в залежності від тиску.

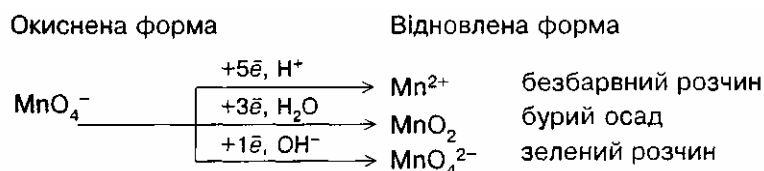
Окиснювально-відновні реакції здійснюються у різному середовищі: кислому (надлишок H^+ -іонів), лужному (надлишок OH^- -іонів) та нейтральному (водному). **Вплив кислотності середовища** у деяких випадках окиснювально-відновної взаємодії має настільки велике значення, що визначає напрямок перебігу реакції або можливість її здійснення. *Наприклад, реакція:*



у лужному середовищі перебігає праворуч, а у кислому — ліворуч. Окиснювальні властивості сполуки хрому(VI) проявляють у кислому середовищі, а відновні сполуки хрому(III) — у лужному. Так, хромат калію у нейтральному середовищі не окиснює нітрит натрію навіть при кип'ятінні. При підкисленні цього розчину реакція відбувається при кімнатній температурі:



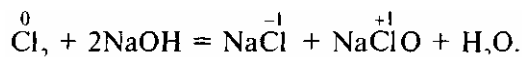
Залежно від кислотності середовища змінюються продукти реакції, тобто процес окиснення або відновлення буде протікати по-різному. Наприклад, перманганат-іон у кислому середовищі відновлюється до катіона Mn^{2+} , у нейтральному до MnO_2 , а у лужному середовищі реакція відбувається з утворенням манганат-іона MnO_4^{2-} :



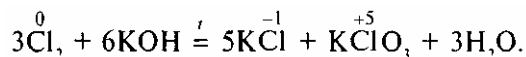
Для створення кислого середовища використовують розведену сірчану кислоту, оскільки азотна кислота будь-якої концентрації є сильним окисником, а соляна — має відновні властивості. Лужне середовище створюють за допомогою розчинів гідроксиду калію або натрію.

Аналогічно на перебіг окиснювально-відновних реакцій **впливає температура**: деякі реакції відбуваються лише при нагріванні або залежно від температури утворюються різні продукти взаємодії. *Наприклад, при кімнатній температурі концентрована азотна кислота не взаємодіє з залізом, хромом, алюмінієм, а концентрована сірчана із свинцем. При нагріванні реакційного середовища указані реакції перебігають бурхливо. При кімнатній температурі у лужному середовищі галогени диспропорціонують з утворенням сполук із ступенем*

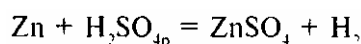
окиснення -1 та $+1$:



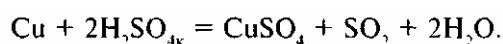
При кип'ятінні реакційної суміші галогени окиснюються сильніше, утворюючи сполуки із ступенем окиснення -1 та $+5$:



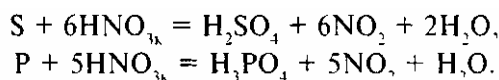
Вплив концентрації реагуючих речовин на окиснювально-відновний процес проявляється при взаємодії кислот з металами та неметалами. Так, розведена сірчана кислота окиснює іоном водню усі метали, розміщені у електрохімічному ряді напруг до водню:



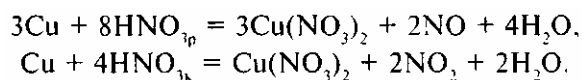
та не взаємодіє з металами, які знаходяться у ряді напруг після водню. Концентрована сірчана кислота окиснює сульфат-іоном малоактивні метали — мідь, ртуть, срібло, розміщені у ряді напруг після водню:



Неметали легше окиснюються концентрованою азотною кислотою:

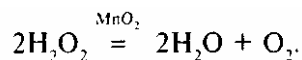


При взаємодії азотної кислоти з металами, залежно від її концентрації, утворюються різні продукти відновлення нітрат-іона.

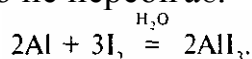


При взаємодії азотної кислоти з активними металами продуктами відновлення нітрат-іона можуть бути N_2 , N_2O , NH_4NO_3 .

Вплив каталізатора на окиснювально-відновну взаємодію розглянемо на прикладі реакції диспропорціонування пероксиду водню та взаємодії алюмінію з йодом. Без каталізатора реакція розкладання пероксиду водню відбувається повільно. При наявності каталізатора, наприклад, діоксиду марганцю MnO_2 , реакція відбувається миттєво:



На взаємодію алюмінію з йодом впливає додавання невеликої кількості води. Без каталізатора реакція практично не перебігає:



Складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій

Для складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій необхідно знати емпіричні формули речовин, які вступають в реакцію, та продуктів реакції. Продукти реакції визначають експериментальне або на основі властивостей елементів.

Окиснювально-відновна реакція можлива лише у тому випадку, коли реакційне середовище має окисник і відновник, тобто речовини, до складу яких входять елементи, здатні зменшувати або збільшувати ступінь окиснення.

Щоб вірно записати рівняння окиснювально-відновної реакції, слід дотриматися закону збереження маси речовин. Тобто у лівій та правій частинах рівняння реакції повинно знаходитися однакове число атомів однотипових елементів. Також необхідно дотриматися закону збереження зарядів: у іонному рівнянні реакції сумарний заряд іонів лівої частини рівняння реакції повинен дорівнювати сумарному заряду іонів — продуктів реакції. При цьому сума зарядів іонів кожної частини рівняння може мати позитивне, негативне значення або дорівнювати нулю.

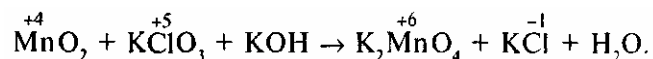
У рівнянні реакції першим записують відновник, а потім окисник. Останньою записують речовину, яка утворює реакційне середовище. Праворуч у рівнянні реакції спочатку записують продукт окиснення відновника, потім продукт відновлення окисника. Останніми записують інші продукти, які утворилися внаслідок реакції.

Для визначення коефіцієнтів у рівнянні окиснювально-відновної реакції використовують два методи: **метод електронного балансу** та **електронно-іонний метод** (метод напівреакцій).

Метод електронного балансу є універсальним, його застосовують для знаходження коефіцієнтів у рівняннях окиснювально-відновних реакцій, які перебігають у будь-якому агрегатному стані — твердому, газоподібному або у розчині. Цей метод **базується на** врахуванні зміни ступенів окиснення елементів вихідних речовин і продуктів реакції.

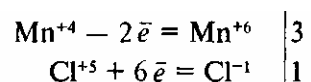
Розглянемо використання методу електронного балансу на прикладі окиснення діоксиду марганцю хлоратом калію у присутності гідроксиду калію у випадку, коли суміш твердих речовин взаємодіє при підвищеній температурі у

розплаві. Спочатку записують схему реакції, в якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії. Потім обчислюють ступені окиснення усіх елементів і знаходять серед них ті, які внаслідок реакції його змінили. Зазначають ці елементи, вказуючи їх ступінь окиснення до та після реакції. Визначають окисник та відновник:

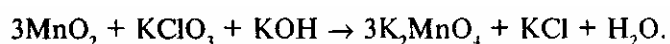


Внаслідок реакції марганець і хлор змінили ступінь окиснення. Атом марганцю віддав два електрони, за рахунок чого збільшив свій ступінь окиснення від +4 до +6, тому діоксид марганцю — відновник, який окиснюється до манганату калію K_2MnO_4 . Атом хлору приєднав шість електронів, зменшив ступінь окиснення від +5 до —1, тому хлорат калію KClO_3 — окисник, який відновився до хлориду калію.

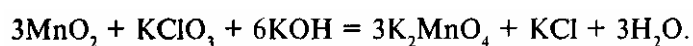
Записують електронні рівняння (схеми), які відображають процеси окиснення та відновлення елементів:



Оскільки число електронів, які віддає відновник, повинно дорівнювати числу електронів, що приєднує окисник, знаходять найпростіші співвідношення числа молей окисника та відновника, які задовольняють цій умові. У наведеному прикладі атом хлору приймає шість електронів, які повинні віддати 3 атоми марганцю. Тому праворуч від електронних рівнянь записують співмножники 1 і 3, за допомогою яких урівнюють число електронів, відданих марганцем і приєднаних хлором. Співмножники 3 і 1 є стехіометричними коефіцієнтами для відновника та окисника у рівнянні окиснювально-відновної реакції:

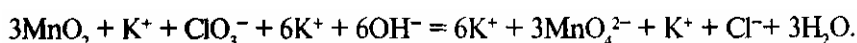


Потім знаходять коефіцієнти для інших речовин, які приймають участь у реакції. Спочатку вурівнюють число усіх катіонів, крім катіона водню H^+ , потім — число аніонів. Щоб урівняти число катіонів калію, необхідно до реакції взяти шість молекул KOH . Відповідно шість іонів водню, які містять молекули гідроксиду калію, утворюють три молекули води:

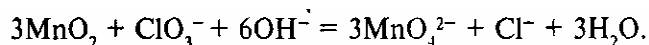


Для перевірки знайдених коефіцієнтів, досить обчислити число атомів кисню у лівій та правій частинах рівняння. Ліворуч речовини містять $6 + 3 + 6 = 15$ атомів

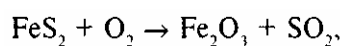
кисню, праворуч $12 + 3 = 15$ атомів кисню. Переписують рівняння окиснювально-відновної реакції в іонній формі:



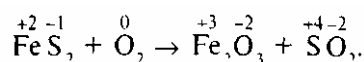
Після скорочення однакових іонів у лівій та правій частинах рівняння, одержують скорочене іонне рівняння окиснювально-відновного процесу:



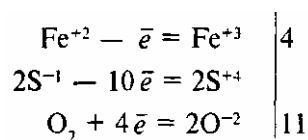
Якщо число елементів, які внаслідок реакції змінюють ступінь окиснення більше двох, то обчислюють загальне число електронів, які віддають відновники та приймають окисники. Так визначають коефіцієнти у рівнянні реакції окиснення дисульфиду заліза киснем. Спочатку записують формули вихідних речовин і продуктів реакції:



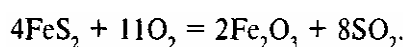
потім знаходять атоми, які змінили ступінь окиснення, визначають окисник та відновник:



У наведеному рівнянні окиснювально-відновної реакції атом заліза віддає електрон, внаслідок чого збільшує ступінь окиснення від +2 до +3. Два атоми сірки, які входять до складу молекули FeS_2 , віддають 10 електронів, по 5 електронів кожний і змінюють ступінь окиснення від -1 до $+4$. Тому атоми заліза та сірки виявляють відновні властивості. Окисником у цій реакції є молекулярний кисень, кожний атом якого приймає два електрони та зменшує ступінь окиснення від 0 до -2 . Записують електронні рівняння окиснювально-відновних процесів і знаходять коефіцієнти для відновника та окисника:



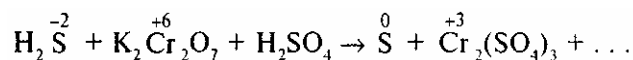
Молекулярне рівняння реакції має вигляд:



Перевіряють знайдені коефіцієнти у рівнянні реакції, обчислюючи число атомів кисню у лівій і правій частинах рівняння: $11 \cdot 2 = 6 + 16$, тобто $22 = 22$.

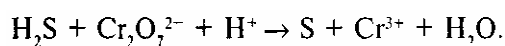
Іонно-електронний метод (метод напівреакцій) використовують для складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій, які перебігають у розчинах

електролітів. Згідно з іонно-електронним методом враховують взаємодію іонів, які реально існують у розчині. За цим методом процеси окиснення та відновлення речовин розглядають окремо і записують їх у вигляді іонних напівреакцій. Прості речовини, слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні сполуки записують у рівнянні у вигляді молекул. Потім рівняння напівреакцій підсумовують у загальне іонне рівняння. При складанні рівнянь окиснювально-відновних реакцій за іонно-електронним методом слід дотриматися певних правил. Розглянемо їх на прикладі складання рівняння взаємодії сірководню H_2S з дихроматом калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у сірчаноокислому середовищі. Експериментальне встановлено, що внаслідок взаємодії оранжевий розчин дихромату калію стає зеленим та утворюється осад. Така зміна реакційного середовища свідчить, що дихромат-іон відновився до катіона хрому(III), а сірководень окиснився до сірки, яка утворила осад. При визначенні коефіцієнтів у рівнянні реакції за іонно-електронним методом послідовність дій така ж, як і за методом електронного балансу. Спочатку складають схему реакції, у якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії, обчислюють ступені окиснення всіх елементів і визначають, які з них внаслідок реакції змінили ступінь окиснення:



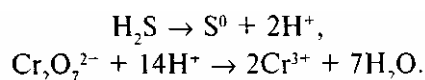
Три крапки у схемі реакції свідчать про те, що внаслідок взаємодії утворюються ще інші продукти реакції, які не приймають участь у окиснювально-відновному процесі.

У даній реакції відновником є сірководень, атом сірки якого віддає два електрони і збільшує ступінь окиснення від -2 до 0 , а окисником — дихромат калію, атом хрому якого приймає три електрони і зменшує ступінь окиснення від $+6$ до $+3$. Складають іонну схему реакції, в якій записують лише ті іони і молекули, які приймають участь у окиснювально-відновному процесі:



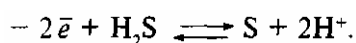
Дотримуючись закону збереження маси речовин, складають рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника таким чином, щоб число атомів кожного елемента у лівій і правій частинах рівняння було однаковим. Тобто, за допомогою коефіцієнтів урівнюють число атомів усіх, крім кисню, елементів у лівій і правій частинах рівняння реакції. Потім урівнюють число атомів

кисню у лівій та правій частинах напівреакції. Якщо реакція перебігає у кислому середовищі, то надлишкові атоми кисню зв'язують іонами водню. До тієї частини напівреакції, яка містить більше атомів кисню, додають катіони водню. На кожний надлишковий атом кисню додають два іони водню, а у протилежну частину рівняння реакції — відповідну кількість утворених молекул H_2O :

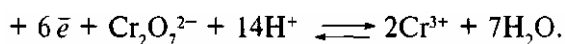


Дотримуючись закону електронейтральності, урівнюють сумарний заряд іонів лівої та правої частин напівреакції додаванням чи відніманням відповідного числа електронів у лівій частині напівреакції. Слід зазначити, що у деяких підручниках електрони записують у ту частину напівреакції, де відбувається процес відновлення окисника. Однак автори дотримуються таких правил складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій, які використовують при наступному вивченні даної теми у курсах аналітичної, органічної та фізичної хімії. Сумарний заряд іонів кожної частини напівреакції обчислюють як алгебраїчну суму їх зарядів.

У напівреакції окиснення сірководню вихідна речовина електронейтральна, тому її заряд дорівнює нулю. Продукти взаємодії у цій напівреакції мають два позитивних заряди $2+$, зумовлені наявністю іонів водню 2H^+ . Щоб дотриматися умови збереження зарядів, слід у ліву частину записати два електрони із знаком мінус. Потім у рівнянні записують оборотні стрілки, оскільки окиснювально-відновний процес є термодинамічною рівновагою:

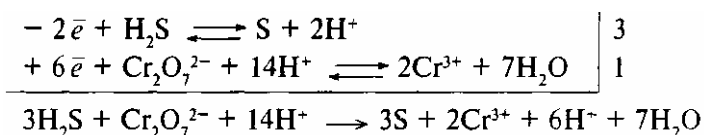


У напівреакції відновлення дихромат-іона вихідні речовини мають дванадцять позитивних зарядів $12+$, а продукти реакції — шість позитивних зарядів $6+$, тому ліворуч у рівняння напівреакції додають шість електронів:

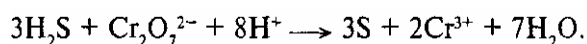


Для складання загального іонного рівняння реакції знаходять такі співвідношення молекул окисника і відновника, щоб число відданих відновником електронів дорівнювало числу електронів, прийнятих окисником. Для цього знаходять найменше кратне для числа відданих і прийнятих електронів, та визначають відповідні співмножники, на які у рівняннях напівреакцій перемножують коефіцієнти біля молекул та іонів. Потім записують іонне рівняння,

підсумовуючи іони і молекули лівої та правої частин напівреакцій:

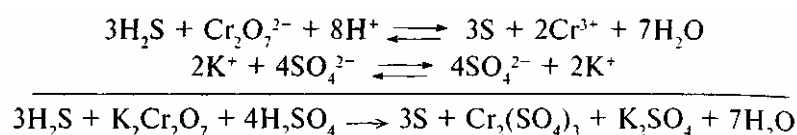


Скорочують однакові іони і молекули. У даному випадку ліву та праву частини рівняння скорочують на шість H^+ і одержують скорочене іонне рівняння:



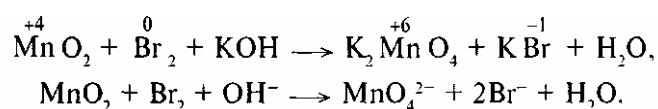
За киснем перевіряють вірність складеного рівняння: число атомів кисню у лівій та правій частинах рівняння дорівнює 7. Заряд іонів правої частини рівняння дорівнює $(2-) + (8+) = 6+$, відповідно лівої частини $2(3+) = 6+$.

На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції таким чином: для кожного катіону підбирають аніон, який знаходиться у розчині, а для кожного аніона — відповідний катіон. Для указаних іонів дотримуються закону збереження маси, тобто їх число у лівій та правій частинах рівняння повинно бути однаковим:



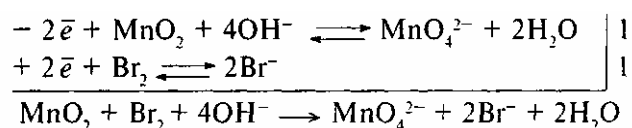
Якщо окиснювально-відновна реакція відбувається у лужному або нейтральному середовищах, то надлишкові атоми кисню у лівій або правій частинах напівреакції зв'язують молекулами води, додаючи на кожний надлишковий атом кисню молекулу H_2O , а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів OH^- . Наприклад, при взаємодії діоксиду марганцю з бромом у лужному середовищі забарвлення розчину із оранжевого стає зеленим і зникає темно-коричневий осад. Це свідчить про відновлення бром (оранжеве забарвлення) до бромід-іонів (безбарвний розчин) і про утворення сполуки манганат-іона, яка зумовлює появу зеленого забарвлення розчину.

Записують схему окиснювально-відновного процесу в молекулярному та іонному вигляді:



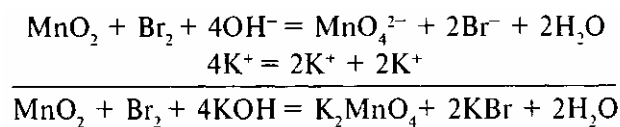
У даній реакції змінюють ступені окиснення марганець від +4 до +6 та бром від 0 до —1. Тому відновником є MnO_2 , а окисником — Br_2 .

Записують рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника:

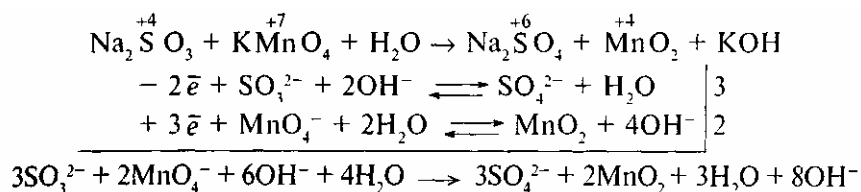


У першій напівреакції діоксид марганцю MnO_2 містить лише два атоми кисню, а продукт реакції MnO_4^{2-} — чотири. Тому у праву частину напівреакції додають дві молекули H_2O , а ліворуч записують чотири гідроксид-іони OH^- .

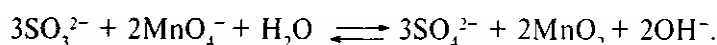
На основі іонного молекулярне рівняння реакції записують так:



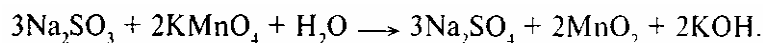
Якщо окиснювально-відновна реакція відбувається у нейтральному середовищі, наприклад, при взаємодії сульфїту натрію Na_2SO_3 з перманганатом калію KMnO_4 , надлишкові атоми кисню також зв'язують молекулами H_2O , а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів:



Після скорочення молекул H_2O та OH^- -іонів у лівій та правій частинах рівняння реакції, скорочене іонне рівняння окиснювально-відновного процесу має вигляд:

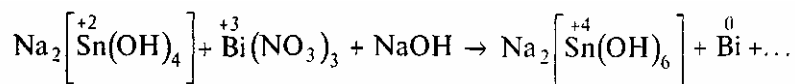


На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції:

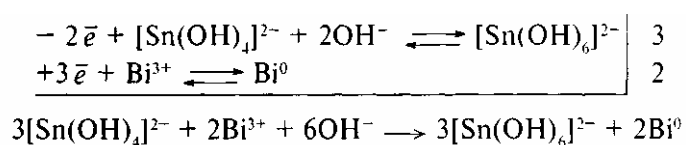


Слід звернути увагу на особливі випадки знаходження коефіцієнтів у рівняннях окиснювально-відновних реакцій.

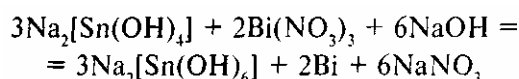
1. Наприклад, у реакції якісного визначення катіонів Sn^{2+} , використовують взаємодію солей олова(II) і вісмуту(III) у лужному середовищі. Експериментальне встановлено, що внаслідок реакції утворюється чорний осад металічного вісмуту, а сполука олова(II) окиснюється до сполуки олова(IV), яка у лужному середовищі знаходиться в розчині у вигляді гідроксокомплексу:



У наведеному прикладі відновником є хлорид олова(II), у лужному середовищі утворює гідросокомплекс $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, а окисником — нітрат вісмуту(III). Записують напівреакції окиснення відновника та відновлення окисника. Рівняння напівреакції окиснення катіону Sn^{2+} записують таким чином: у лівій частині напівреакції тетрагідроксостанат(II)-іон, праворуч — гексагідроксостанат(IV)-іон. Потім, щоб дотриматися закону збереження маси речовин, у ліву частину напівреакції записують два OH^- -іони:

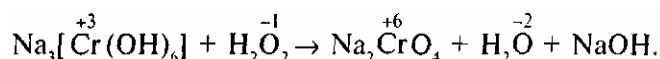


На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:

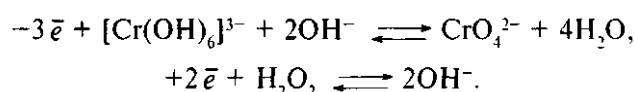


2. У реакції якісного визначення катіона хрому(III) використовують взаємодію його солей з пероксидом водню у лужному середовищі. Експериментальне встановлено, що внаслідок взаємодії зелене забарвлення розчину, зумовлене наявністю гексагідроксо-хромат(III)-іона, стає жовтим, що свідчить про появу у розчині хромат-іона CrO_4^{2-} .

Записують схему реакції:

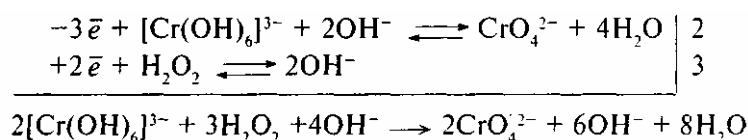


Відновником уданій реакції є гексагідроксохромат(III) натрію, окисником — пероксид водню. Записують напівреакції окиснення гексагідроксохромат(III)-іона та відновлення пероксиду водню:

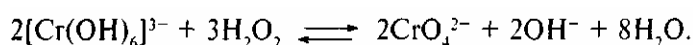


У першому рівнянні реакції спочатку урівнюють число атомів кисню у тій його частині, де відсутні гідроксид-іони. Тобто у праву частину напівреакції на чотири надлишкові атоми кисню додають чотири молекули H_2O , ліворуч — гідроксид-іони у кількості, яка дорівнює різниці між подвійним числом молекул H_2O і числом гідроксид-іонів, які входять до складу комплексного іона, тобто $2 \cdot 4 - 6 =$

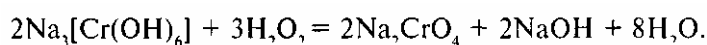
2. Таким чином, у ліву частину першої напівреакції додають два гідроксид-іони. Записують напівреакцію відновлення пероксиду водню у лужному середовищі, з утворенням гідроксид-іонів. Урівнюють віддані відновником і приєднані окисником електрони, знаходять найменше кратне та відповідні співмножники для коефіцієнтів біля окисника та відновника:



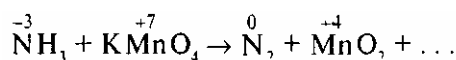
Скорочують ліву та праву частини рівняння на чотири гідроксид-іони:



На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:



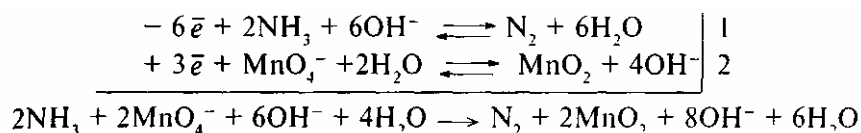
3. Експериментальне встановлено, що у реакції окиснення водного розчину аміаку перманганатом калію внаслідок взаємодії зникає малинове забарвлення перманганат-іона, з'являється бурий осад MnO_2 та виділяється газ. Схема реакції має вигляд:



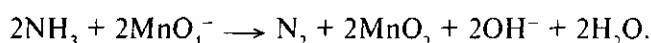
Відновником у даній реакції є аміак, який окиснюється перманганатом калію до вільного азоту. Оскільки у водному розчині відбувається гідроліз аміаку з утворенням лужного середовища:



перманганат-іон за цих умов відновлюється до діоксиду марганцю, який випадає у осад. Записують іонно-електронні рівняння напівреакцій та скорочене іонне рівняння реакції:



Скорочують однакові іони та молекули:



Оскільки реакція відбувається у лужному середовищі, у лівій частині першої напівреакції шість іонів водню зв'язують присутніми у водному розчині гідроксид-іонами, а праворуч у рівняння напівреакції записують шість молекул H_2O .

На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:

