

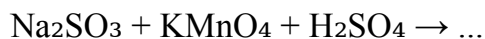
ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ, МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ И НЕДОМОЛВКИ О НИХ В ШКОЛЕ

Преподаватели, следуя базовой учебной программе, вольны самостоятельно выбирать материал, который имеет смысл дать учащимся в качестве дополнительного. Если касаться школьной химии, то здесь можно назвать упомянутое мной неоднократно в других публикациях «правило креста» и решение задач с его использованием*. К такой же категории факультативных навыков относится и метод полуреакций – способ подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных растворах. На мой взгляд, он является более продвинутым по сравнению с обязательно изучающимся в школьном курсе методом электронного баланса, а кроме этого помогает настроить мышление так, чтобы кое-какой материал из вузовской программы (на случай вероятного поступления учащегося на химический факультет) был воспринят легче, но при этом полнее и глубже.

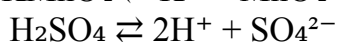
Доводам в пользу высказанных тезисов и посвящена настоящая заметка, но начать её стоит с разбора рядовой задачи, которая будет решена с использованием метода полуреакций и с объяснениями, аналогичными применявшимся мной, когда я занимался репетиторством.

1. Типовая задача с использованием метода полуреакций

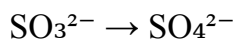
Рассмотрим реакцию окисления сульфита натрия перманганатом калия в водном растворе, подкисленном серной кислотой:



Сразу следует сказать о том, что каждый из участников реакции в водной среде диссоциирует на ионы:



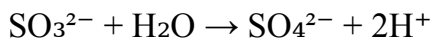
Начнём с составления уравнения первой полуреакции, соответствующей собственно окислению сульфита SO_3^{2-} . В данном ионе сера со степенью окисления +4 переходит в состояние +6, давая в итоге сульфат-ион:



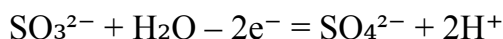
В левой части схемы у нас всего три атома кислорода, а в правой – четыре. Недостающий атом может быть взят из молекулы воды (реакция же протекает в водном растворе):



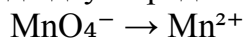
В этом случае слева у нас появляются ещё два атома водорода, которые также должны быть представлены и в правой части. Их нехватку можно компенсировать, приписав там два водородных иона:



Числа атомов по обеим сторонам мы уравнили, однако суммарный электрический заряд частиц слева равен -2 , а справа 0 ($-2 + 2 \cdot (+1)$). Чтобы выровнять и его, отнимем в левой части 2 электрона (то есть два отрицательных единичных заряда) и получим в итоге уравнение полуреакции окисления:



Займёмся теперь вторым – уравнением полуреакции восстановления. Перманганат-ион в кислой водной среде восстанавливается до двухзарядного катиона марганца:

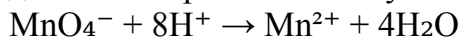


Четыре атома кислорода в перманганат-ионе слева должны войти в состав какого-нибудь соединения в правой части. Как легко догадаться, на эту роль лучше всего подходит вода:

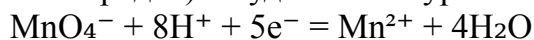
* См., например, задание X-11 в разделе «Школьные задачи»
(URL: <https://shurichimik.narod.ru/compcreative/school-tasks/h11-20230831.pdf>).



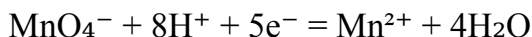
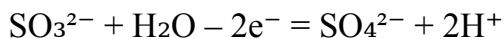
Теперь в правой части появились ещё и восемь атомов водорода. Так как процесс идёт в кислой среде, то уравнивать водороды можно приписав в левую часть соответствующие ионы:



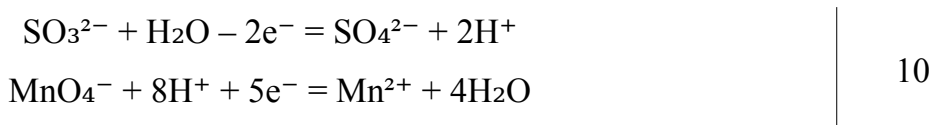
Атомы уравнены, но суммарный электрический заряд в левой части схемы составляет +7 ((-1) + 8·(+1)), а в правой +2, поэтому добавим к левой части недостающие для этого 5 электронов (пять отрицательных зарядов) и будем иметь уравнение второй полуреакции:



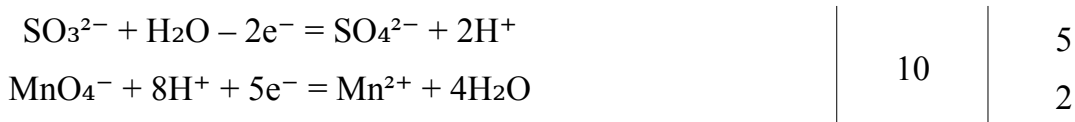
Для удобства запишем их вместе, друг под другом:



В окислительно-восстановительных реакциях число отданных восстановителем электронов должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Чтобы согласовать одно с другим, найдём общее кратное чисел 2 (отданные электроны) и 5 (принятые электроны). Это 10:



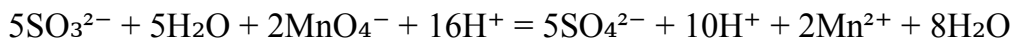
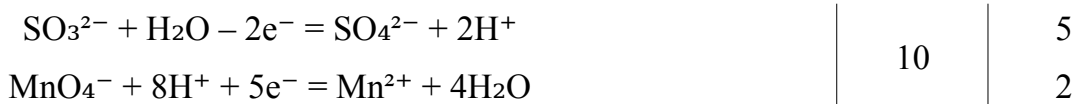
Чтобы баланс выполнялся, необходимо коэффициенты в уравнении полуреакции окисления увеличить в 10 : 2 = 5 раз, а коэффициенты в уравнении полуреакции восстановления – в 10 : 5 = 2 раза:



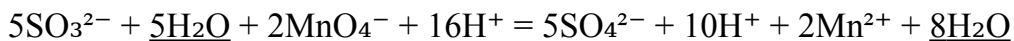
В этом случае уравнения стали бы выглядеть так:



Сложим вместе соответственно их левые и правые части, учтя, что -10e^- и $+10\text{e}^-$ сразу «уничтожатся»:



Теперь обратим внимание, что в левой части уравнения получилось пять молекул воды, а в правой – восемь:



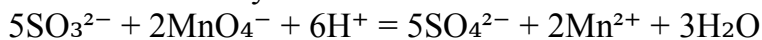
Это означает, что из обеих частей можно «выкинуть» по 5 H_2O (в правой части при этом останутся 8 – 5 = 3 молекулы воды), как не участвующие в реакции:



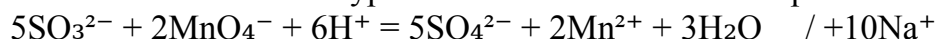
Аналогичная ситуация складывается и с катионами водорода, слева их 16, а справа 10:



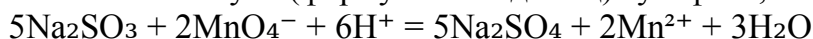
Убираем там и там лишние и получаем:



По сути это уже готовое уравнение реакции, представленное в ионной форме, однако результат задачи на расстановку коэффициентов принято записывать в молекулярном виде. Для этого прибавим сначала к обеим частям уравнения по 10 катионов натрия:



В соответствии с приведённой выше схемой диссоциации, в левой части из добавочных ионов можно составить пять «молекул» (формульных единиц) сульфита, а в правой – сульфата:



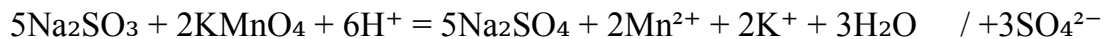
Теперь добавим по два катиона калия:



Это позволит в левой части получить 2 «молекулы» перманганата:



Так как слева остались ещё катионы водорода, то завершающим этапом будет добавление трёх сульфат-ионов:



Благодаря им в левой части можно «собрать» 3 молекулы серной кислоты, а в правой – «молекулу» сульфата калия и две «молекулы» сульфата марганца:

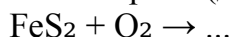


Ну вот, собственно, и всё – реакция уравнена, коэффициенты в ней расставлены, а следовательно задача решена.

2. Пример нестандартного использования метода полуреакций

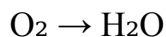
В начале заметки неспроста было упомянуто приложение метода полуреакций для процессов в водной среде, ведь H_2O и продукты её диссоциации – катионы водорода H^+ и гидроксид-анионы OH^- – могут выступать как в роли источника недостающих атомов, так и служить в качестве «канала утилизации» атомов лишних. Во встречающихся мне вариантах задач именно на применение метода полуреакций взаимодействие веществ всегда в воде и протекало (в крайнем случае – неявно подразумевалось). Тем не менее, рассматриваемый подход вполне применим и в иных ситуациях. Рассмотрим его на примере известной хрестоматийной реакции обжига пирита FeS_2 , использующейся при промышленном производстве серной кислоты. На уроках в школе в качестве отдельного задания ученики нередко занимаются расстановкой коэффициентов в этой реакции, разумеется – методом электронного баланса. Но ведь мы здесь речь сейчас не о нём ведём.

А давайте представим, будто окисление пирита (дисульфида железа) кислородом

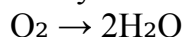


протекает в водном растворе и попробуем найти коэффициенты уравнения этой реакции.

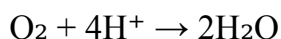
Пусть O_2 переходит в воду:



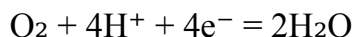
Молекула кислорода двухатомна, поэтому запишем это так:



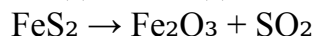
В правой части у нас возникло четыре атома водорода. Добавим их в левую в виде водородных же катионов:



Суммарный электрический заряд в левой части $4 \cdot (+1) = +4$, правая же нейтральна, поэтому если слева прибавить четыре электрона, то получится уравнение полуреакции восстановления:



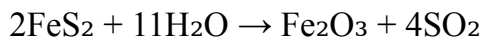
Пирит, как известно, в ходе обжига даёт оксид железа (III) и сернистый газ:



Чтобы точно учесть количества атомов железа и серы запишем следующее:



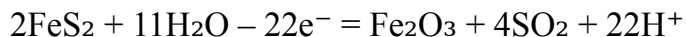
В правой части у нас получилось 11 атомов кислорода. Добавим их в левую в составе молекул воды:



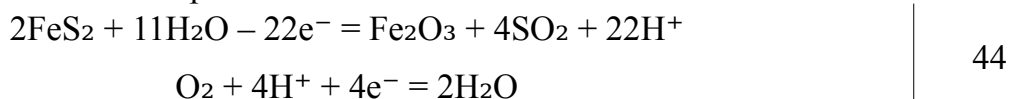
Теперь в правой части не хватает 22 атомов водорода. Представим их как соответствующие катионы:



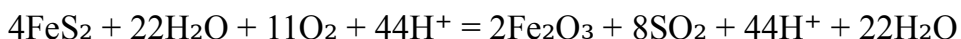
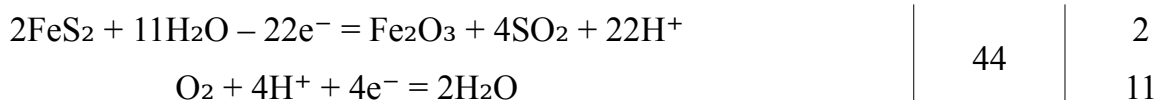
Все атомы уравнены, но левая часть электронейтральна, а суммарный электрический заряд в правой части получается равным +22. Учтём это, отняв слева 22 электрона и получив уравнение полуреакции окисления:



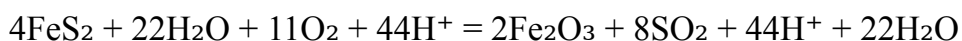
Запишем обе полуреакции вместе и заметим, что наименьшим общим кратным числа отданных и принятых электронов является 44:



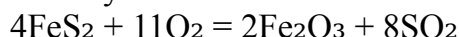
Домножим коэффициенты в полуреакции окисления на $44 : 22 = 2$, а в полуреакции восстановления – на $44 : 4 = 11$, после чего сложим соответствующие части уравнений:



Как видно, что в левой, что в правой частях фигурируют 22 молекулы воды и 44 катиона водорода:



Это означает, что данные частицы в реакции не участвуют (да кто бы сомневался, особенно если вспомнить, как обжиг пирита на самом деле осуществляется!) и их не только можно, но и нужно из уравнения выкинуть:



Может быть кто-то скажет, что так уравнивать реакции нельзя, что эта дичь вообще против всех правил и нужно срочно вызывать полицию, но посмотрите на результат: уравнение сбалансировано – задача решена. А вот о том, почему странное допущение участия воды приводит к правильному результату, как раз и пойдёт речь далее.

3. Про собственно недомолвки

Умолчания в контексте этой интернет-публикации будут рассмотрены в двух аспектах.

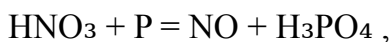
Первый и довольно очевидный: не каждый учитель школьникам про метод полуреакций вообще рассказывает и мне здесь, разумеется, повезло (спасибо вам, Ирина Викторовна!) – на первом курсе я с удивлением узнал, что многие мои однокашники про такое даже не слыхали. Вообще, к данному методу я испытываю бóльшую симпатию, чем к электронному балансу, и связано это с моим первым участием на районной олимпиаде в 9-м классе.

В качестве одного из заданий там было предложено расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции, но, как стало известно потом, один из продуктов в ней организаторы забыли указать. Это привело к тому, что порядка двадцати человек сидели и корпели над этой задачей, тщетно пытаясь с помощью диаграммы, описывающей обмен электронами между элементами, согласовать количества атомов в обеих частях уравнения. Уже не помню, как и почему мне пришла в голову идея взять и приписать в качестве продукта реакции гидроксид калия, но после этого произошло чудо – уравнение таки уравнилось! Утро следующего дня запомнилось сияющим от искренней радости лицом учительницы, поздравляющей меня с победой – занятым первым местом. Также выяснилось, что я оказался единственным, кто вообще с тем заданием справился.

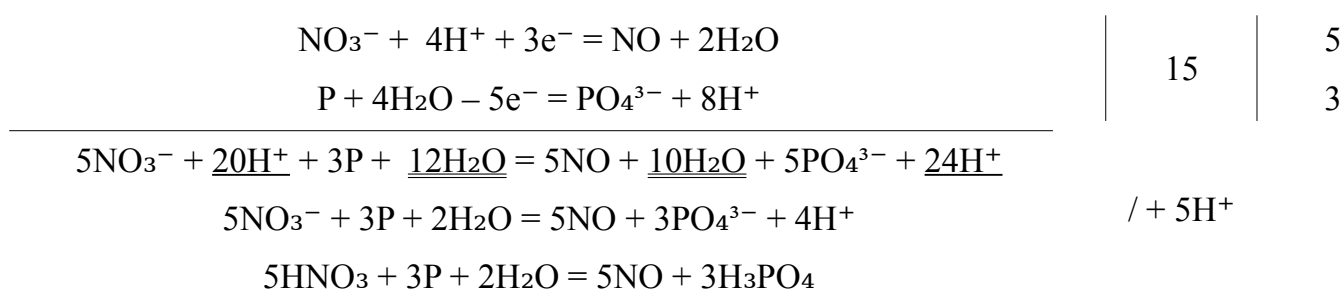
Сама олимпиада проводилась в декабре, а после новогодних каникул учительница посвятила отдельный урок разбору «полуреакций». И хотя он был подан как альтернативный электронному балансу способ подбора коэффициентов, я, помня произошедшее на районном

состязании, не смог не обратить внимание на главное преимущество новоизученного метода – в нём вполне достаточно лишь понимать, во что переходят окислитель и восстановитель, конкретные же вещества в конечном уравнении получаются «сами собой», если, разумеется, сначала правильно соотнести количества отдаваемых и принимаемых электронов, а затем – исключить избыточные и аккуратно добавить недостающие для «сборки молекулы» частицы.

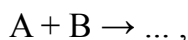
При использовании метода электронного баланса наоборот – нужно чётко знать все вступающие в реакцию вещества и образующиеся конечные продукты, иначе придётся безрезультатно мучиться, как я и другие мои невольные собраты по несчастью в конце 1996 г. За давностью лет я напрочь забыл, что там была за реакция (помню только «марганцовку» в качестве окислителя) и в связи с этим покажу другой пример: окисление фосфора «азоткой» с образованием ортофосфорной кислоты и оксида азота (II). Казалось бы, реакция должна быть такой:



но чёрта с два вы её уравниваете электронным балансом, пока не догадаетесь ввести воду в качестве дополнительного реагента! А вот при использовании метода полуреакций H_2O появляется автоматически:

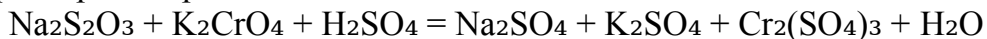


Мне, конечно, доводилось видеть задания на электронный баланс выглядящие примерно как

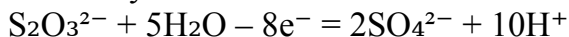


то есть предполагающие предварительные рассуждения и составление перечня всех веществ, которые должны фигурировать в реакции, но, как показывает практика, даже интересующимся химией школьникам такое даётся нелегко. Думается, что именно по этой причине традиционной формулировкой задач обсуждаемого типа является обязательное предварительное указание всех реагентов и продуктов.

Весьма своеобразной особенностью метода полуреакций является (страшно сказать такое для окислительно-восстановительного процесса!) необязательность высчитывания степени окисления у некоторых элементов в составе указанных в уравнении веществ. Вот, в задании X-21* разбиралась реакция



Если сперва заметить, что хром здесь восстанавливается – меняет степень окисления с +6 (в K_2CrO_4) до +3 (в $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), то на роль окисляющегося вещества будет подходить только тиосульфат натрия, в водном растворе диссоциирующий на Na^+ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Полуреакция с участием восстановителя в данном случае запишется как



Ну и какая тогда разница, чему равна степень окисления у серы в тиосульфат-ионе?

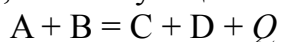
Второй аспект, связанный со словом «недомолвка», более тонкий. В термине «химическое уравнение» все обычно концентрируют внимание на прилагательном, хотя не менее важен акцент и на существительном. Ведь что такое химическое уравнение по сути? Это формализованное, то есть составленное по определённым правилам символическое описание некоторого процесса превращения вещества (веществ). Можно сказать иначе – это модель, предназначенная для облегчения познания реального объекта. И в самом названии модели, как

* URL: <https://shurichimik.narod.ru/compcreative/school-tasks/h21-20250211.pdf>.

инструмента познания, уже заложены методы работы с ним: с химическими уравнениями допустимо выполнение ряда операций, идентичных действиям с уравнениями математическими. Операции эти были наглядно продемонстрированы на разобранных выше примерах – там и складывание двух уравнений, и умножение самого уравнения на постоянное число, а также добавление к обеим частям и изъятие от обеих частей одинаковых «слагаемых».

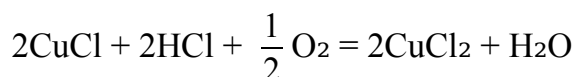
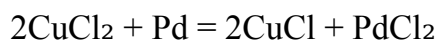
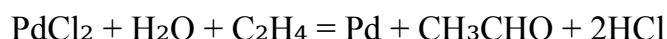
В этом плане метод полуреакций, по моему скромному мнению, оказывается довольно неплох в прививании навыка позволять себе допустимые вольности в обращении с химическими уравнениями. Любопытно также, что «вольности» эти наиболее употребительны в области физической химии.

Многие прекрасно знают, что большинство реакций протекают с выделением или поглощением теплоты. В школьной программе эта тема тоже затрагивается, но обратите внимание на примерную форму записи, использующихся при этом уравнений:

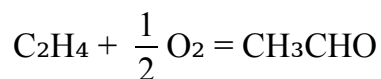


Как видно, в них указывается дополнительное слагаемое, учитывающее тепловой эффект реакции Q . И вот вроде бы мелочь – всего одна добавленная в равенство буква латинского алфавита, но на самом деле символизирует она огромный пласт серьёзных теоретических сведений, а также вытекающих из них расчётных методов, по сути основанных на обращении с химическими уравнениями как с математическими. А позволяет такой подход добиться многого. Например, можно высчитать количество теплоты, выделяющееся в ходе реакции, не проводя эту реакцию и не выполняя самих замеров, при условии если известны (как правило, из специального справочника) так называемые энтальпии образования для каждого реагента и продукта [1, с. 71]. И да, в физической химии вместо школьного понятия «количество теплоты» Q употребляется более строгое – «изменение энтальпии» ΔH . Поскольку настоящая заметка носит преимущественно научно-популярный характер, не стану загружать читателя тонкостями, связанными с этой термодинамической функцией состояния, а лучше упомяну такую вещь как цикл Борна-Габера – ещё один метод, где также оперируют «алгеброй» химических процессов, а используется он для вычисления энергии кристаллической решётки (простыми словами – прочности связи между частицами в кристалле) [1, с. 78], это имеет важное применение на практике.

Сложение уравнений оказывается полезным приёмом для понимания химической кинетики – раздела физической химии, занимающейся изучением механизмов протекания реакций. В область интересов этой научной дисциплины входит явление катализа – ускорения взаимодействия в присутствии вещества, которое при этом не расходуется, то есть вроде бы в самой реакции участия и не принимает. Однако взгляните на следующую серию уравнений:



Если вы сложите их вместе, то получите уравнение окисления этилена кислородом с образованием ацетальдегида:



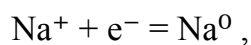
Эта реакция применяется для промышленного получения уксусного альдегида и носит название Вакер-процесс [2]. А используется в нём катализатор из смеси хлоридов меди и палладия и легко видеть, как эта реакция протекает постадийно: вещества катализатора принимают самое действенное участие в образовании целевого продукта, но при этом в каждом цикле превращений регенерируются, оказываясь в числе продуктов реакции.

«Играясь» с уравнениями следует помнить, что они – только модель, призванная описать реальность (химические превращения) с некоторой степенью точности – иногда, кстати, весьма высокой. Другим назначением модели является помощь в наведении на мысль для последующей формулировки гипотезы, которая потребует дальнейшей проверки. В силу сказанного отождествление модели (уравнения реакции или комбинации уравнений) и самого объекта изучения (реакции) в общем случае может приводить и к ошибочным умозаключениям.

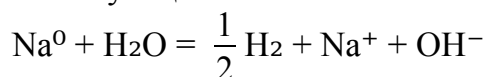
Проиллюстрирую последнее утверждение завершающим данную публикацию примером катодного процесса при электролизе водного раствора гидроксида натрия. Как известно, NaOH в воде диссоциирует:



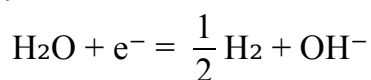
В школе при рассмотрении соответствующей темы рассказывают, что когда пропускается ток через такой раствор, катионы натрия хоть и движутся к отрицательно заряженному электроду (катоде), но там выделяется водород – это восстанавливается вода. В старших классах я задался вопросом: а так ли это происходит на самом деле, ведь сам процесс можно описать иначе, разбив на два последовательных этапа. На первом катион натрия восстанавливается на катоде до нейтрального атома металла:



а далее металлический натрий реагирует с водой с образованием водорода и гидроксида натрия, представленного в растворе соответствующими ионами:



Если два приведённых процесса сложить, то как раз и получится уравнение, описывающее восстановление воды:



Идея эта, возникнув, как-то забылась, иногда вспоминаясь и забываясь снова – в 16-17 лет ведь не только об одном электролизе думаешь. Спустя примерно четыре года и будучи уже студентом третьего курса химфака, я обнаружил, что учебником физической химии вердикт по обсуждаемому здесь вопросу вынесен уже давно: водород выделяется при непосредственном восстановлении молекул воды, принимающих электроны с катода, а катион щелочного металла остаётся не у дел [3, с 582]. Там же давалось объяснение почему это так, но не менее интересной оказалась приведённая информация о том, что предположение о двухстадийности выделения водорода (с промежуточным участием нейтральных атомов щелочного металла) когда-то предполагалось и специалистами, занимающимися исследованиями в данной области, но с накоплением объёма знаний было отвергнуто.

Литература

1. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: Учеб. пособие для вузов – Н. Новгород: Издательство ННГУ им. Н.И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.
2. Темкин О.Н. Каталитическая химия. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 1. С. 57-65.
3. Курс физической химии, том 2 / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия. 1973. – 630 с.

© Широков Александр, 11.02.2025