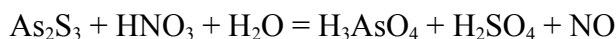


Spróbuj rozwiązać te reakcje samodzielnie, a jak Ci się nie powiedzie, zajrzyj do „ściąg” poniżej.

Jak zwykle najpierw obliczamy stopnie utlenienia i szukamy utleniacza i reduktora (czarna czcionka „oczywiste”, zielona - obliczone):



Jak widać, zmianie ulegają stopnie utlenienia As z +3 do +5; siarki z -2 do +6 i azotu z +5 do +2.

Ponieważ utleniająca się siarka, jak i utleniający się arsen, tworzą cząsteczkę siarczku arsenu, musimy w rozważaniach brać pod uwagę nie pojedyncze atomy siarki czy arsenu, lecz ich wielokrotności wynikające ze składu cząsteczki (2As i 3S).

Zatem cząsteczka siarczku arsenu utleniając się oddaje elektronów:

As (od +3 do +5) **2e**, zatem 2 atomy arsenu - **4e**

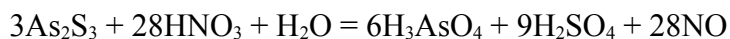
S (od -2 do +6) **8e**, zatem 3 atomy siarki - **24e**

Ponieważ musimy brać pod uwagę całą cząsteczkę, do obliczeń NWW weźmiemy po stronie reduktora **28 e⁻**

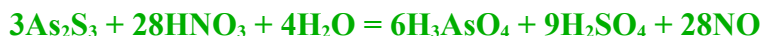
Po stronie utleniacza (N w HNO₃) mamy N (od +5 do +2) pobranie **3e**

Liczymy zatem najmniejszą wspólną wielokrotność dla **28** i **3** (74)

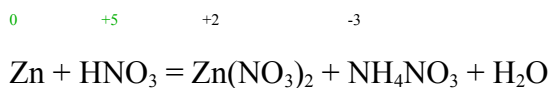
Wstępny zapis reakcji (uzgodniona siarka, arsen i azot):



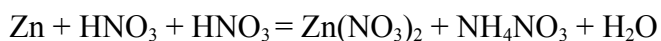
Po prawej stronie mamy wodoru 36 atomów a tlenu 88 atomów. Po lewej 28 atomów wodoru w kwasie azotowym, więc reszta (8) musi pochodzić od wody - 4H₂O



Tleny po prawej – 88, po lewej $3 \cdot 28 + 4 = 88$



Tu utlenieniu ulega Zn (z 0 do +2) a redukcji (jest utleniaczem) azot z kwasu azotowego (z +5 do -3 – pochodna amoniaku). Zauważ jednak, że kwas azotowy(V) jest nie tylko utleniaczem, ale pełni także rolę środowiska, dostarczając jony wodorowe i reszty azotanowe NO_3 . Ponieważ pełni rolę podwójną, dobrze jest zapisać go początkowo w równaniu też dwukrotnie:

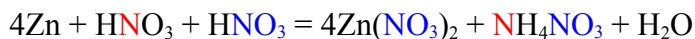


Teraz bilans:

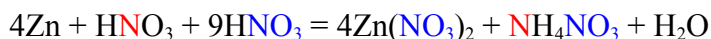
Zn oddaje **2e**

N z HNO_3 przechodzi w NH_3 i pobiera **8e** (od +5 do -3)

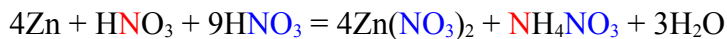
NWW – 8



Teraz współczynniki „pozaredukowe”. Azotanów po prawej stronie mamy 9 cząsteczek, zatem cząsteczek kwasu po lewej też musi być 9:

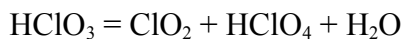


Teraz pozostałe atomy – wodorów po lewej 10 a tlenów (poza policzonymi już 9 grupami NO_3) 3. Te 3 atomy tlenu każą potroić liczbę cząsteczek wody:



Sprawdzamy ilość atomów wodoru po prawej $4 + 3 \cdot 2 = 10$. Bilans zgodny. Teraz możemy cząsteczki kwasu zapisać sumarycznie:





Reakcja dysproporcjonowania – jedne cząsteczki HClO_3 (a dokładniej atomy chloru w nich zawarte na +5 stopniu utlenienia) utleniają się do HClO_4 (do +7) kosztem innych, redukujących się do ClO_2

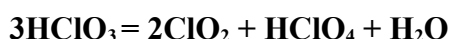
(+4). Tu też wygodnym jest zabieg podwójnego zapisu cząsteczek podlegających procesowi dysproporcjonowania:



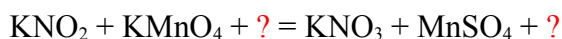
Z bilansu elektronowego wynika:



i reszta się zgadza. Wracamy do sumarycznego zapisu:



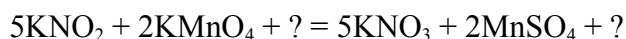
Niekiedy występują zadania (dość często w formie jonowej), w których prócz doboru współczynników musimy „odgadnąć” środowisko (stwierdzamy, że dla zbilansowania lewej i prawej strony brak w zapisie jonów H^+ lub OH^- lub H_2O).



Azot z +3 do +5 (-2e)

Mangan z +7 do +2 (+5e)

NWW – 10



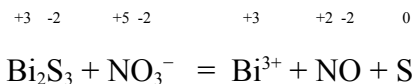
Skoro po prawej mamy dwie grupy siarczanowe, to po lewej muszą być też dwie grupy siarczanowe, najprawdopodobniej w postaci kwasu siarkowego(VI)



W takim zapisie mamy po lewej „nadmiar” 4H 2K i 3O. Można z tego zbudować H_2O i 2KOH , ale jeśli po lewej będzie i kwas siarkowy i wodorotlenek potasu, to w wyniku powstanie woda i siarczan potasu. Załóżmy zatem najbardziej prawdopodobny wariant, że z 2K i H_2SO_4 powstanie K_2SO_4 i dołóżmy trzecią cząsteczkę H_2SO_4 , a otrzymamy:



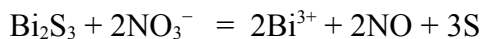
Bilans zgodny. Nieco więcej zamieszania sprawiłoby, gdyby zakwaszającym kwasem był kwas azotowy(V), ale spokój i chłodna kalkulacja i ten problem pozwoliłaby rozwiązać.



Utlenia się siarka (-2 do 0) -2e, co przy trzech atomach w cząsteczce siarczku bizmutu daje -6e

Redukuje się azot w jonie azotanowym (od +5 do +2) +3e

NMW = 6, zatem:



W powyższym zapisie nie zgadzają się nie tylko ilości atomów (po prawej brak 4 atomów O) ale też i ładunki (po lewej 2- po prawej 6+). Żeby uzyskać zgodność (bilans) ładunków trzeba po prawej dodać 8+ (8+ i 2- da w sumie 6+ czyli zgodność z prawą stroną). Musimy też dodać jakichś atomów, jako nośników tych dodatnich ładunków i jednocześnie „partnerów” dla tych „osieroconych” 4 atomów tlenu. Zaczynamy zawsze analizę od rozwiązań najprostszych, więc bez trudu powinno nam się to wszystko skojarzyć z 8H⁺ po lewej i 4H₂O po prawej:



Stąd wniosek, że reakcja utlenienia siarczku bizmutu azotem azotanowym przebiega w środowisku kwaśnym. Kwas zakwaszający może być dowolny, np.

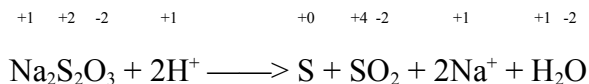


ale najsensowniej przeprowadzić reakcję w kwasie azotowym(V):



Jeszcze parę przykładów trudniejszych problemów, na które możesz natknąć się w obrębie zadań redoksowych.

W przypadku cząsteczek, w których ten sam pierwiastek znajduje się na różnych stopniach utlenienia (np. Pb₃O₄ - 2Pb na +2 i jeden Pb na +4, Na₂S₂O₃ - S na +6 i -2 itp.) formalny (obliczony) stopień utlenienia może być co najmniej dziwny (np. w Pb₃O₄ wynosi dla Pb 2 i 2/3, w Na₂S₂O₃ dla S wynosi +2, w innych związkach siarki niespotykany). Te formalne stopnie utlenienia, choć nie mają chemicznie sensu, nie powodują żadnych błędów w obliczeniach współczynników stechiometrycznych. Oczywiście, jeśli wiemy na jakich rzeczywiście stopniach utlenienia znajdują się poszczególne atomy, możemy równanie rozwiązywać nie tylko w zgodzie z zasadami rachunków, ale i chemicznego sensu – też wyjdzie dobrze.



Rozkład tiosiarczuanu sodu w środowisku kwaśnym.

Jedna siarka z +2 do 0 (+2e)

druga siarka z +2 do +4 (-2e)

albo:

Jedna siarka z -2 do 0 (-2e)

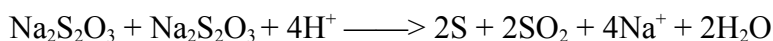
druga siarka z +6 do +4 (+2e)

albo:

Jedna siarka z -2 do +4 (-6e)

druga siarka z +6 do +0 (+6e)

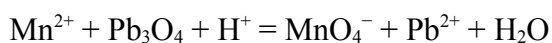
albo:



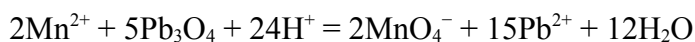
jedna cząsteczka tiosiarczuanu z +2 do +4 (dwa atomy siarki więc -4e)

druga cząsteczka tiosiarczuanu z +2 do 0 (dwa atomy siarki więc +4e)

Jak widzisz, jakby do problemu nie podejść – końcowy wynik zawsze ten sam.



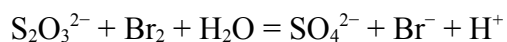
Reduktorem jest mangan, który utlenia się od +2 do +7 (-5e) a utleniaczem Pb_3O_4 , który zawiera 2 atomy Pb na 2 stopniu utlenienia (te pozostają bez zmiany, po prawej mamy Pb^{2+}) i jeden na +4 stopniu utlenienia, który redukuje się do +2 (+2e). Czyli, trzymając się rzeczywistości, rozwiązujemy problem następująco:



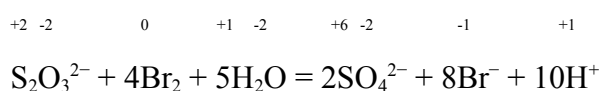
Gdybyśmy jednak nie wiedzieli, jak wygląda sytuacja z stopniami utlenienia ołowiu, możemy postępować schematycznie (choć pozornie wygląda to na postępowanie bezsensowne):

formalnie każdy atom ołowiu w Pb_3O_4 jest na stopniu utlenienia $2\frac{2}{3}$ ($\frac{8}{3}$), zatem przechodząc w Pb^{2+} oddaje $\frac{2}{3}$ elektronu, czyli cząsteczka Pb_3O_4 oddaje $3 \cdot (\frac{2}{3}) = 2e$. Czyli to samo co wcześniej

uzyskaliśmy z analizy rzeczywistej sytuacji atomów ołowiu w tym tlenku. Tak więc choć stopień utlenienia 8/3 jest bez chemicznego sensu, to w niczym nie „psuje” obliczeń ani nie wnosi żadnego błędu do końcowych wniosków (równania)



Trzymając się tylko „formalnych” stopni utlenienia identyfikujemy S jako reduktor utleniający się z +2 do +6 ($2 \cdot 4 = 8$) i Br_2 jako utleniacz redukujący się z 0 do -1 ($\text{Br}_2 - 2e$). Stąd poniższe rozwiązanie:



Taki sam wynik otrzymamy biorąc pod uwagę chemiczną rzeczywistość. Tiosiarczan, to siarczan(VI), w którym jeden tlen został zastąpiony siarką na -2 stopniu utlenienia (*tio*-, siarcz-kowa), pozostałe są na +6. Tak więc w rzeczywistości utlenieniu ulega tylko siarka -2 do +6 (-8e), drugi atom siarki już jest +6 i zmianie stopnia utlenienia nie podlega.