

§1. Окислительно-восстановительные реакции.

Основные понятия и термины.

Окислительно-восстановительными называют реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. *Под степенью окисления (n) понимают условный заряд атома, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.*

Иными словами: *степень окисления — это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.*

Окисление-восстановление — это единый, взаимосвязанный процесс. *Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление — к ее понижению у окислителя.*

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях: окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ковалентные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей нижней степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например:

N^{+5} (HN_2O_3, N_2O_5)	S^{6+} (H_2SO_4)		проявляют только окислительные свойства;
N^{+4} (NO_2)	S^{+4} (SO_2), SO_3^{2-}		(проявляют окислительные и восстановительные свойства);
N^{+3} (N_2O_3 , HN_2O_2)			
N^{+1} (N_2O)			
N^0 (N_2)	S^0 (S_2 ; S_8)		
N^{-1} (NH_2OH)	S^{-1} (H_2S_2)		
N^{-2} (N_2H_4)			
N^{-3} (NH_3)	S^{-2} (H_2S)		проявляют только восстановительные свойства

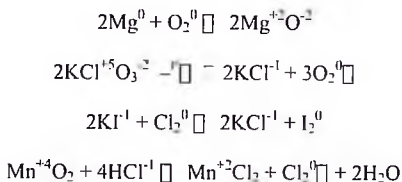
При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака заряда не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Степень окисления рассчитывается как эффективный заряд (+ или -) образующийся за счет перераспределения общей электронной плотности между атомами, связанными химическими связями и обладающими при этом разной электроотрицательностью.

Электроотрицательность – свойство атомов оттягивать на себя электронную плотность. Наиболее электроотрицательные элементы (F, O, Cl, Br) в соединениях имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные.

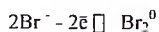
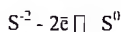
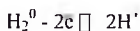
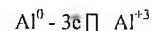
Степень окисления – формальное понятие: в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, называются окислительно-восстановительными:

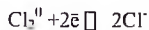


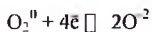
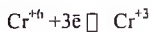
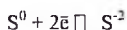
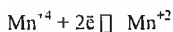
Процессы окисления и восстановления

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс *отдачи электронов* – **окисление**. При окислении степень окисления повышается. Это можно показать на примере следующих превращений:



Процесс *присоединения электронов* – **восстановление**. При восстановлении степень окисления элементов понижается.





Атомы, молекулы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны, являются окислителями. а любые частицы, которые отдают электроны - восстановителями.

§ 2. Окислительно-восстановительные свойства вещества.

Окислительно-восстановительные возможности веществ зависят от степени окисления входящих в него атомов и определяется электронным строением частицы.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершен восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n - номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий протекания реакции.

Важнейшие восстановители и окислители.

Восстановители (Red)

Металлы,

Водород - H_2 и особенно атомарный - H

Уголь - C

Оксид углерода (II) (CO).

Сероводород (H_2S);

оксид серы (IV) (SO_2);

сернистая кислота H_2SO_3 и ее соли.

Галогеноводородные кислоты и их соли.

Катионы металлов в низших степенях окисления:

Окислители (Ox)

Галогены ($\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$)

Перманганат калия (KMnO_4);

манганат калия (K_2MnO_4);

оксид марганца (IV) (MnO_2).

Дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

хромат калия (K_2CrO_4).

Азотная кислота (HNO_3).

Серная кислота (H_2SO_4) конц.

Оксид меди(II) (CuO);

SnCl_2 , FeCl_2 , MnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

оксид свинца(IV) (PbO_2);

Азотистая кислота HNO_2 ;

оксид серебра (Ag_2O);

аммиак NH_3 ;

пероксид водорода (H_2O_2).

гидразин NH_2NH_2 ;

Хлорид железа(III) (FeCl_3).

оксид азота(II) (NO).

Бертоллегова соль (KClO_3).

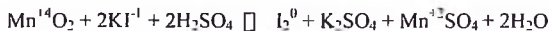
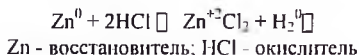
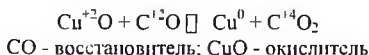
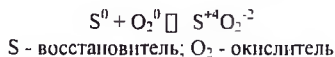
Катод при электролизе.

Анод при электролизе.

§ 3. Классификация окислительно-восстановительных реакций.

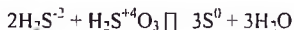
Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



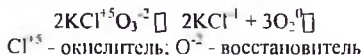
KI - восстановитель; MnO_2 - окислитель.

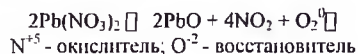
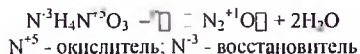
Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

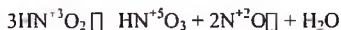
Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.





Реакции диспропорционирования.

Это окислительно-восстановительные реакции, в которых один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.

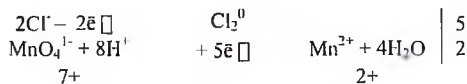


§ 4 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

(Методы уравнивания ОВР).

Метод электронного баланса - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды. Данный метод используется для уравнивания окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах.



Таким образом, для уравнивания ионной полуреакции как для окислителя, так и для восстановителя используют в зависимости от реакции среды раствора:

H^+ , OH^- или воду - H_2O .

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в кислотной (кислой) среде.

1) Записываем схему реакции.

- 2) Записываем в ионном виде полуреакции окисления и восстановления. Слабые электролиты, твердые и газообразные вещества записываем в молекулярном виде.
- 3) На основании закона сохранения массы и энергии при составлении уравнений полуреакций следует соблюдать баланс веществ и баланс зарядов.
- 4) Для уравнивания числа атомов кислорода в полуреакции в ту часть, где он в избытке, добавляем столько катионов водорода H^+ , чтобы, связавшись с атомами кислорода, образовалась молекула воды:
 - ☐ добавляем H^+ в ту часть полуреакции, где избыток кислорода;
 - ☐ в противоположную часть добавляем H_2O ;
 - ☐ уравниваем атомы кислорода, затем атомы водорода;
 - ☐ подсчитываем заряды в полуреакциях, уравниваем заряд, для этого отнимаем или добавляем электроны.
- 5) Балансируем (уравниваем) число отданных и принятых электронов в полуреакциях.
- 6) Суммируем сначала левые, а затем правые части полуреакций, не забывая предварительно умножить множитель на коэффициент, если он стоит перед формулой. Результат – суммарное ионное уравнение.
- 7) Сокращаем в правой и левой части одинаковые молекулы и ионы.
- 8) Добавляем недостающие катионы или анионы. Следует учесть, что количество добавляемых ионов в правую и левую части ионного уравнения должно быть одинаковым.

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в щелочной среде.

Для уравнивания атомов водорода и кислорода в уравнениях для щелочной среды:

- ☐ используем, имеющиеся в реакционной среде OH^- группы в полуреакции (обычно) с окислителем, справа записываем H_2O , уравниваем.
- ☐ добавляем воду в ту часть полуреакций, где избыток кислорода;
- ☐ в противоположную часть добавляем удвоенное число гидроксид-ионов;
- ☐ перед H_2O ставим коэффициент, показывающий разницу в числе атомов кислорода в правой и левой частях полуреакций, а перед OH^- - его удвоенный коэффициент.

Правила оформления уравнений ОВР, протекающих в нейтральной среде.

Среду нейтральной считают условно. На самом деле вследствие гидролиза соли среда может быть слабокислотной или слабощелочной, поэтому полуреакции можно оформлять двумя способами.

4) **Способ 1** – без учета гидролиза соли. Так как среда нейтральная, в левые части полуреакций добавляют воду и тогда одну полуреакцию оформляем как для кислотной среды (добавляется $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+$), а в другую – как для щелочной среды (добавляется $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$).

4) **Способ 2** – если при оформлении полуреакций появляется небольшой избыток H^+ или OH^- ионов, то обе полуреакции удобнее и правильнее будет оформлять как для кислотной или щелочной среды.

§5. Типичные реакции окисления-восстановления.

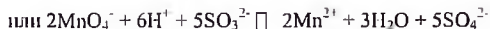
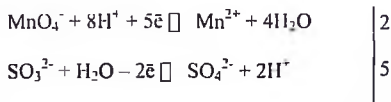
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

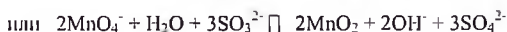
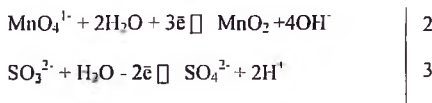
Реакции в кислой среде.



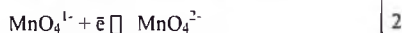
Mn^{+7} – окислитель, S^{+4} – восстановитель



Реакции в нейтральной среде



Реакции в щелочной среде.



Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

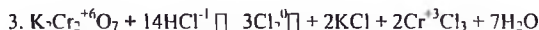
Степень окисления хрома понижается с +6 до +3.



Cr^{16} - окислитель, H_2S - восстановитель:



Cr^{16} - окислитель, Fe^{+2} - восстановитель:

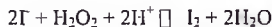
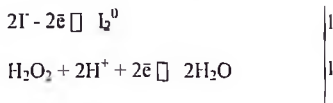




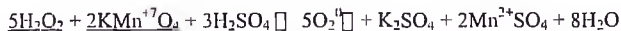
Пероксид водорода. Молекула H_2O_2 содержит в своем составе кислород в степени окисления (- I), данная частица записывается как пероксид-ион O_2^{2-} и может переходить как в оксид-ион $-\text{O}^{2-}$ так и молекулярный кислород O_2 , поэтому в окислительно-восстановительных реакциях пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность. (обычно пероксид водорода используют как окислитель:



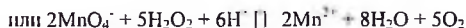
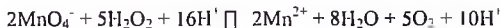
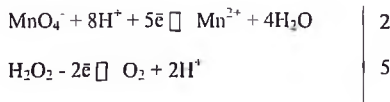
окисл. восп.



При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.



восст. окисл.



Таким образом, пероксид водорода H_2O_2 может быть в химических реакциях как окислителем, так и восстановителем. Продукты процессов окисления и восстановления пероксида водорода зависят от реакции среды растворов и представлены на схеме:



щелочная реакция среды



Необходимо запомнить, что независимо от реакции среды, в случае окисления пероксида водорода в реакции всегда выделяется молекулярный кислород – $\text{O}_2 \uparrow$

Приведенные ниже задания помогут вам в определении окислительно-восстановительных свойств различных соединений на основании степени окисления элемента в данном сложном соединении и условий среды процесса.

Пример 1. Исходя из степени окисления (*н или с.о.*) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_3 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 и KMnO_4 , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления азота в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая); *n*(S) соответственно равна: -2 (низшая), +4 (промежуточная), +6 (высшая); *n*(Mn) соответственно равна: +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S — только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 — только окислители;

HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 — окислители и восстановители.

Пример 2. Могут ли протекать окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ?

Решение. а) Степень окисления в H_2S *n*(S) = -2; в HI *n*(I) = -1. Так как и сера, и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) в H_2S *n*(S) = -2 (низшая), в H_2SO_3 *n*(S) = +4 (промежуточная).

Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем;

в) в H_2SO_3 *n*(S) = +4 (промежуточная); в HClO_4 *n*(Cl) = +7 (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать, H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.