



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Основные понятия

Окислительно-восстановительными называют реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в молекулах или ионах. Суть такого взаимодействия сводится к передаче электронов от атомов одного вещества к атомам другого. Поэтому ключевым понятием, используемым для характеристики процессов, происходящих с атомами в окислительно-восстановительном взаимодействии, является понятие степени окисления, которое уже обсуждалось ранее при описании природы химических связей в молекулах.

Степень окисления – это условный заряд атома, показывающий количество отданных или принятых им электронов, при образовании ионных связей в молекуле или ионе.

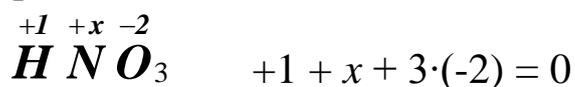
При вычислении неизвестных степеней окисления атомов в молекулах или ионах следует придерживаться следующих правил:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
2. Степени окисления катионов равны:
 - для щелочных металлов +1,
 - для щелочно-земельных +2,
 - для бора, алюминия, скандия +3.
3. Водород во всех своих соединениях имеет степень окисления +1. Исключение составляют гидриды металлов, в которых степень окисления водорода -1.
4. Кислород почти всегда имеет степень окисления -2. Исключение составляют пероксиды и надпероксиды, в которых степень окисления кислорода -1, а также фторид кислорода.
5. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.
6. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю.

7. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав многоатомного или комплексного иона, равна заряду этого иона.

Примеры:

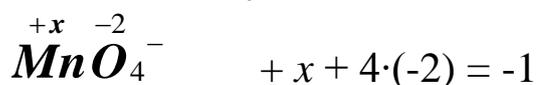
1). Вычислим степень окисления атома азота в азотной кислоте. Для этого просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления атома азота “ x ” и подставив известные степени окисления атомов водорода и кислорода:



Из полученного уравнения степень окисления атома азота + 5.

2). Вычислим степень окисления марганца в перманганат-ионе.

Для этого просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления атома марганца “ x ” и подставив известную степень окисления атомов кислорода:



Из полученного уравнения степень окисления атома марганца + 7.

Все вещества с точки зрения их окислительно-восстановительных свойств можно поделить на две группы: окислители и восстановители.

Частица (атом, молекула или ион), отдающая электрон, называется **восстановителем**. Восстановленную форму вещества часто обозначают символом *Red* (от англ. *reduction* – восстановление).

Важнейшими **восстановителями** являются:

- свободные металлы, а также углерод и водород;
- многоатомные ионы и молекулы элементов в низшей или низкой степени окисления (SO_3^{2-} , NO_2^- , CO , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O_2 в кислой среде);
- одноатомные ионы элементов в низшей или низкой степени окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+}).

Частица, принимающая электроны, называется **окислителем**. Окисленную форму вещества обозначают символом *Ox* (от англ. *oxidation* – окисление).

Важнейшими **окислителями** являются:

- простые вещества неметаллов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3 , S);
- кислородсодержащие ионы или молекулы элементов в высшей или высокой степени окисления (CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- , H_2SO_4 конц, CrO_3 , CuO , PbO_2 , H_2O_2 в щелочной среде);
- одноатомные катионы элементов в высшей степени окисления (Fe^{3+} , Ag^+ , H^+)

Как уже говорилось выше, окислительно-восстановительная реакция сводится к протеканию двух сопряжённых процессов:

- процесс отдачи электронов, который называется **окислением** и записывается в виде полуреакции:



- процесс принятия электронов, который называется **восстановлением**, его полуреакция выглядит следующим образом: $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$.

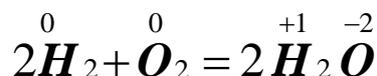


где Ox_1 и Red_1 , а также Ox_2 и Red_2 – пары окисленных и восстановленных форм участников реакции.

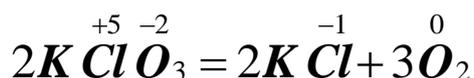
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы.

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления – реакции, в которых окислитель и восстановитель – разные вещества:



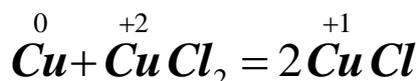
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в одной молекуле:



Реакции диспропорционирования – реакции, в которых атомы одного и того же элемента, находясь в одной молекуле, участвуют в процессах окисления и восстановления:



*Реакции конпропорционирования** – реакции, в которых атомы элемента, находясь в молекулах разных веществ, участвуют в процессах окисления и восстановления:



2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При протекании окислительно-восстановительных реакций всегда соблюдается правило:

Число отданных восстановителем и принятых окислителем электронов должно совпадать, так как в целом химическая система – электронейтральна.

Трудности, нередко возникающие при расстановке коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, связаны со сложной стехиометрией этих процессов и необходимостью учёта в первую очередь числа электронов, переходящих от восстановителя к окислителю. Для нахождения стехиометрических коэффициентов существует два основных способа: *метод электронного баланса* и *метод полуреакций*.

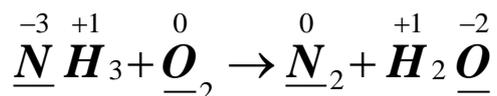
Метод электронного баланса заключается в нахождении баланса отданных и принятых электронов, с учётом изменения степеней окисления участников реакции. Это достаточно универсальный способ составления окислительно-восстановительных реакций и может быть применён к любым взаимодействиям. К недостаткам можно отнести трудности, возникающие при расчёте степеней окисления атомов в

* Используются также термины «сопропорционирование», «контрдиспропорционирование» и «компропорционирование».

веществах сложного молекулярного строения, в частности, органических веществах.

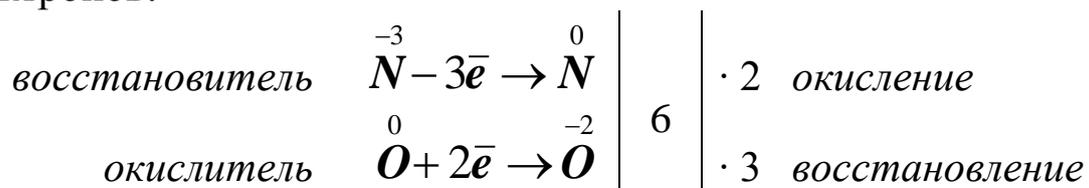
Порядок действий при составлении уравнений реакций методом электронного баланса:

1. Составить схему реакции и расставить степени окисления атомов в молекулах исходных веществ и продуктах реакции. Выделить атомы, меняющие степени окисления:

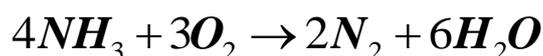


В данном случае степени окисления меняются у атомов азота и кислорода.

2. Для каждого такого элемента составить полуреакции окисления и восстановления и определить добавочные множители для уравнивания количества отданных и принятых электронов:



3. Учитывая индексы в молекулах веществ расставить полученные коэффициенты-множители в уравнении реакции. Уравнять количество атомов, не принимающих участия в процессах окисления и восстановления.



Значение окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные процессы являются одними из самых распространённых реакций в природе и имеют огромное значение в технологических процессах.

В живых организмах окислительно-восстановительные реакции являются источником энергии, потребляемой в процессе жизнедеятельности, лежат в основе таких физиологических процессов как дыхание, питание, размножение, развитие и регенерация клеток и т.д.

Горение и сжигание топлива в топках паровых котлов и двигателях внутреннего сгорания, электролитическое осаждение металлов, процессы, происходящие в гальванических элементах и

аккумуляторах, включают реакции окисления-восстановления. Получение элементарных веществ и ценных химических продуктов – все эти промышленные технологии основаны на окислительно-восстановительных реакциях.

3. Электрохимические процессы

Способность металлов вытеснять друг друга из растворов была известна ещё алхимикам, которые называли этот процесс «трансмутацией» и рассматривали как волшебное превращение одного металла в другой. Только в XVII веке благодаря работам Р. Бойля на реакцию осаждения металлов из растворов солей взглянули с позиций атомно-молекулярной теории. Однако связь химических явлений с электрическими удалось установить лишь в конце XVIII века, а теоретическое обоснование и современную трактовку причин электрохимических превращений в XIX веке.

Особенностью электрохимических превращений является перенос электронов от восстановленной формы вещества к окисленной при наличии токопроводящих фаз (металлов или растворов электролитов), которые обеспечивают возможность протекания электрического тока в системе. По сути, электрохимические реакции являются частным случаем окислительно-восстановительных превращений. Электрохимические реакции можно разделить на две группы:

1) ***процессы, вызывающие протекание электрического тока в системе.*** Такие реакции протекают самопроизвольно и широко используются на практике в устройствах, называемых *химическими источниками тока* (гальванические элементы, аккумуляторы).

2) ***химические процессы, вызванные протеканием тока.*** Данная группа реакций возможна только при прохождении электрического тока через систему. Совокупность процессов, сопровождающих это явление, называется ***электролизом***. Эти реакции на практике используют, например, при получении металлических покрытий.

3.1 Электрохимический ряд напряжений металлов.

Заслуга всестороннего и подробного изучения электрохимической активности металлов принадлежит русскому учёному Николаю Николаевичу Бекетову, который в 1860-1865 г.г. опубликовал ряд работ, посвящённых активности металлов. Наиболее важным результатом его исследований стал так называемый *«Вытеснительный ряд металлов»*, в котором металлы расположены по мере уменьшения их восстановительной активности и увеличения окислительной способности.

Немецкому физикохимику Вальтеру Нернсту удалось теоретически обосновать ряд активности металлов. Благодаря его работам появилась точная количественная величина, характеризующая способность каждого металла переходить в раствор в виде иона, а также восстанавливаться из ионов до металла на электроде. Такой величиной является стандартный электродный потенциал металла, а соответствующий ряд металлов, выстроенных в порядке увеличения электродных потенциалов, называется *«Электрохимический ряд напряжений металлов»*.

Металлы, расположенные в порядке увеличения величины их стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд напряжений металлов.

Табличная форма представления этого ряда предполагает указание значения $E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$ в вольтах. Положение металла в электрохимическом ряду напряжений позволяет делать выводы о его электрохимической активности:

- чем выше расположен металл в ряду, тем больше его восстановительная активность по отношению к другим металлам, расположенным ниже;
- металлы, стоящие в ряду до водорода могут вытеснять его из кислот; наиболее активные металлы, стоящие в ряду напряжений до магния реагируют с водой, вытесняя из неё водород;
- каждый металл электрохимического ряда вытесняет следующие за ним металлы из растворов их солей.

Электрохимический ряд напряжений металлов

<i>Реакционная способность металла</i>	<i>Электрод</i>	<i>Электродная реакция</i>	<i>E⁰, В</i>
Реагируют с водой и с кислотами	Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,04
	Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ → Cs	-3,026
	Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ → Rb	-2,98
	K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,92
	Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,905
	Fr ⁺ /Fr	Fr ⁺ + e ⁻ → Fr	-2,92
	Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ → Sr	-2,899
	Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,87
	Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71
Реагируют с кислотами	Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,36
	Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ → Be	-1,847
	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,66
	Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ → Ti	-1,63
	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,18
	Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ → Cr	-0,852
	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,76
	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,74
	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44
	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,40
	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28
	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,25
	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,14
	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,13
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ → Fe	-0,04	
	2H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00
Низкая реакционная активность	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0,34
	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	0,52
	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,80
	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	0,85
	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	1,28
	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ → Au	1,50