

Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, в ходе которых элементы, входящие в состав реагирующих веществ, изменяют степень окисления, называются окислительно – восстановительными (ОВР).

Степень окисления. Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. *Степень окисления (с.о.) – это условный заряд, который приписывается атому в предположении, что все связи в молекуле или ионе предельно поляризованы.* Степень окисления элемента в составе молекулы вещества или иона определяется как число электронов, смещенных от атома данного элемента (положительная степень окисления) или к атому данного элемента (отрицательная степень окисления). Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений (правил):

1. Степень окисления элементов в простых веществах, в металлах в элементном состоянии, в соединениях с неполярными связями равны нулю. Примерами таких соединений являются N_2^0 , H_2^0 , Cl_2^0 , I_2^0 , Mg^0 , Fe^0 и т.д.
2. В сложных веществах отрицательную степень окисления имеют элементы с большей электроотрицательностью.
3. Различают высшую, низшую и промежуточные степени окисления.

Высшая степень окисления – это ее наибольшее положительное значение.

Высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы (N) периодической системы, в которой элемент находится. Например, для элементов III периода она равна: Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , Cl^{+7} .

Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгруппы кобальта и никеля: их высшая степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к I группе.

Низшая степень окисления для неметаллов определяется количеством электронов, не достигающих до устойчивого состояния атома ns^2np^6 и равна $(N-8)$, где N – номер группы периодической системы, в которой элемент находится. Например, для неметаллов III периода она равна: Si^{-4} , P^{-3} , S^{-2} , Cl^{-} . Низшая степень окисления для металлов – это с.о. = 0, которую они проявляют в простых веществах.

Все остальные встречающиеся степени окисления элемента называют промежуточными. Например, для серы степень окисления, равная +4, является промежуточной.

4. Ряд элементов проявляют в сложных соединениях постоянную степень окисления:

а) щелочные металлы – (+1);

б) металлы второй группы обеих подгрупп (за исключением Hg) – (+2); ртуть может проявлять степени окисления (+1) и (+2);

в) Al^{+3} ;

г) F^-

д) H^+ , кроме гидридов металлов (NaNH , CaH_2 и т.д.), где его степень окисления равна (-1);

е) O^{-2} , за исключением пероксидов элементов (H_2O_2 , CaO_2 и т.д.), где степень окисления кислорода равна (-1)

фторида кислорода OF_2 , в котором с.о. кислорода – (+2).

5. Большинство элементов могут проявлять разную степень окисления в соединениях. При определении их степени окисления пользуются правилом, согласно которому *сумма степеней окисления элементов в электронейтральных молекулах равна нулю, а в сложных ионах – заряду этих ионов.*

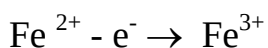
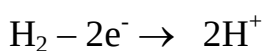
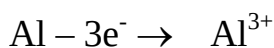
В качестве примера вычислим степень окисления фосфора в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 . Сумма всех степеней окисления в соединении должна быть равна нулю, поэтому обозначим степень окисления фосфора через X и, умножив известные степени окисления водорода (+1) и кислорода (-2) на число их атомов в соединении, составим уравнение: $(+1)*3 + X + (-2)*4 = 0$, из которого $X = +5$.

Вычислим степень окисления хрома в дихромат – ионе $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$.

Сумма всех степеней окисления в сложном ионе должна быть равна (-2), поэтому обозначим степень окисления хрома через X, составим уравнение $2X + (-2)*7 = -2$, из которого $X = +6$.

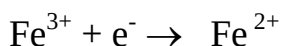
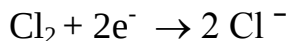
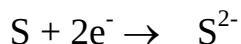
Основные положения теории ОВР:

1. *Окислением* называют процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Частицы, отдающие электроны, называют *восстановителями*; во время реакции они окисляются, образуя продукт окисления. При этом элементы, участвующие в окислении, повышают свою степень окисления. Например:



2. *Восстановлением* называют процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Частицы, присоединяющие электроны, называют

окислителями; во время реакции они восстанавливаются, образуя продукт восстановления. При этом элементы, участвующие в восстановлении, понижают свою степень окисления. Например:



3. Вещества, содержащие частицы восстановители или окислители, соответственно называют *восстановителями* или *окислителями*. Например, FeCl_2 является восстановителем за счет Fe^{2+} , а FeCl_3 – окислителем за счет Fe^{3+} .

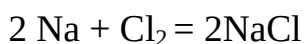
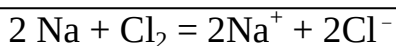
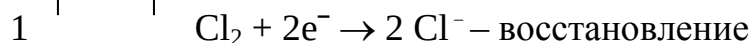
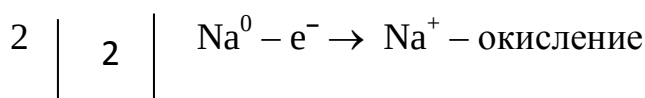
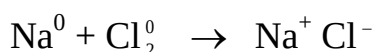
4. Окисление всегда сопровождается восстановлением и, наоборот, восстановление всегда связано с окислением. Таким образом, ОВР представляют собой единство двух противоположенных процессов – окисления и восстановления.

5. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. На последнем правиле базируются два метода составления уравнений для ОВР:

1. Метод электронного баланса.

Здесь подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов производится на основании значений степеней окисления элементов до и после реакции. Обратимся к простейшему примеру:



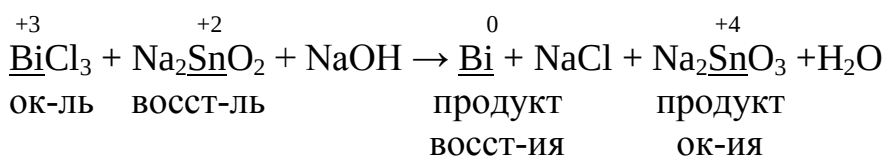
Алгоритм подбора коэффициентов в уравнениях ОВР методом электронного баланса:

1. Записать молекулярную схему реакции.
2. Определить с.о. элементов.
3. Отметить символы элементов, изменивших с.о. в ходе реакции.
4. На основании сравнения с.о. элементов, определить окислитель и продукт восстановления, восстановитель и продукт окисления.

5. Составить электронные уравнения процессов восстановления, окисления, соблюдая при этом баланс по элементам и зарядам.
6. Найти наименьшее общее кратное (НОК) для числа принятых и отданных электронов.
7. Найти основные коэффициенты при каждом электронном уравнении. Для этого полученное в пункте 6 число НОК разделить на число электронов, фигурирующих в данном электронном уравнении.
8. Умножить электронные уравнения на основные коэффициенты, полученные в п.7, и просуммировать их между собой (т.е. получить суммарное электронное уравнение). В суммарном уравнении электроны отсутствуют, т.к. сокращаются.
9. Подставить коэффициенты из суммарного электронного уравнения в молекулярное уравнение. Остальные коэффициенты подбираем в последовательности: **соль, кислота или основание, вода**.
10. Осуществить проверку числа атомов кислорода в правой и левой частях уравнения.

Примеры:

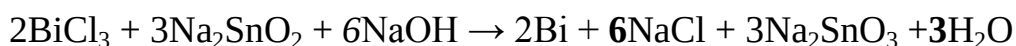
1. Молекулярная схема реакции:



Электронные уравнения:

осн. коэффиц иенты	НОК		
2	6	$\text{Bi}^{+3} + 3\text{e} = \text{Bi}$	процесс восстановления
3		$\text{Sn}^{+2} - 2\text{e} = \text{Sn}^{+4}$	процесс окисления
		$2 \text{Bi}^{+3} + 3\text{Sn}^{+2} = 2 \text{Bi} + 3\text{Sn}^{+4}$	Суммарная схема электронного баланса

Молекулярное уравнение реакции:



Проверка: O: 12 = 12.

Восстановители и окислители

Для протекания химической ОВР необходимо присутствие атомов, молекул или ионов, взаимно противоположных по способности отдавать или присоединять электроны.

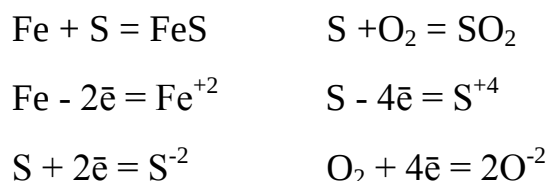
Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и от их степени окисления в составе веществ.

В периодах системы Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Так, в 3-м периоде натрий – самый активный восстановитель, а хлор – самый активный окислитель. Объясняется это строением атомов элементов. *В подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера элемента, т.е. сверху вниз, возрастают восстановительные свойства простых веществ, а окислительные – убывают.* Так, в главной подгруппе VI группы кислород – окислитель, сера проявляет слабые окислительные свойства, а теллур в некоторых реакциях уже является восстановителем. Это объясняется возрастанием сверху вниз числа энергетических уровней атомов, их радиус становится больше и, следовательно, внешние электроны слабее удерживаются.

Атомы металлов присоединять электроны не могут, они обладают только восстановительными свойствами, поэтому металлы часто называют *элементами – восстановителями*. Атомы типичных металлических элементов содержат на внешнем уровне главным образом по 1-3 электрона. К ним относятся все s-элементы, кроме водорода и гелия, все d- и f-элементы и часть p-элементов (Al, Ga, In, Tl). Исключение: атомы олова Sn, свинца Pb на внешнем уровне имеют четыре электрона, атомы сурьмы Sb, висмута Bi – пять, атомы полония Po – шесть, но из-за большого атомного радиуса обладают восстановительными, металлическими свойствами.

Для неметаллов более характерно присоединение электронов, поэтому часто неметаллы называют элементами – *окислителями*. Атомы неметаллических элементов содержат на внешнем уровне 4-7 электронов, *как правило*. Наиболее активно присоединяют электроны атомы фтора, который имеет самую высокую электроотрицательность, является самым сильным окислителем и в реакциях не отдаёт электронов. За ним по величине электроотрицательности и, следовательно, по окислительной способности идёт кислород, атомы которого могут отдавать электроны только атомам фтора. Другие неметаллы могут не только принимать, но и отдавать электроны, а значит, проявляют не только окислительные, но и восстановительные свойства. Последние, однако, у них выражены много слабее, чем окислительные. Все зависит от того, с каким веществом вступает

в реакцию данный неметалл. Если это восстановитель, то атом неметалла проявляет окислительные свойства. Например, сера является окислителем в реакции взаимодействия с железом; при взаимодействии с кислородом, наоборот, сера проявляет свойства восстановителя:



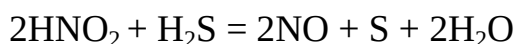
Наиболее ярко восстановительные и окислительные свойства выражены у атомов элементов «крайних» групп периодической системы – щелочных металлов и галогенов. Лучшие восстановители – щелочные металлы и наиболее активный из них - франций. Лучшие окислители – галогены и наиболее активный из них фтор. По мере приближения к середине периодической системы, к 4 группе, как восстановительные, так и окислительные свойства атомов становятся менее ярко выраженными.

Элементы в составе соединений, находящиеся в высшей степени окисления, могут в ОВР выступать только в качестве *окислителей*, степень окисления элемента может в этом случае только понижаться. Соответственно молекулы, ионы, содержащие атомы элементов (металлов и неметаллов) в высшей степени окисления, также являются окислителями.

Например, $\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}_4}^-$, $\overset{+6}{\text{Cr}}\overset{-2}{\text{O}_7}^{2-}$, $\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}_3}^-$, $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_2}$ и др. Элементарные ионы металлов (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , и т.д.) в высшей степени окисления могут обладать только окислительными свойствами, которые тем сильнее выражены, чем меньше активность металла. Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов почти не проявляют окислительных свойств. Напротив, ионы малоактивных металлов в высшей степени окисления (Ag^+ , Au^{3+} , и т.д.) – окислители. Элементы в составе соединений, находящиеся в низшей степени окисления, могут быть, наоборот, только *восстановителями*; здесь степень окисления может только повышаться. Элементарные анионы проявляют только восстановительные свойства. Например, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , теряя в процессе реакции электроны, окисляются, соответственно, в свободный хлор, бром, йод, серу. Чем активнее неметаллы как окислители, тем менее активны их элементарные анионы как восстановители. Так, в ряду Cl^- , Br^- , I^- , восстановительная способность возрастает. Ионы металлов в низшей степени окисления Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Sn^{2+} также могут проявлять восстановительные свойства.

Если же элемент находится в промежуточной степени окисления, то его атомы могут, в зависимости от условий, как принимать, так и отдавать электроны. В первом случае степень окисления элемента будет понижаться, во втором – повышаться. Поэтому *соединения, содержащие элементы в*

промежуточных степенях окисления, обладают **окислительно-восстановительной двойственностью** – способностью вступать в реакции как с окислителями, так и восстановителями. Например, азотистая кислота HNO_2 и ее соли, где степень окисления азота равна (+3), вступают в реакции как с сильными окислителями, так и с сильными восстановителями. В качестве примеров окислительно-восстановительной двойственности азотистой кислоты и ее солей можно привести реакции:

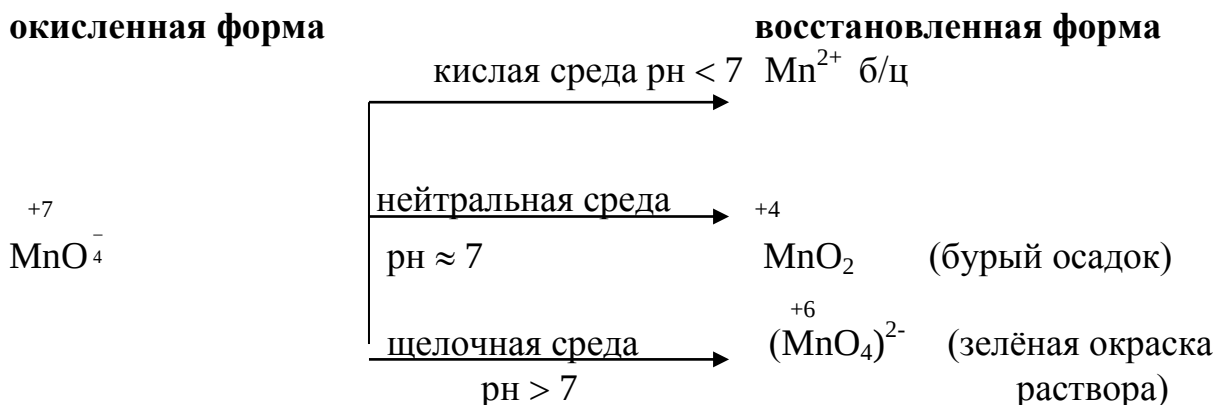


Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители	Окислители
металлы, водород, уголь оксид углерода (II) CO сероводород H_2S сульфид натрия Na_2S оксид серы (IV) - SO_2 сернистая кислота - H_2SO_3 и ее соли	галогены оксид марганца (VII) - Mn_2O_7 оксид марганца (IV) - MnO_2 перманганат калия - KMnO_4 манганат калия - K_2MnO_4 оксид хрома (VI) - CrO_3
тиосульфат натрия - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодоводородная кислота - HI бромоводородная кислота - HBr соляная кислота – HCl хлорид олова (II) - SnCl_2 сульфат железа (II) - FeSO_4 сульфат марганца (II) - MnSO_4 сульфат хрома (III) - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ азотистая кислота - HNO_2 аммиак NH_3 гидразин N_2H_4 оксид азота (II) NO фосфористая кислота - H_3PO_3 ортомышьяковистая кислота - H_3AsO_3 гексацианоферрат (II) калия - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	хромат калия - K_2CrO_4 дихромат калия - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ азотная кислота - HNO_3 кислород - O_2 озон - O_3 пероксид водорода - H_2O_2 серная кислота - H_2SO_4 (конц.) селеновая кислота - H_2SeO_4 оксид меди (II) - CuO оксид серебра (I) - Ag_2O оксид свинца (IV) - PbO_2 ионы благородных металлов (Ag^+ , Au^{3+} и др.) висмутат натрия - NaBiO_3 персульфат аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ гексацианоферрат (III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлорид железа (III) – FeCl_3 гипохлориты, хлораты, перхлораты царская водка смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот

Влияние среды на окислительно-восстановительные реакции

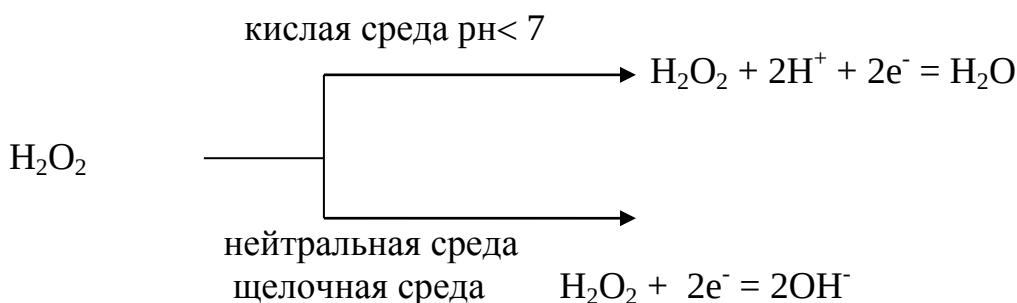
Характер среды (кислотный, нейтральный, щелочной) влияет на ОВР. В разных средах при взаимодействии одних и тех же веществ могут получаться различные продукты. В этом мы убедились на примерах, рассмотренных в разделе 9.1, где окислителем является перманганат – ион MnO_4^- :



Перманганат–ион окислительные свойства в большей степени проявляет в кислой среде (большее понижение степени окисления).

Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную (хлороводородную) кислоты применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы гидроксида калия или натрия. Рассмотрим примеры влияния среды на течение реакции с участием пероксида водорода.

Пероксид водорода в зависимости от среды восстанавливается согласно схеме:



Типы окислительно-восстановительных реакций

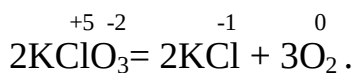
Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные (межмолекулярного окисления - восстановления).

К этому типу относятся наиболее многочисленные реакции, в которых атомы элемента окислителя и элемента восстановителя находятся в составе разных молекул веществ. Рассмотренные выше реакции относятся к этому типу.

2. Внутримолекулярные (внутримолекулярного окисления - восстановления).

К ним относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель в виде атомов разных элементов находятся в составе одной и той же молекулы. По такому типу протекают реакции термического разложения соединений, например:



3. Диспропорционирования (самоокисления - самовосстановления).

Это такие реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в одной и той же промежуточной степени окисления, которая в результате протекания реакции одновременно как снижается, так и повышается. Например:



Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров ОВР, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека. Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций и в двигателях внутреннего сгорания, являются примером ОВР.

ОВР используются при получении металлов, органических и неорганических соединений, проводят очистку различных веществ, природных и сточных вод.