

Ведущие понятия раздела, обязательные для усвоения:

степень окисления, окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, окислительно-восстановительные реакции, межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, реакции диспропорционирования, важнейшие окислители и восстановители, электролиз растворов и расплавов солей, катодные и анодные продукты электролиза.

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов, входящих в состав молекул реагирующих веществ.

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный в предположении, что все связи в этом соединении ионные (то есть все связывающие электронные пары полностью смещены к атому более электроотрицательного элемента).

Степень окисления атома элемента в простом веществе или в соединении можно определить, руководствуясь *следующими правилами*:

1. Степень окисления атомов в составе в *простого вещества* равна нулю, например: $\overset{0}{\text{H}}_2$, $\overset{0}{\text{P}}_4$, $\overset{0}{\text{Zn}}$ и т.п.
2. Степень окисления *одноатомных ионов* совпадает с их зарядом: Mg^{2+} , S^{2-} и т.п.
3. Атомы некоторых элементов проявляют в составе соединений *постоянную степень окисления*. Нужно запомнить, что
 - *щелочные металлы* (Li, Na, K, Rb, Cs) проявляют в соединениях степень окисления **+1**;
 - *щелочноземельные металлы* (Ca, Sr, Ba), а также другие *металлы II группы* (Be, Mg, Zn, Cd) имеют степень окисления **+2**;
 - *алюминий* в соединениях проявляет степень окисления **+3**;
 - *фтор* как наиболее электроотрицательный элемент во всех соединениях проявляет степень окисления **-1**.

4. *Кислород* в большинстве соединений имеет степень окисления **-2**. Однако в составе *пероксидов* его степень окисления равна **-1** (например, $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Ba}^{+2}\text{O}_2^{-1}$ и т.п.), а в соединениях с более электроотрицательным элементом – фтором – степень окисления кислорода положительна: $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2^{-1}$, $\text{O}^{+2}\text{F}_2^{-1}$.
5. Для *водорода* наиболее характерна степень окисления **+1**, но в соединениях с металлами (NaH , CaH_2 и т.п.), а также в соединениях с менее электроотрицательными кремнием и бором (SiH_4 , B_2H_6) его степень окисления равна **-1**.
6. В молекуле алгебраическая сумма значений степеней окисления всех образующих ее атомов равна нулю, а в многоатомном ионе – заряду иона.

Для тех элементов, атомы которых могут проявлять различные степени окисления в зависимости от того, в состав каких соединений они входят, можно определить *высшую* и *низшую степени окисления*. Для большинства элементов *высшая степень окисления совпадает с номером группы* периодической системы, в которой они располагаются.¹

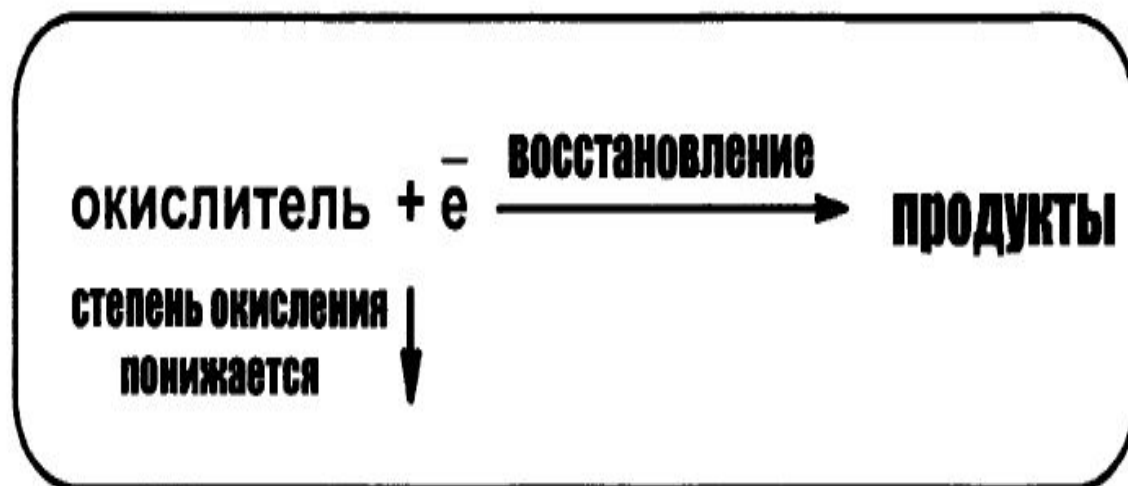
Низшие отрицательные степени окисления характерны только для неметаллов. Их значения определяются числом электронов, которые может принять атом неметалла до достижения им электронной конфигурации благородного газа. Таким образом, *низшую степень окисления* элемента можно найти по формуле: (№ группы Периодической системы – 8).

Если молекула образована ковалентными связями, то более электроотрицательный атом имеет отрицательную степень окисления, а менее электроотрицательный – положительную. Например, в молекуле P_2S_3 более электроотрицательным является атом серы, следовательно, он находится в своей низшей степени окисления -2, а атом фосфора имеет степень окисления +3.

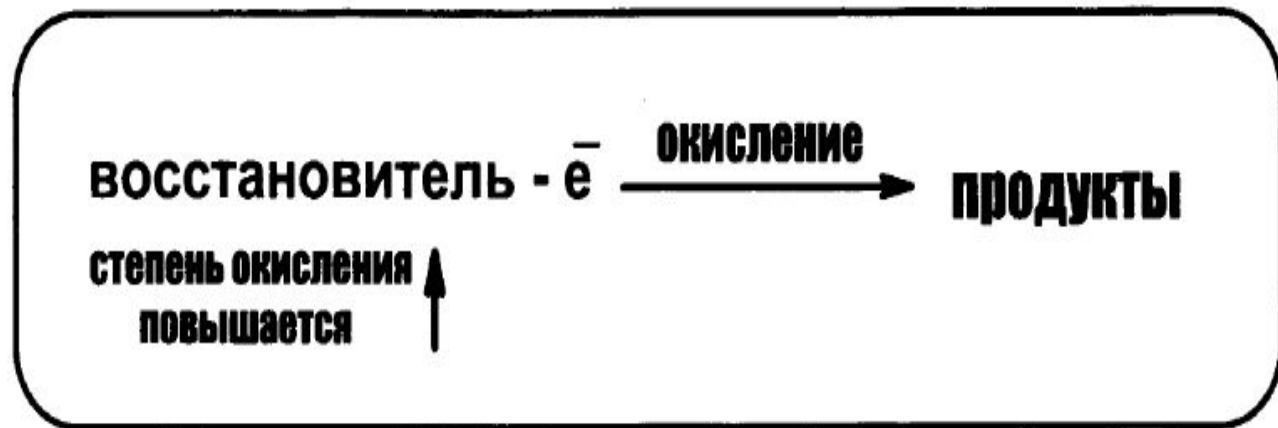
Теория окислительно-восстановительных процессов основана на следующих основных положениях.

Окислением называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, а *восстановлением* – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

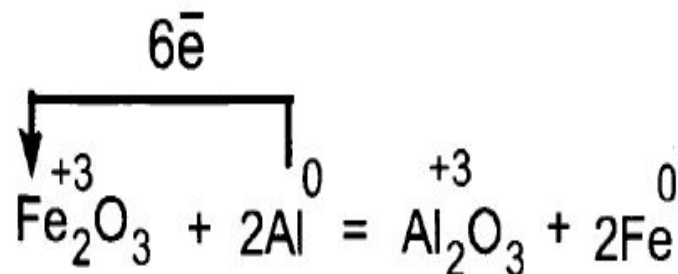
Окислитель – это вещество, в состав которого входят атомы, понижающие свою степень окисления. Принимая электроны от восстановителя, *окислитель восстанавливается*:



Восстановитель – это вещество, в состав которого входят атомы, *повышающие* свою степень окисления. Отдавая электроны окислителю, **восстановитель окисляется**:



Таким образом, сущность окислительно-восстановительной реакции состоит в переносе электронов от восстановителя к окислителю, например:

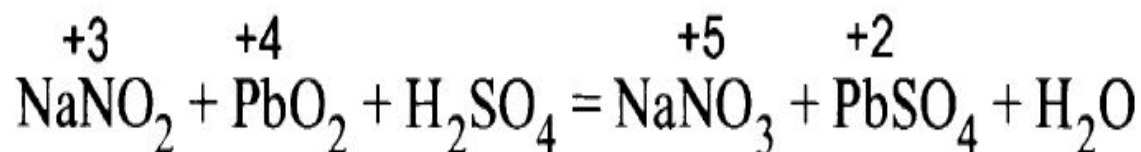


В более широком смысле понятия окислитель и восстановитель относят не только к веществам, но и к входящим в их состав ионам и атомам. Так, в реакции



участвуют вещество-восстановитель KNO_2 , ион-восстановитель NO_2^- , а также атом-восстановитель N^{+3} .

В окислительно-восстановительных реакциях, кроме окислителя и восстановителя, могут принимать участие вещества, создающие ту или иную *среду раствора* (кислотную, щелочную), благоприятствующую протеканию реакции. Для создания *кислотной среды* часто используют серную кислоту, например:



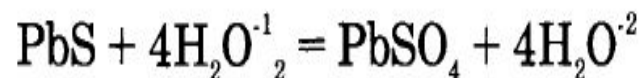
Атомы, находящиеся в высшей степени окисления, могут быть только окислителями, поскольку способны принимать, но не отдавать электроны. Например, сера в составе H_2SO_4 находится в своей высшей степени окисления +6, и, следовательно, может проявлять только окислительные свойства. Аналогично, только окислительные свойства проявляет азот в составе азотной кислоты и нитратов, хлор в составе кислоты HClO_4 и ее солей и т.д.

Атомы, находящиеся в низшей степени окисления, могут быть только восстановителями, поскольку способны отдавать, но не принимать электроны. Поэтому только восстановительные свойства проявляют, например, сера в составе H_2S и сульфидов, азот в составе NH_3 , NH_4^+ и нитридов, хлор в составе HCl и хлоридов и т.д.

Атомы, находящиеся в промежуточной степени окисления, могут и принимать, и отдавать электроны. Вещества, содержащие такие атомы, обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*: они выступают в роли окислителя или восстановителя в зависимости от свойств реагента, с которым взаимодействуют, и от условий проведения реакции.

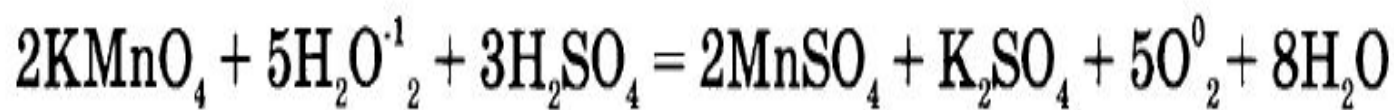
Например, в молекуле пероксида водорода H_2O_2 кислород находится в промежуточной степени окисления -1 ; следовательно, это вещество может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Окислительные свойства H_2O_2 преобладают и проявляются в реакциях со многими типичными восстановителями, например с сульфидом свинца:

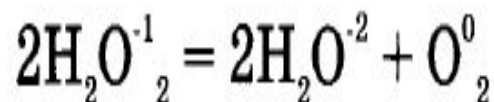


Однако при действии на H_2O_2 еще более энергичного окислителя, чем он сам, например, перманганата калия, пероксид водорода выступает в роли восстановителя:

Однако при действии на H_2O_2 еще более энергичного окислителя, чем H_2O_2 , например, перманганата калия, пероксид водорода выступает в роли восстановителя:

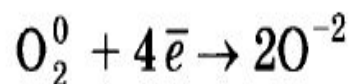
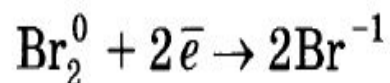
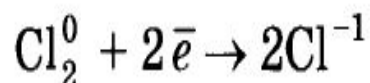
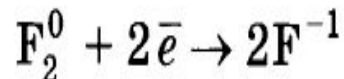


Наконец, вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны к реакциям *диспропорционирования*. К этому типу реакций относится разложение пероксида водорода на воду и кислород:



Важнейшие окислители

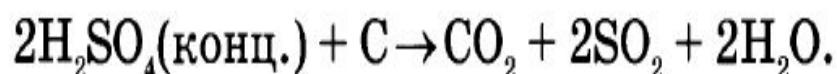
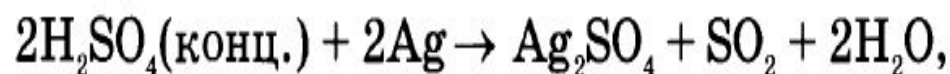
1. *Простые вещества, образованные атомами с высокой электроотрицательностью: F₂, Cl₂, Br₂, O₂ и т.п. Принимая электроны, они восстанавливаются до низших степеней окисления:*



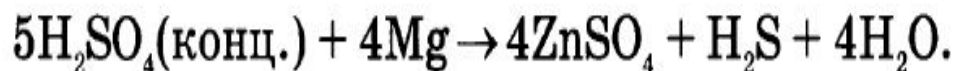
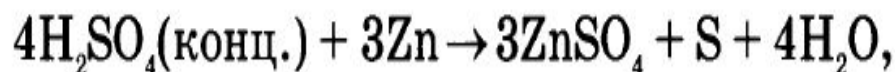
В ряду галогенов от фтора к бромю окислительные свойства ослабевают, окислительные свойства иода значительно слабее, чем у остальных галогенов.

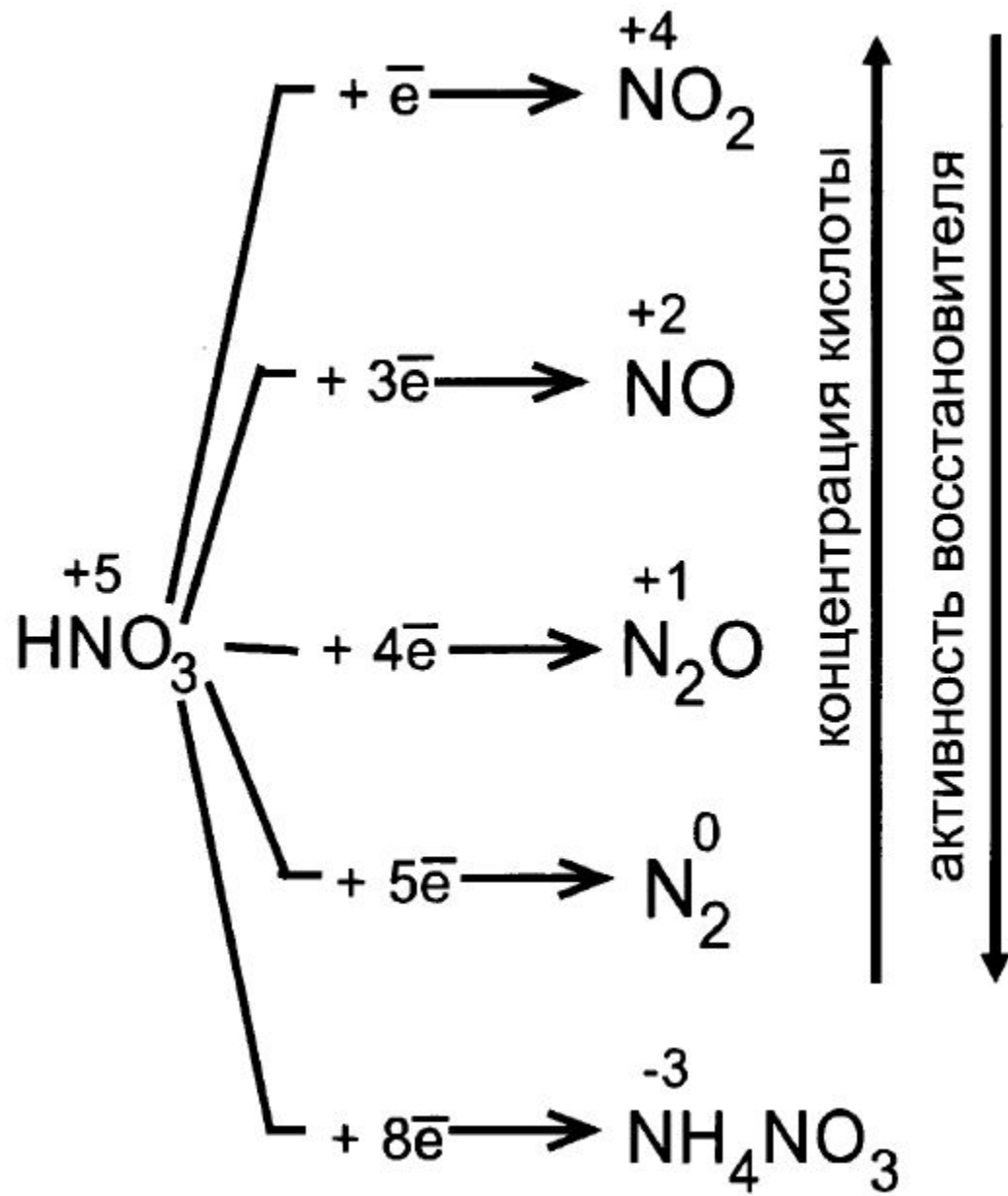
2. Среди кислородсодержащих кислот к важнейшим окислителям относятся *азотная и концентрированная серная кислоты.*

Концентрированная серная кислота по свойствам резко отличается от разбавленной. Обладая сильными окислительными свойствами, концентрированная H_2SO_4 окисляет некоторые металлы, расположенные в ряду напряжений после водорода, а также многие неметаллы и сложные вещества:



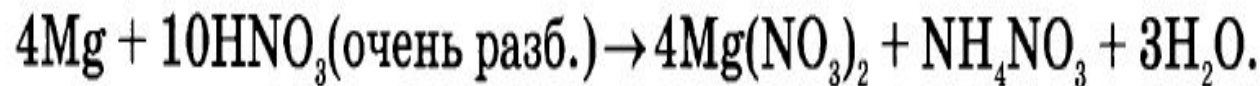
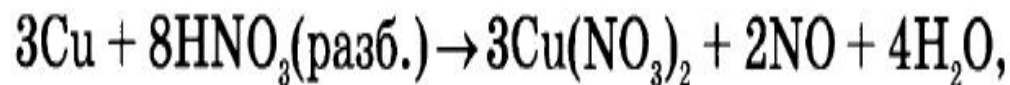
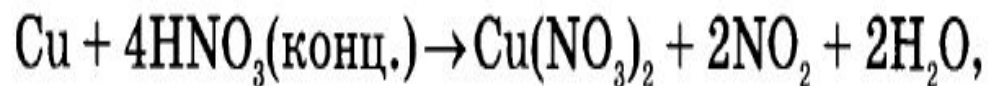
Чаще всего продуктом восстановления серной кислоты является SO_2 . Однако в зависимости от условий проведения реакции и силы восстановителя можно получить и другие продукты – серу и сероводород:





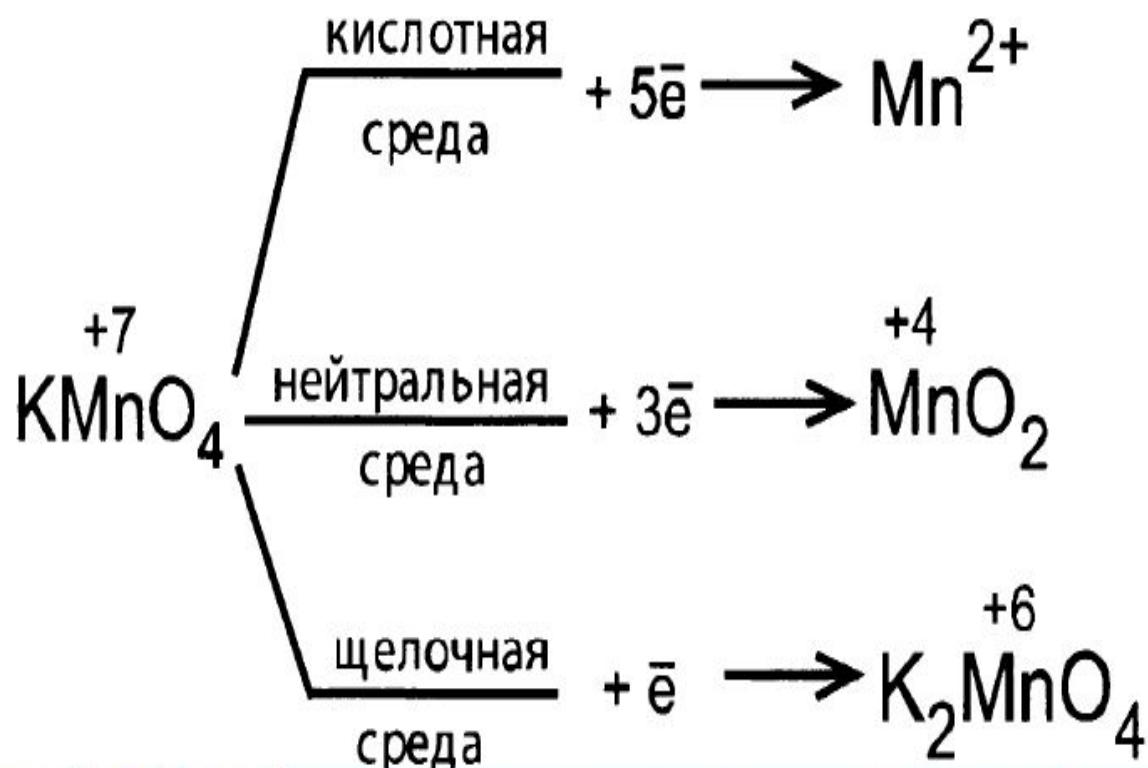
При взаимодействии горячей концентрированной азотной кислоты с металлами и неметаллами в большинстве случаев выделяется бурый газ NO_2 . При действии разбавленной, 30–35%-ной HNO_3 на малоактивные металлы в основном образуется оксид азота(II). Сильно разбавленная азотная кислота при действии на активные металлы (Mg, Zn, Ca) может восстанавливаться до иона аммония, образующего с HNO_3 нитрат аммония.

Примеры реакций:



3. **Перманганат калия** KMnO_4 проявляет сильные окислительные свойства за счет атома марганца в степени окисления +7. Продукты его восстановления, образующиеся при взаимодействии с одними и теми же реагентами, зависят от характера среды (кислотной, нейтральной, щелочной), в которой протекает реакция.

В *кислотной среде* KMnO_4 восстанавливается до катиона Mn^{2+} , в *нейтральной* – до оксида марганца(IV), а в *щелочной* – до манганата калия K_2MnO_4 :

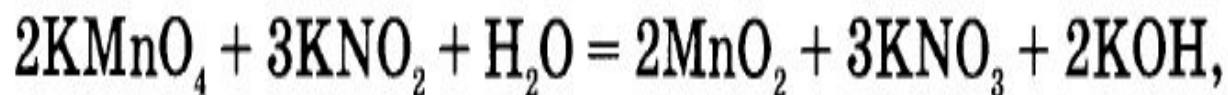


Примеры реакций:

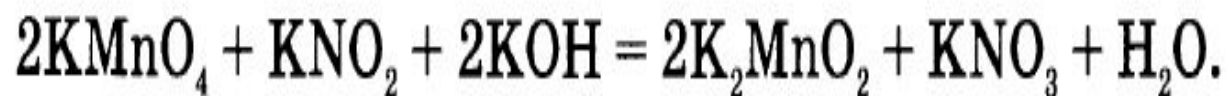
кислотная среда



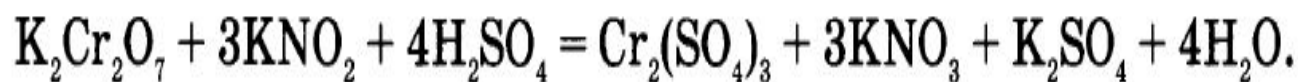
нейтральная среда



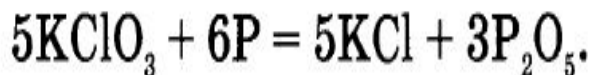
щелочная среда



4. *Хромат и дихромат калия* (K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$) проявляют окислительные свойств за счет атома хрома, находящегося в степени окисления +6. Эти окислители используют чаще всего в кислотной среде, продуктом их восстановления является обычно ион Cr^{3+} , например:



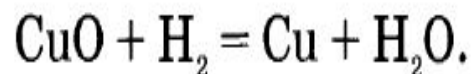
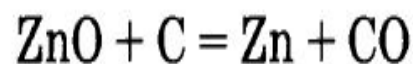
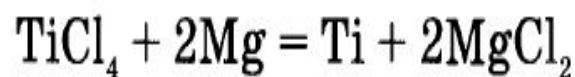
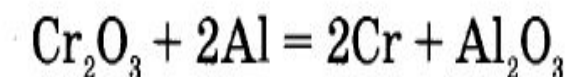
5. *Кислородсодержащие соединения галогенов* ($NaClO$, $KClO_3$, $HClO_4$, $KBrO_3$ и т.д.) содержат атомы галогенов в неустойчивых положительных степенях окисления и проявляют за счет этого сильные окислительные свойства. Атомы галогенов, как правило, восстанавливаются до наиболее устойчивой для них степени окисления -1, например:



Окислители	Преимущественно образующиеся продукты восстановления
H_2SO_4 (конц.)	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}, \text{SO}_2$ (в зависимости от силы восстановителя)
HNO_3	$\text{NH}_4^+, \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{NO}_2$ (в зависимости от силы восстановителя и концентрации кислоты)
KMnO_4 перманганат калия	$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_2, \text{MnO}_4^{2-}$ (в зависимости от характера среды)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромат калия	Cr^{3+}
MnO_2	Mn^{2+}
Кислородсодержащие соединения галогенов KClO_3 KClO HClO_4 KBrO_3 и т.д.	Cl^-, Br^-

Важнейшие восстановители

1. *Простые вещества, образованные атомами с низкой электроотрицательностью*: металлы (Na, Ca, Mg, Al и т.п.), углерод, водород. Эти восстановители часто используют в процессах получения металлов, протекающих при высоких температурах, например:



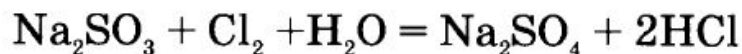
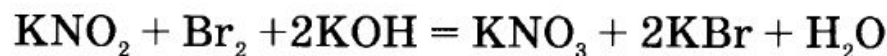
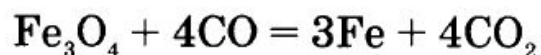
2. *Сложные вещества, содержащие атом в низшей степени окисления*: HI, KI, H₂S, Na₂S, NH₃, PH₃ и т.п.

2. Сложные вещества, содержащие атом в низшей степени окисления: HI, KI, H₂S, Na₂S, NH₃, PH₃ и т.п.

3. Сложные вещества, содержащие катионы металлов, заряд которых может возрасти, например, Fe²⁺, Cr²⁺.

4. Сложные вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Однако для некоторых из них, таких, как *угарный газ CO, сульфиты, нитриты,*

восстановительные свойства преобладают над окислительными, поэтому их часто используют в промышленности и лабораторной практике в качестве восстановителей. Нитриты обычно окисляются до нитратов, а сульфиты – до сульфатов. Примеры реакций:

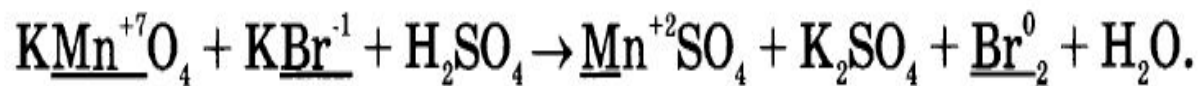


Восстановители	Преимущественно образующиеся продукты окисления
HI, KI	I_2
H ₂ S, Na ₂ S, ZnS	S, SO ₂ , SO ₄ ²⁻ (в зависимости от силы окислителя и условий реакции)
NH ₃	N ₂ , NO (в зависимости от условий реакции)
PH ₃	PO ₄ ³⁻
Fe ²⁺ , FeO	Fe ³⁺ , Fe ₂ O ₃ (в зависимости от условий реакции)
Cu ₂ O, Cu ₂ S	Cu ²⁺ , CuO (в зависимости от условий реакции)
KNO ₂	KNO ₃
K ₂ SO ₃	K ₂ SO ₄

Методом электронного баланса подберите коэффициенты в уравнении реакции



1. Определим степень окисления тех атомов, которые изменяют её в процессе реакции, и запишем их значения над символами элементов:

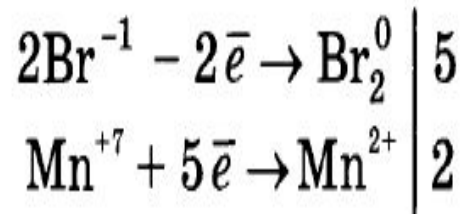


2. По изменению степени окисления определим окислитель и восстановитель: степень окисления атомов марганца понизилась от +7 до +2, следовательно, KMnO_4 является окислителем.

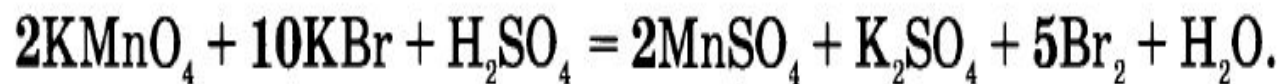
Степень окисления атомов брома повысилась с -1 до 0, следовательно, бромид калия является восстановителем.

Кроме окислителя и восстановителя в реакции участвует серная кислота. Входящие в ее состав атомы не меняют степени окисления, но она создает кислотную среду, благоприятную для протекания реакции. Часто такое вещество, создающее ту или иную реакцию среды, кратко называют «среда».

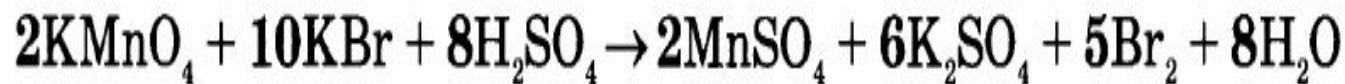
3. Запишем уравнения электронного баланса, подбирая множители так, чтобы число суммарное электронов, отданных всеми атомами восстановителя, было равно числу электронов, принятых всеми атомами окислителя:



4. Найденные таким образом коэффициенты подставим в уравнение реакции:



5. Подберем коэффициенты перед формулами остальных реагентов в следующей последовательности: $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Окончательно получаем:



6. Чтобы убедиться в правильности подбора коэффициентов, подсчитаем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. И в левой, и в правой части уравнения находится по 40 атомов кислорода, следовательно, коэффициенты подобраны верно.