

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Степень окисления

Химические связи между атомами в молекулах сложных веществ в большинстве случаев являются ковалентными полярными или частично ионными. Поэтому атомы в таких молекулах имеют определённые положительные и отрицательные заряды. Для удобства расчётов в химии обычно используют не реальную величину этих зарядов, а условную, которую называют степенью окисления, и определяют исходя из относительного заряда электрона $\bar{e} = -1$.

Степень окисления – это *формальный* заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи между атомами в молекуле – ионные.

То есть условно предполагается, что при образовании каждой химической связи происходит полный переход электрона от одного атома к другому (более электроотрицательному). Атом, отдавший электроны приобретает положительный заряд, присоединивший – отрицательный. Величина этого условного заряда атома определяется числом отданных или принятых им электронов.

В молекулах простых веществ (металлов и неметаллов), содержащих неполярные связи, степени окисления атомов равны нулю: H_2^0 , O_2^0 , N_2^0 , Fe^0 , Al^0 ...

В молекулах сложных веществ степени окисления атомов не равны нулю, и имеют положительные и отрицательные значения. При этом степени окисления атомов металлов в молекулах сложных веществ всегда >0 .

Степень окисления атома обозначают надстрочным индексом в виде знака (+ или –), и цифры, указывающей формальную величину заряда (единицу обычно не указывают), например: Na^+ , Ca^{+2} , F^- , O^{-2} ...

Атомы следующих элементов в молекулах сложных веществ проявляют постоянные степени окисления:

F^- , O^{-2} (за редкими исключениями, например: H_2O_2^- , O^{+2}F_2 и т.п.),

H^+ (кроме гидридов металлов, например: KH^- , CaH_2^- и т.п.),

распространённые металлы: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , Be^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} .

Многие атомы имеют переменные степени окисления, которые можно легко рассчитать по составу молекул или ионов исходя из известных зарядов групп и отдельных атомов.

Для этого используют простые правила: сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а заряды групп атомов (сложных ионов) складываются из степеней окисления входящих в них атомов, например: $(\text{O}^{-2}\text{H}^+)^-$. Общие заряды распространённых ионов указаны в таблице растворимости.

Пример: Определите степени окисления атомов в ионах: NH_4^+ , NO_2^- , и молекулах: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

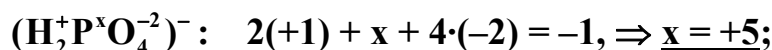
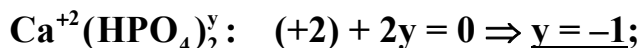
$$(\text{N}^x\text{H}_4^+)^+: \quad x + 4 \cdot (+1) = +1, \Rightarrow \underline{x = -3};$$

$$(\text{N}^x\text{O}_2^-)^-: \quad x + 2 \cdot (-2) = -1, \Rightarrow \underline{x = +3};$$

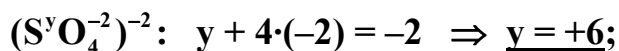
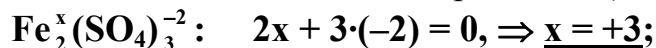
$$\text{K}_2^+\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2}: \quad 2 \cdot (1+) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0, \Rightarrow \underline{x = +6}$$

$$\text{Ca}^{+2}(\text{H}_2^+\text{P}^x\text{O}_4^{-2})_2: \quad (+2) + 2 \cdot [2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2)] = 0 \Rightarrow 2 + 4 + 2x - 16 = 0 \Rightarrow \underline{x = +5}$$

Здесь можно посчитать и иначе:



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4^{-2})_3^{-2}$: в этой молекуле содержатся атомы двух элементов с переменными степенями окисления: Fe и S. Однако, известен заряд иона $(\text{SO}_4)^{-2}$, поэтому:



Высшая степень окисления элемента определяется числом валентных электронов в нейтральном атоме (см. строение атомов), и обычно совпадает по величине с номером группы Периодической системы, в которой находится элемент, например: P^{+5} , Cl^{+7} , Cr^{+6} ... Конечно, есть редкие исключения, например: Cu^{+2} , Au^{+3} , F^0 .

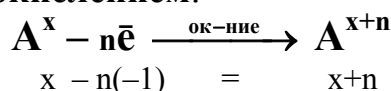
Минимальная (низшая) степень окисления определяется числом электронов, которые может присоединить нейтральный атом. У атомов металлов она равна 0, а у неметаллов обычно совпадает по величине с номером группы Периодической системы, в которой находится элемент, за вычетом 8.

Например: S^{-2} ($6 - 8 = -2$), N^{-3} ($5 - 8 = -3$). исключение – H^- .

Окислительно-восстановительные реакции. Окисление и восстановление. Окислители и восстановители

Химические реакции, в которых происходит переход электронов от одних атомов, групп или молекул к другим, называют **окислительно-восстановительными реакциями** (ОВР).

Процесс, в котором атомы, ионы, или молекулы отдают некоторое число (n) электронов ($-n\bar{e}$), называют **окислением**:

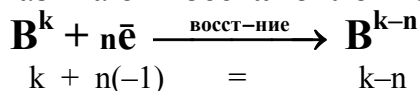


При окислении заряды частиц возрастают.



Частицы, отдающие свои электроны — **восстановители**.

Процесс, в котором атомы, ионы, или молекулы присоединяют некоторое число (n) электронов ($+n\bar{e}$), называют **восстановлением**:



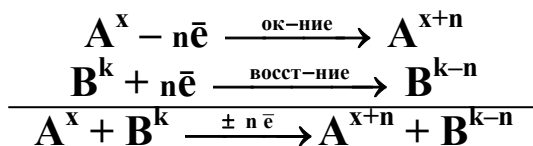
При восстановлении заряды частиц уменьшаются.



Частицы, присоединяющие электроны — **окислители**.

В ОВР происходит обмен электронами: восстановитель отдает электроны и окисляется, а окислитель эти же самые электроны присоединяет и восстанавливается.

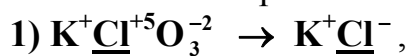
Таким образом, окисление–восстановление – это единый взаимосвязанный процесс:



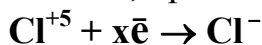
Определить число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления атомов можно по изменению их степеней окисления.

Пример: Окислением или восстановлением атомов хлора сопровождаются следующие превращения молекул: 1) $KClO_3 \rightarrow KCl$, 2) $HCl \rightarrow Cl_2$, 3) $HCl \rightarrow AlCl_3$? Определите число электронов, участвующих в этих процессах. Окислительные или восстановительные свойства проявляют в этих превращениях атомы хлора?

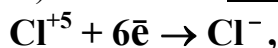
Определим степени окисления атомов хлора в молекулах:



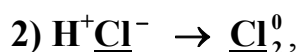
степень окисления атома хлора уменьшается, процесс – **восстановление** (присоединение электронов):



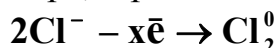
$$+5 + x(-1) = -1 \Rightarrow \underline{x = 6}$$



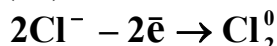
атом $\underline{Cl}^{+5}$ в $KClO_3$ – **окислитель** (проявляет окислительные свойства).



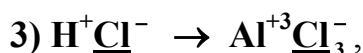
степень окисления атома хлора увеличивается, процесс – **окисление** (потеря электронов). Уравниваем число атомов хлора, и рассчитываем число электронов:



$$2(-1) - x(-1) = 2 \cdot 0 \Rightarrow \underline{x = 2}$$



атом $\underline{Cl}^{-}$ в HCl – **восстановитель** (проявляет восстановительные свойства).



степень окисления атома хлора не изменяется, поэтому **ни окисления, ни восстановления** (передачи электронов) не происходит.

Очевидно, что **окислительные свойства** могут проявлять только атомы, способные присоединять электроны, а **восстановительные** – атомы, способные отдавать электроны.

Поэтому атом элемента **в высшей** степени окисления не способен более отдавать электроны, а может лишь их принимать, т.е. проявляет только окислительные свойства. Атом элемента **в низшей** степени окисления не в состоянии принимать электроны, а может лишь их отдавать, и поэтому проявляет только восстановительные свойства.

Атомы с **промежуточной** степенью окисления могут как принимать электроны (вплоть до минимальной степени окисления), проявляя **восстановительные**

свойства, так и отдавать электроны (вплоть до максимальной степени окисления), проявляя **окислительные** свойства.

Например, в $\text{H}^+\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$, атом N^{+5} (высшая степень окисления, VA–группа) – только окислитель, в $\text{N}^{-3}\text{H}_3^+$, атом N^{-3} (низшая степень окисления, $5 - 8 = -3$) – только восстановитель, а в $\text{Na}^+\text{N}^{+3}\text{O}_2^{-2}$, атом N^{+3} (промежуточная степень окисления) может быть либо окислителем, либо восстановителем.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

В основе всех методик составления ОВР лежит принцип *электронного баланса*, то есть число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления не может различаться (так как в этих процессах участвуют одни и те же электроны).

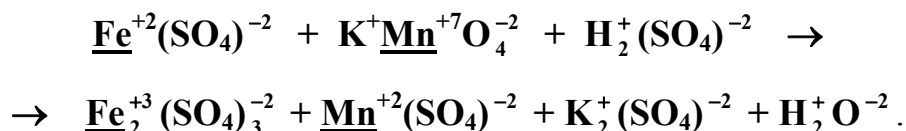
Наиболее простым является метод составления ОВР, в котором предполагается изменение степеней окисления отдельных атомов, входящих в молекулы. Его обычно также называют методом «электронного баланса». Для использования этого метода желательно иметь полную схему реакции (знать формулы молекул исходных веществ и продуктов).

Методика составления ОВР методом «электронного баланса»:

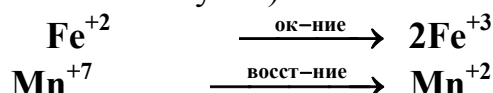
Рассмотрим её на конкретном примере. Схема реакции:



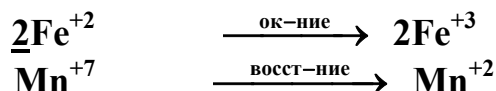
1. Рассчитаем степени окисления атомов во всех молекулах, учитывая заряд иона $(\text{SO}_4)^{-2}$:



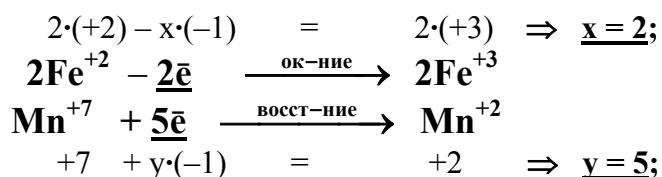
2. Выпишем атомы, изменяющие степени окисления (с учётом их числа в исходных и конечных молекулах):



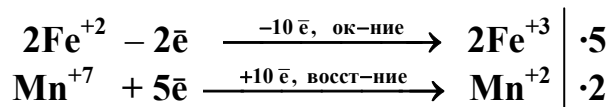
3. Уравняем число выписанных атомов (они не могут ни исчезнуть, ни появиться):



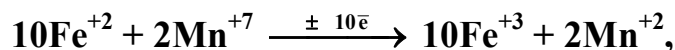
4. Определим число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления:



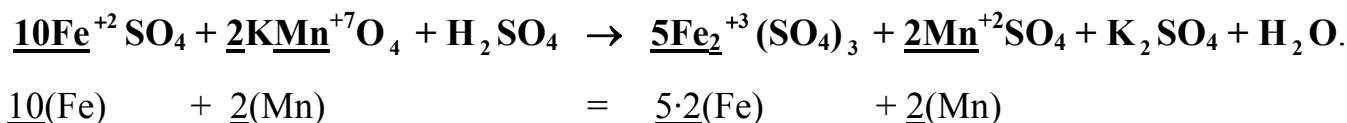
5. Уравняем число отданных и принятых электронов до наименьшего общего кратного, умножая уравнения окисления и восстановления на соответствующие коэффициенты:



6. Составим суммарное уравнение электронного баланса:

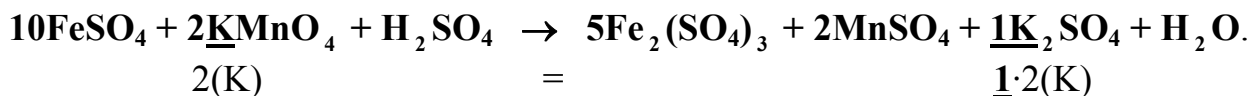


7. Зафиксируем соотношение между атомами из уравнения электронного баланса при помощи соответствующих коэффициентов в исходной схеме:

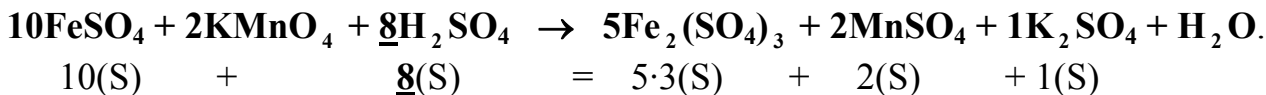


(эти коэффициенты далее изменять нельзя, иначе нарушится электронный баланс)

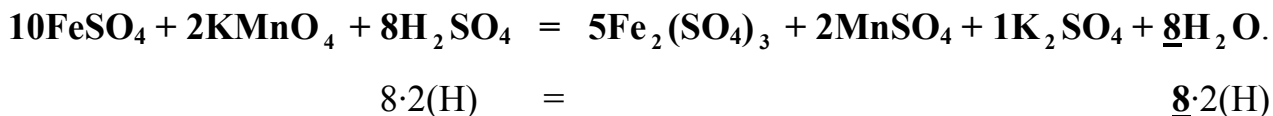
8. Подбором коэффициентов уравняем числа оставшихся атомов:
сначала – атомы калия:



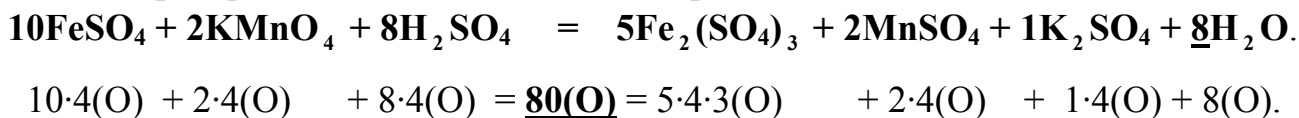
затем – атомы серы:



после этого – атомы водорода:



Осталось проверить баланс по атомам кислорода:



Всё верно!

9. Обозначим:

окислитель (присоединяет электроны) – атомы Mn^{+7} (и содержащий их KMnO_4),
восстановитель (отдаёт электроны) – атомы Fe^{+2} (и FeSO_4).

В зависимости от того, между атомами каких молекул осуществляется переход электронов, ОВР подразделяют на межмолекулярные, внутримолекулярные, и реакции диспропорционирования.

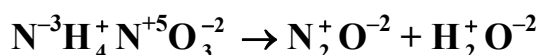
В **межмолекулярных ОВР** окислитель и восстановитель находятся в молекулах различных веществ. К этому типу относится большинство ОВР, например, реакция, рассмотренная выше.

Во **внутримолекулярных ОВР** атомы окислителя и восстановителя содержатся в одной молекуле, например: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

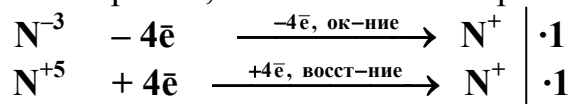
Воспользуемся указанной выше методикой:

Степени окисления атомов азота в NH_4NO_3 находим из зарядов ионов:

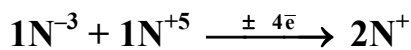
$$\begin{aligned} (\text{N}^x\text{H}_4^+)^+ : \quad x + 4 \cdot (+1) &= +1, \Rightarrow \underline{x = -3}; \\ (\text{N}^y\text{O}_3^-)^- : \quad y + 3 \cdot (-2) &= -1, \Rightarrow \underline{y = +5}; \end{aligned}$$



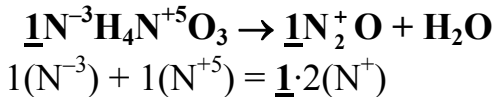
Выписываем атомы, изменяющие степени окисления, рассчитываем число отдаваемых и принимаемых электронов, составляем электронные уравнения:



и суммарное уравнение электронного баланса:

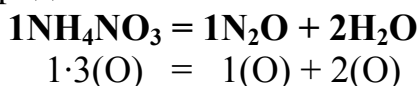


Проставляем коэффициенты в исходной схеме:



Уравниваем атомы водорода: $\underline{1}\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3 \rightarrow \underline{1}\text{N}_2^+\text{O} + \underline{2}\text{H}_2\text{O},$
 $4(\text{H}) = \underline{2} \cdot 2(\text{H})$

и проверяем баланс по атомам кислорода:



Всё верно!

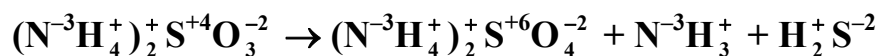
В этой реакции: **и окислитель** (присоединяет электроны) – атом N^{+5} , **и восстановитель** (отдаёт электроны) – атом N^{-3} содержатся в одной молекуле NH_4NO_3 .

В **ОВР диспропорционирования** и окислителем, и восстановителем являются одинаковые атомы в разных молекулах одного и того же вещества, например:

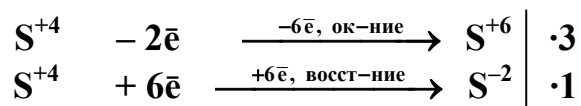


Воспользуемся той же методикой.

Рассчитаем степени окисления всех атомов:



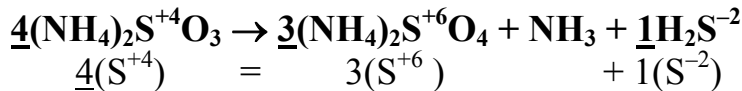
Заметим, что в левой части уравнения степень окисления изменяют только атомы S^{+4} , из которых образуются и атомы S^{+6} и атомы S^{-2} . Составим электронные уравнения, уравниваем число отдаваемых и принимаемых электронов до наименьшего общего кратного:



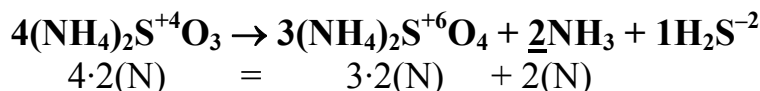
Суммарное уравнение электронного баланса:



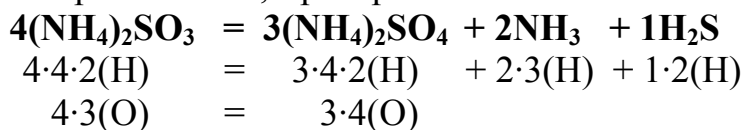
Проставим необходимые для соблюдения баланса коэффициенты в исходную схему:



Уравниваем число атомов азота:



Все коэффициенты проставлены, проверим баланс по атомам водорода и кислорода:



Всё верно!

В этой реакции *окислителем* является атом S^{+4} , превращающийся в S^{+6} (присоединяет электроны), а *восстановителем* – атомы S^{+4} , превращающиеся в S^{-2} (отдают электроны). И атом окислителя, и атомы восстановителя содержатся в одинаковых молекулах – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Таким образом, данную реакцию можно также представить и по-другому:

