

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

В химии широко применяется понятие «*степень окисления*», оно введено вместо понятия валентность. Степень окисления характеризует состояние атома в молекуле.

*Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный, исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов*

Численное значение степени окисления выражается в единицах заряда и может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение. Значения степеней окисления атомов указывают цифрами с соответствующим знаком заряда над символом элемента. Например:  $S^{+6}$ .

***Количественно степень окисления определяется, как правило, числом валентных электронов, частично или полностью смещенных от данного элемента в химическом соединении (положительная степень окисления) или к нему (отрицательная степень окисления).***

Для вычисления степени окисления атома в молекуле нужно знать ряд следующих положений:

1. Степени окисления атомов в молекулах простых веществ равны нулю.
2. Атомы водорода только в гидридах металлов ( $NaH$ ,  $CaH_2$  и т.д.) проявляют степень окисления равную  $-1$ , во всех других соединениях степень окисления атома водорода равна  $+1$ .
3. Фтор во всех своих соединениях имеет только одну степень окисления:  $-1$ .
4. Кислород обычно во всех своих соединениях проявляет степень окисления  $-2$ . Исключением являются пероксиды, в которых степень окисления кислорода  $-1$  ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$  и т.п.) и фторид кислорода, в котором степень окисления кислорода равна  $+2$ .
5. Щелочные и щелочноземельные металлы в своих соединениях проявляют степени окисления равные заряду их иона:  $+1$  и  $+2$  соответственно.
6. Алюминий в соединениях, которые изучаются в рамках школьной программы, имеет степень окисления равную  $+3$ .
7. Бериллий, цинк и кадмий в своих соединениях проявляют степень окисления равную  $+2$ .
8. В соединениях простые ионы имеют степень окисления, равную заряду их иона:  $S^{2-}$ ,  $Cl^{1-}$ ,  $Br^{1-}$ ,  $I^{1-}$  и так далее.
9. Металлы не имеют отрицательных степеней окисления.

10. Отрицательные значения степеней окисления могут иметь только неметаллы.

Номер группы периодической системы элементов указывает на высшую положительную степень окисления, которую могут иметь элементы данной группы в своих соединениях. Исключением являются металлы подгруппы меди, кислород, фтор, бром, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII группы.

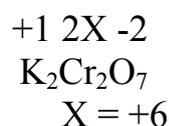
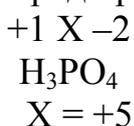
Низшая степень окисления у элементов неметаллов IV – VII вычисляется по формуле (номер группы – 8).

Зная вышесказанное, можно вычислить степень окисления атома в любой молекуле или ионе, руководствуясь одним из следующих правил:

***Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю.***

***Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в ионе равна заряду иона.***

Рассмотрим ряд примеров:



Степень окисления атома азота в ионе аммония  $[\text{NH}_4]^{1+}$  может быть вычислена по уравнению  $(+1) \cdot 4 + \text{X} = +1$ ;  $\text{X} = -3$ .

Степень окисления понятие формальное, условное. Степень окисления не отражает истинного состояния атома в молекуле. Действительно, в молекуле HCl степени окисления водорода и хлора соответственно равны +1 и –1. В таком случае можно было бы считать, что в этой молекуле связь ионная, а, на самом деле, в молекуле HCl полярная ковалентная связь.

Следует твердо помнить, что нельзя отождествлять степень окисления с валентностью, если даже абсолютные их значения совпадают. Валентность атома, определяемая как число химических связей, которыми атом соединен с другими атомами, не может иметь знака (+ или –) и равняться нулю. Для установления валентности атома нужно знать строение соединения, а степень окисления вычисляется формально.

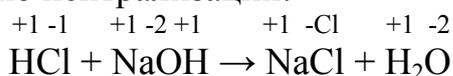
Понятием степень окисления пользуются при составлении формул и названий веществ, при составлении окислительно-восстановительных реакций.

Пользуясь понятием степень окисления можно оценить окислительно-восстановительные свойства вещества. Например, серная кислота содержит серу в высшей степени окисления (+6), поэтому во всех химических реакциях

атом серы в серной кислоте будет присоединять электроны и понижать свою степень окисления. Отсюда ясно, что серная кислота будет проявлять только свойства окислителя. Сероводород содержит серу в низшей степени окисления (-2), поэтому во всех реакциях атом серы будет отдавать электроны и повышать свою степень окисления. Следовательно, сероводород может проявлять только свойства восстановителя. Такое соединение как оксид серы (IV) содержит серу в промежуточной степени окисления (+4), поэтому это соединение проявляет окислительно-восстановительную двойственность: если партнер по реакции сильный окислитель, то  $\text{SO}_2$  будет проявлять свойства восстановителя, если партнер по реакции сильный восстановитель, то – окислителя.

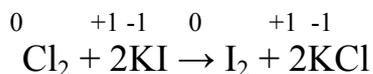
### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Все реакции можно разделить на два больших типа. К первому типу относятся реакции, которые протекают без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. К этому типу реакций относятся реакции обмена, например взаимодействие кислот с основаниями, кислот с солями, солей с основаниями, солей с солями и т.д. Рассмотрим в качестве примера реакцию нейтрализации:



В этой реакции степени окисления элементов не меняются – у водорода +1, у хлора -1, у кислорода -2 и у натрия +1.

Ко второму типу относятся реакции, протекающие с изменениями степени окисления атомов реагирующих веществ. Сюда относятся все реакции замещения, некоторые реакции присоединения и разложения, а также многие другие реакции. Приведём простейший пример:



В этой реакции степени окисления элементов до реакции: у хлора 0, у йода -1, а у калия +1; после реакции: у йода 0, у хлора -1, у калия степень окисления не изменяется.

*Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав молекул реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными реакциями.*

В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекает два процесса – процесс окисления, то есть процесс отдачи электронов, и процесс восстановления, то есть принятия электронов. Рассмотрим основные

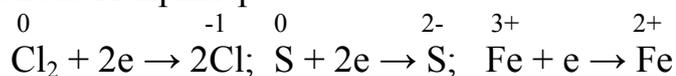
положения, относящиеся к теории окислительно-восстановительных реакций.

**Окислением** называется процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов (e). Например, следующие так называемые уравнения полуреакций отражают процесс окисления:



В процессе окисления степень окисления атомов повышается.

**Восстановлением** называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Например:



При восстановлении степень окисления атомов понижается.

**Восстановителями** называются атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны. Во время реакции они окисляются.

**Окислителями** называются атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны. Во время реакции они восстанавливаются.

Поскольку эти атомы, молекулы и ионы входят в состав каких-либо веществ, то и эти вещества будут соответственно называться восстановителями и окислителями.

Окисление одних атомов всегда сопровождается восстановлением других, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением. Окислительно-восстановительная реакция – это единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В окислительно-восстановительных реакциях всегда число электронов отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. На этом положении основан метод электронного баланса составления ОВР.

Отметим, что чем меньше электронов на внешнем уровне содержится у атома, тем более сильным восстановителем он является, а чем меньше атому нужно присоединить электронов для завершения внешнего электронного слоя, тем более сильным окислителем он является.

## СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

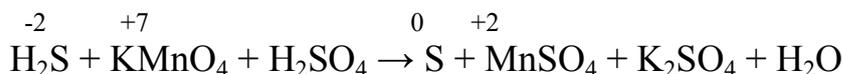
Рассмотрим метод электронного баланса. Этот метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. В

основе метода лежит правило, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединённых окислителем. Сущность метода проследим на примере составления уравнения реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

Сначала пишем схему реакции – взятые и полученные вещества:

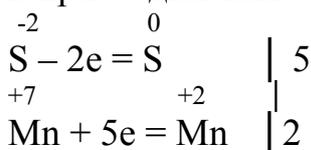


Затем определяем изменение степеней окисления атомов до и после реакции



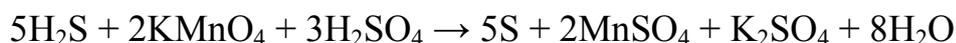
Отсюда видно, что изменяются степени окисления у серы и марганца ( $\text{H}_2\text{S}$  – восстановитель,  $\text{KMnO}_4$  – окислитель).

Далее составляем электронные уравнения, т.е. изображаем процессы отдачи и присоединения электронов:

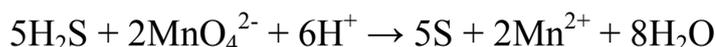


И, наконец, находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем и при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 молекул  $\text{H}_2\text{S}$  и 2 молекулы  $\text{KMnO}_4$ . Кроме того, из сопоставления атомов в левой и правой частях уравнения найдём, что образуется также 1 молекула  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 8 молекул воды.

Окончательное уравнение реакции будет иметь вид:



Или в ионной форме:



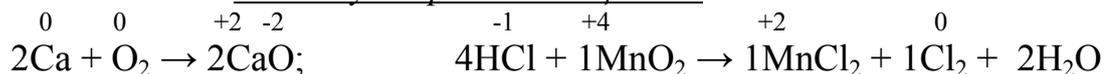
Правильность написания уравнения проверяется путём подсчёта атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

Известно, что правильно написанное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Должны сохраняться и заряды. Сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

## ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Различают четыре типа О-В реакций:

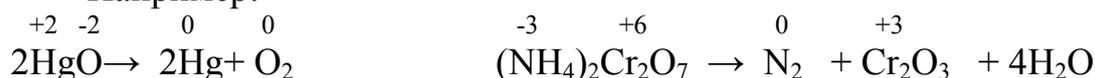
1. Межмолекулярные ОВР – это реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов в молекулах разных веществ:



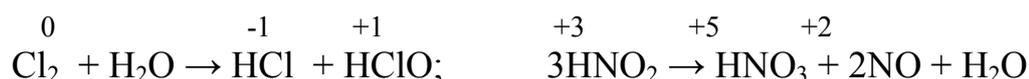
ОВР такого типа встречаются чаще всего.

2. Внутримолекулярные ОВР – это реакции, которые идут с изменением степени окисления разных атомов в одной молекуле. При этом атом элемента с более высокой степенью окисления является окислителем и окисляет атом элемента с меньшей степенью окисления.

Например:



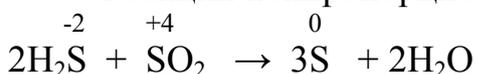
3. Реакции диспропорционирования (или дисмутации) – это реакции, которые идут с изменением степени окисления одинаковых атомов в молекуле (или в молекулах) одного и того же вещества. Например:



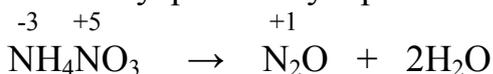
Такие реакции возможны для веществ, в которых данный элемент имеет промежуточную среди возможных для него степень окисления, и поэтому его атомы могут выступать в роли как окислителя, так и восстановителя.

4. Реакции конпропорционирования (конмутации) – это реакции, обратные реакциям диспропорционирования. В результате этих реакций атомы одного элемента, находящиеся в разных степенях окисления, переходят к общей, промежуточной между исходными, степени окисления. При этом атом, находящийся в более высокой степени окисления, выступает в роли окислителя, а находящийся в более низкой степени окисления – в роли восстановителя.

Реакции конпропорционирования могут быть как межмолекулярными



так и внутримолекулярными

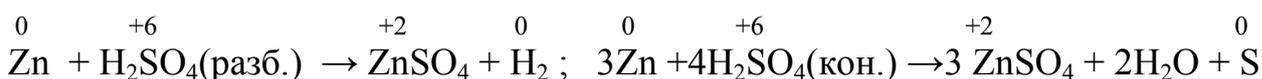


Реакции диспропорционирования и конпропорционирования иногда объединяют общим названием реакции самоокисления-самовосстановления.

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

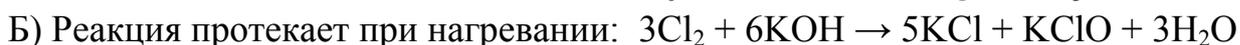
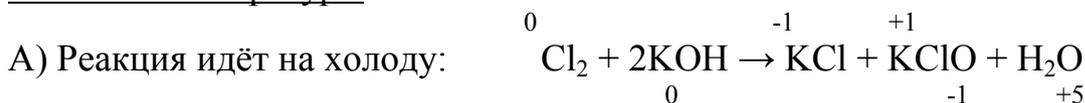
Характер протекания ОВР зависит от химической природы взаимодействующих веществ и от условий проведения реакций. Рассмотрим эти факторы подробнее.

Влияние концентрации реагента:



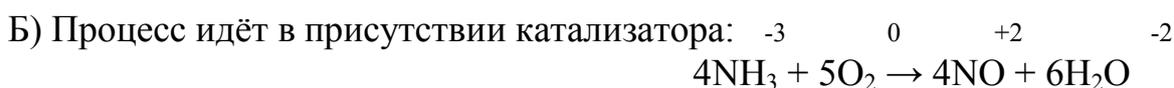
Разбавленная серная кислота является слабым окислителем за счёт катиона водорода  $\text{H}^+$ , а концентрированная – сильным окислителем за счёт аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , который содержит серу в высшей степени окисления +6.

Влияние температуры:



При нагревании окисление хлора происходит более глубоко (до степени окисления +5), по сравнению с реакцией, протекающей на холоду (до степени окисления +1).

Влияние катализатора:



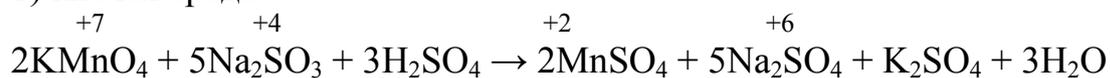
Катализатор способствует более глубокому окислению атома азота в молекуле аммиака.

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА СРЕДЫ

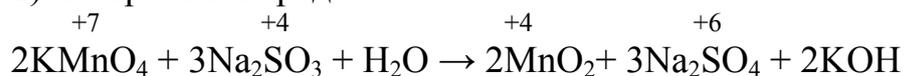
Перманганат калия является очень сильным окислителем и проявляет эти свойства в любой среде. Однако наиболее ярко окислительные свойства

проявляются в кислой среде ( $\text{Mn}^{+7}$  принимает 5 электронов), слабее окислительные свойства проявляются в нейтральной или слабо щелочной среде ( $\text{Mn}^{+7}$  принимает 3 электрона) и ещё слабее в сильно щелочной среде. Приведём примеры реакций:

1) кислая среда:



2) нейтральная среда:



3) сильно щелочная среда:

