

Глава 4. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

4.1. Классификации химических процессов.

Химические реакции относятся к явлениям. Явления подразделяют на физические, химические и другие.

Физическими называют явления, в результате протекания которых изменяется форма, агрегатное состояние, местоположение вещества, и некоторые другие свойства, но не происходит качественных превращений (испарение воды, горение электрической лампочки и т.д.).

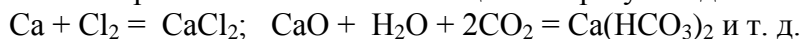
Химическими реакциями (явлениями) называют такие изменения, которые сопровождаются изменением состава и строения исходных веществ, т.е. происходят глубокие качественные изменения, например (скисание молока, горение свечи и т.д.).

Химические процессы характеризуются определенными признаками, но их необходимо брать в совокупности, т.е. по одному признаку нельзя отличить химическое явление от физического. К признакам химических реакций относят изменение цвета, выпадение осадка, выделение тепла и света и т.д.

Химические процессы крайне разнообразны и имеют сложные классификации по разным признакам. Рассмотрим некоторые из них.

1. По характеру взаимодействия веществ (какие вещества вступают в реакцию и числу веществ) их подразделяют на реакции соединения, разложения, обмена и сложные процессы, состоящие из более простых реакций.

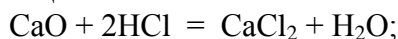
1.1. **Реакции соединения** – процессы, в результате протекания которых два или несколько простых или сложных веществ образуют одно сложное вещество.



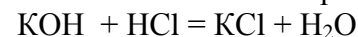
1.2. **Реакции разложения** – процессы, за счет протекания которых из одного сложного вещества образуется два или несколько простых или сложных веществ:



1.3. **Реакция обмена** – процессы, в результате протекания которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями:

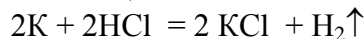


Разновидностью реакций обмена является **реакцией нейтрализации** – взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и воды:

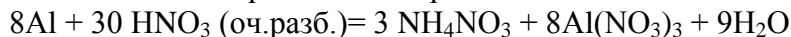


К реакциям обмена относят и процессы гидролиза (см. 7.23) и некоторые разновидности реакций между органическими веществами (поликонденсация и т.д.)

1.4. **Реакция замещения** – процессы, за счет протекания которых атомы простых веществ замещают атомы в сложных веществах:



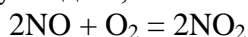
1.5. **Комбинированные реакции** – процессы, слагающиеся из большого числа стадий, представляющие собой разные типы реакций:



Предположительно процесс взаимодействия алюминия с очень разбавленной азотной кислотой можно рассматривать как взаимодействие атомов алюминия с катионами H^+ . Получающиеся атомы водорода восстанавливают нитрат-анионы до аммиака, ионы Al^{3+} , катионы аммония с нитрат-анионами образуют соли и т.д.

2. Химические процессы классифицируют и по числу стадий протекания, выделяя – простые и сложные реакции.

2.1. Реакции, протекающие в одну стадию, называются **простыми**.



2.2. Реакции, протекающие в две и более стадий, называются **сложными**.

Так, реакция: $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO} \uparrow$ протекает в две стадии:

1 стадия: $C + O_2 = CO_2 \uparrow$; 2 стадия: $C + CO_2 = 2 CO \uparrow$ (сложив уравнения первой и второй стадий, получим исходное уравнение).

3. Химические реакции подразделяют по характеру теплового эффекта на *экзотермические* и *эндотермические* (см. гл. 6).

4. В кинетике по способности продуктов реакции превращаться в исходные вещества выделяют *обратимые* и *необратимые* (см. гл. 6).

5. Химические реакции, особенно в органической химии, классифицируют по *веществам, участвующим в процессе*, выделяя гидролиз (разрушение водой), гидратацию (присоединение воды), гидрогенизацию (присоединение водорода), дегидратацию (отщепление воды), дегидрогенизацию (отщепление водорода) и другие процессы;

6. Важным признаком, на основе которого можно классифицировать химические реакции является изменение степени окисления в процессе их протекания. На этой основе выделяют процессы, сопровождающиеся **изменением С.О.** и реакции, в процессе которых она **не изменяется**; первые из этих процессов относятся к окислительно-восстановительным.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите признак, по которому химические реакции подразделяются на реакции обмена, замещения, соединения и т.д. (кратко охарактеризуйте эти процессы)

2. Чем реакции замещения отличаются от реакций обмена (в т.ч. и относительно степеней окисления); приведите по одному примеру таких реакций.

3. Чем окислительно-восстановительные процессы принципиально отличаются от других реакций; ответ обоснуйте примерами уравнений.

4. Чем простые реакции отличаются от сложных; приведите по одному примеру таких реакций.

5. Чем экзотермические процессы отличаются от эндотермических?

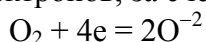
4.2. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

Окислительно-восстановительные реакции – процессы, при протекании которых происходит изменение степеней окисления атомов химических элементов за счет того, что атомы или ионы, входящие в состав одних веществ, отдают электроны атомам или ионам, входящим в состав других веществ.

Повторите понятия «степень окисления», «валентность», их различия (см. разделы 3.7–3.8)

Окислительно-восстановительный процесс стоит из двух взаимосвязанных, неотделимых друг от друга (сопряженных) процессов – реакций окисления и восстановления.

Реакцией восстановления называется процесс, сопровождающийся приемом электронов, за счет чего положительная степень окисления элементов **уменьшается**:



Реакция **окисления** – процесс отдачи электронов, приводящий к **увеличению** положительной степени окисления атома химического элемента: $\text{C}^0 - 4\text{e} = \text{C}^{+4}$

В ОВР обязательно участвуют окислители и восстановители.

Окислителями – вещества, принимающие электроны, сами при этом *восстанавливаются* и *уменьшающие* свою положительную степень окисления.

Типичными окислителями являются атомы неметаллов в свободном состоянии или имеющие положительную степень окисления, а также соединения переходных элементов и металлов, содержащие их атомы в высшей положительной степени окисления.

Типичными окислителями являются кислород (O_2 – молекулярный; O_3 – озон), перекиси (пероксиды, например пероксид или перекись водорода H_2O_2), фтор, хлор, азотная кислота, перманганаты, дихроматы и другие соединения.

Восстановители – вещества, *отдающие электроны*, сами *окисляются* и *увеличивающие* свою положительную степень окисления.

Типичными восстановителями являются атомы металлов в свободном состоянии, неметаллов – в отрицательных степенях окисления, водорода в свободном состоянии. Активнейшими восстановителями среди веществ являются водород, оксид углерода(II), аммиак, сероводород, метан, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий и другие вещества.

В периодической системе в пределах периодов с ростом заряда ядра восстановительные свойства простых веществ, образованных химическими элементами, ослабевают, а окислительные – усиливаются (*объясните причину этого явления самостоятельно на основе теории строения атома*). В пределах главных подгрупп с ростом заряда ядра наблюдается усиление восстановительных свойств и ослабление окислительных свойств простых веществ, образованных элементами.

Задания для самостоятельной работы

1. Почему в результате окислительно-восстановительных процессов изменяется степень окисления атомов химических элементов?
2. Что такое степень окисления химического элемента и почему она – важнейший инструмент описания ОВР?
3. Чем реакция восстановления отличается от реакции окисления?
4. Поясните возможность (невозможность) отдельного протекания реакции окисления вне её связи с реакцией восстановления (и наоборот).
5. Чем окислители отличаются от восстановителей?
6. Как изменяются окислительные свойства простых веществ, образованных атомами химических элементов с увеличением заряда ядра в пределах периодов (а) и главных подгрупп (б)?

4.3. Окислительно-восстановительная характеристика химического элемента и «гипотетических» частиц.

Конкретный химический элемент проявляет окислительно-восстановительные свойства в зависимости от своей степени окисления, в которой он находится и от того, с какими веществами протекает реакция. При составлении окислительно-восстановительной (ОВ) характеристики элемента и частицы применяют правила:

1. Атом химического элемента в свободном состоянии может принимать электроны только тогда, когда внешний слой его электронной оболочки содержит 4 – 7 электронов;
2. Атомы металлов и неметаллов (кроме фтора; F) в свободном состоянии могут отдавать электроны;
3. Атом неметалла в свободном состоянии принимает число электронов, равное разности между числом «8» и числом электронов на внешнем слое его электронной оболочки;
4. В ОВР могут принимать участие только валентные электроны, максимальное число которых равно номеру группы, где находится данный элемент.

При составлении ОВ-характеристики «гипотетической» частицы или иона нужно учитывать наличие у этих частиц валентных электронов [гипотетическая – предполагаемая частица, которая в Природе не существует, но которую как модель используют при характеристике химических явлений].

При составлении ОВ-характеристики химического элемента или гипотетической частицы сначала изображают схему атома, затем гипотетической частицы (при необходимости), далее, опираясь на строение атома и положение химического элемента в периодической системе, указывают возможность этой частицы принимать (отдавать) электроны и иллюстрируют предлагаемое предположение схемой соответствующей реакции.

Для химического элемента определяют крайние С.О., исходя из которых, характеризуют возможные окислительно-восстановительные свойства элемента. Рассмотрим некоторые примеры:

1. *Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства химического элемента кальция.*

1.1. Схема атома: $(+20) 2e 8e 8e 2e$. Из схемы атома видно, что для кальция крайними С.О. являются Ca^0 и Ca^{2+} (кальций не может принимать электроны так как на внешнем энергетическом уровне его электронной оболочки только 2 е). Следовательно, Ca^0 – только восстановитель ($Ca^0 - 2e = Ca^{2+}$).

1.2. Схема строения частицы Ca^{2+} : $(+20) 2e 8e 8e 0$. Эта частица не может отдавать электроны, она может их только принимать, поэтому является только окислителем: $(Ca^{2+} + 2e = Ca^0)$.

Необходимо отметить, что восстановительные свойства кальция выражены очень сильно, а окислительные свойства иона Ca^{2+} – очень слабо.

2. *Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства химического элемента углерода.*

Этот элемент может иметь следующие С.О.: C^{-4} , C^0 , C^{+2} и C^{+4} .

2.1. C^{-4} : $(+6) 2e 8e$ – схема гипотетической частицы; она может быть только восстановителем, так как не способна принимать электроны ($C^{-4} - 4e = C^0$; или $C^{-4} - 8e = C^{+4}$).

2.2. C^0 : $(+6) 2e 4e$ – схема атома. Эта частица может и отдавать, и принимать электроны, поэтому является и окислителем ($C^0 + 4e = C^{-4}$), и восстановителем ($C^0 - 4e = C^{+4}$).

2.3. C^{+2} – может быть и окислителем, и восстановителем (обоснуйте самостоятельно).

2.4. C^{+4} : $(+6) 2e 0$ – схема гипотетической частицы. Она может быть только окислителем, так как не способна отдавать электроны ($C^{+4} + 4e = C^0$ или $C^{+4} + 8e = C^{-4}$).

3. Составьте ОВ-характеристику гипотетической частицы Mn^{+4} .

Схема частицы: $(+25) 2e 8e 11(8+3)e 0$ (цифра 3 означает наличие трех валентных электронов. Из схемы частицы видно, что она может и отдавать и принимать электроны, т.е. быть и восстановителем ($Mn^{+4} - 3e = Mn^{+7}$), и окислителем ($Mn^{+4} + 4e = Mn^0$). Принимать более четырех электронов эта частица не может, так как на внешнем энергетическом слое электронной оболочки Mn^0 содержится два электрона.

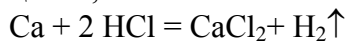
Задания для самостоятельной работы

1. Что означает окислительно-восстановительная характеристика химического элемента?
2. Что означает термин «гипотетическая частица», приведите два примера таких частиц.
3. Поясните, правильно или нет утверждение: «некоторые химические элементы могут быть только восстановителями, а другие – только окислителями»; ответ обоснуйте.
4. Докажите, что частица C^{+2} является (не является) только восстановителем.
5. Составьте окислительно-восстановительную характеристику элементов №№ 13, 15, 26, а также гипотетических частиц N^{-3} , Mn^{+6} .
6. Поясните, окислителем, восстановителем или тем и другим являются частицы Mn^{+7} (а); O^{-1} (б); Al^{+3} (в); H^{-1} (г); ответ обоснуйте, используя схемы строения этих частиц.

4.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций.

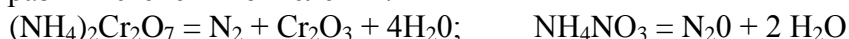
Окислительно-восстановительные процессы широко распространены в природе и имеют сложную классификацию. По распределению окислительных и восстановительных свойств в веществах эти процессы подразделяют на межмолекулярные, внутримолекулярные, процессы диспропорционирования и компрпорцирования. Кратко рассмотрим эти процессы.

Межмолекулярными ОВР называют такие окислительно-восстановительные процессы, окислителем и восстановителем в которых являются различные вещества:



Ca – восстановитель; соляная кислота (HCl – окислитель; точнее – H⁺).

Внутримолекулярные ОВР – окислительно-восстановительные процессы, окислителем и восстановителем в которых является одно вещество, но разные его составные части: это или атомы разных химических элементов, или атомы одного элемента, но в разных степенях окисления.



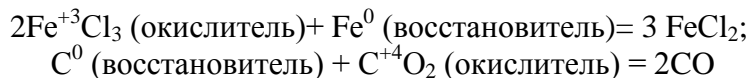
N⁻³ (в катионе аммония NH₄⁺) – восстановитель; Cr⁺⁷ (в анионе Cr₂O₇²⁻), N⁺⁵ (в анионе NO₃⁻) – окислители.

Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) – окислительно-восстановительные реакции, окислителем и восстановителем в которых является одно вещество, а роль окислителя и восстановителя играют разные атомы одного химического элемента в одинаковой степени окисления).



Cl⁰ – окислитель (Cl⁰ + e = Cl⁻); Cl⁰ – восстановитель (Cl⁰ – e = Cl⁺)

Реакции компрпорционирования – окислительно-восстановительные процессы, окислителем и восстановителем в которых являются два разных вещества, каждое из которых содержит атомы одного и того же химического элемента в разных степенях окисления.



Задания для самостоятельной работы

1. Чем межмолекулярные ОВР отличаются от реакций диспропорционирования; приведите по одному примеру таких реакций.

2. Чем внутримолекулярные ОВР отличаются от реакций диспропорционирования; приведите по одному примеру таких реакций.

3. Чем реакции компрпорционирования отличаются от реакций диспропорционирования; приведите по одному примеру таких реакций.

4.5. Определение степени окисления атомов химических элементов в молекуле и в сложном ионе.

При уравнивании схем окислительно-восстановительных нужно уметь рассчитывать степени окисления атома химического элемента.

Для этого применяют следующие правила и сведения

1. **Суммарная степень окисления** всех атомов химических элементов в **молекуле (условной молекуле)** равна нулю

$$\sum_{\text{С.О. атомов в молекуле}} = 0 \quad (4.1); \quad \text{где } \Sigma - \text{сумма}$$

2. **Суммарная степень окисления** всех атомов химических элементов в сложном **ионе** равна заряду ($Z_{\text{иона}}$) этого иона".

$$\sum_{\text{С.О. атомов в молекуле}} = Z_{\text{иона}} \quad (4.2)$$

1. У щелочных металлов степень окисления всегда «+1», у металлов II группы (кроме ртути) – «+2», у кислорода практически во всех соединениях (кроме пероксидов и фторида кислорода) – «-2», у водорода (кроме гидридов) – «+1», у алюминия и бора – «+3»; у фтора – «-», а у всех элементов в свободном состоянии (в простых веществах) равна нулю.

Исходя из этих правил и сведений, составляют алгебраические уравнения, после решения, которых находят С.О. атома необходимого элемента в химическом соединении или сложном ионе. Рассмотрим примеры нахождения величин степени окисления.

1. Рассчитайте С.О. марганца в манганате кальция (CaMnO_4).

Запишем формулу соли, в которой расставим С.О. для каждого элемента: $\text{Ca}^{+2}\text{Mn}^x\text{O}_4^{-2}$. Составляем алгебраическое уравнение: $(+2) + x + (-2 \cdot 4) = 0$. Решаем его относительно «x»: $x = (+8) - 2 = +6$. Ответ: С.О._{Mn} = «+6»
 $= 8 - 2 = +6$, т.е. С.О. Mn = «+6».

2. Рассчитайте степень окисления азота в катионе аммония.

Формула катиона аммония: $[\text{NH}_4]^+$. Атомы элементов имеют С.О.: $[\text{N}^x\text{H}^{+1}_4]^+$.

Составляем уравнение и решаем его относительно «x»:

$$x + 1 \cdot 4 = +1; \quad x = -4 + 1 = -3. \quad \text{Ответ: в катионе аммония С.О.}_N = \text{«-3»}.$$

Задания для самостоятельной работы

1. Как рассчитать степень окисления в молекуле (условной молекуле)?
2. Как рассчитать степень окисления в сложном ионе?
3. Рассчитайте степени окисления атомов азота в нитрате аммония (известно, что там два атома азота с различными значениями С.О.).
4. Рассчитайте степени окисления элемента (в формуле вещества он подчеркнут): $\underline{\text{C}}_2\text{H}_4$; $\text{C}_3\underline{\text{N}}_8$; марганца в перманганате кальция; азота и хрома в дихромате аммония.

4.6. Уравнивание схем окислительно-восстановительных реакций.

При характеристике ОВР важной операцией является написание уравнений этих процессов. Часто они сложны как определении качественной стороны (особенно с позиций получающихся веществ), так и количественной стороны, т.е. с позиций уравнивания полученных схем процессов. Описание качественной стороны связано с детальным изучением конкретных свойств химических элементов и их соединений, что постигается при глубоком изучении химии элементов, а при уравнивании готовых схем ОВР используют два метода: метод электронного баланса и электронно-ионный метод. В нашем курсе достаточно овладеть методом электронного баланса.

При уравнивании схем ОВР методом электронного баланса используют следующие упрощенные правила (алгоритм) уравнивания. Окислительно-восстановительные процессы весьма многообразны, но при первом приближении приводимые ниже правила помогут Вам уравнивать достаточно сложные схемы ОВР. Для выработки соответствующих навыков необходим большой тренинг. Процесс уравнивания нужно (как правило) проводить в указанной ниже последовательности.

1. Расчет С.О. атомов элементов и нахождение тех элементов, которые её изменили в процессе реакции.

2. Составление схемы электронного баланса: на одной строке записывают схему реакции окисления, на другой – восстановления и уравнивают число отданных и принятых электронов.

3. Из электронного баланса находят внутренние и внешние коэффициенты (внутренние коэффициенты получают за счет того, что молекулы веществ, участвующих в ОВР, могут содержать два или более атомов данного химического элемента и это число до и после реакции неодинаково, например, $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl}$).

4. В схеме ОВР перед формулами веществ, содержащих атомы элементов, изменивших С.О., ставят коэффициент из электронного баланса. Коэффициент является произведением внешнего коэффициента на внутренний. Если элемент участвовал и в ОВР, и в образовании соли (входит в состав кислотного остатка), то перед формулой этого вещества коэффициент ставят только тогда, когда уравнивают число кислотных остатков. Иногда в ОВР получается такой же анион, что и у кислоты, добавленной для солеобразования, а катионы взятых для реакции солей одинаковы, то после реакции коэффициенты ставят только после того, как уравнивают число атомов металла, не участвующего в ОВР.

5. Уравнивают число атомов металла, не участвовавшего в ОВР

6. Уравнивают число кислотных остатков.

7. Уравнивают число атомов водорода.

8. Завершающим этапом уравнивания является расчет числа атомов кислорода в правой и левой частях уравниваемой схемы – оно должно совпадать (быть одинаковым) если процесс уравнивания был проведен правильно. В записи необходимо показать подсчет числа атомов кислорода, так как в некоторых случаях приходится оперировать с большими числами.

9. Оформляют ОВР, указывая в записи процесс окисления, восстановления, окислитель и восстановитель.

Примечания.

1. Коэффициенты из электронного баланса ставят преимущественно сначала в правую часть схемы, а потом – в левую; но в некоторых случаях поступают наоборот.

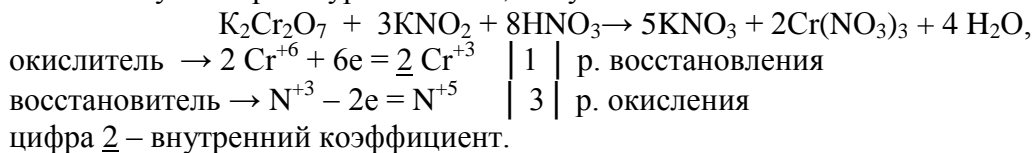
2. Иногда в ОВР участвует не два, а большее число химических элементов, тогда составляют сложный баланс. При его составлении знаки элементов, содержащихся в одном веществе и принимающих участие в ОВР, записывают один под другим и число электронов, участвующих в реакции окисления (восстановления), суммируют.

3. Если в реакции окисления и восстановления участвовали частицы с одинаковой С.О., или в результате этих реакций получаются одинаковые частицы, то в соответствующую часть схемы ставится суммарный коэффициент.

Рассмотрим примеры уравнивания схем окислительно-восстановительных реакций.

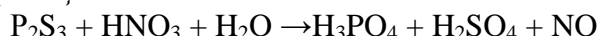
1. *Уравняйте схему реакции:* $K_2Cr_2O_7 + KNO_3 + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + Cr(NO_3)_3 + H_2O$.

Используя алгоритм уравнивания, получим:

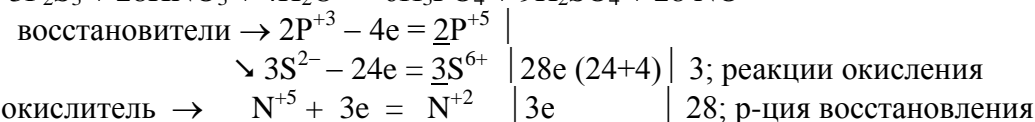
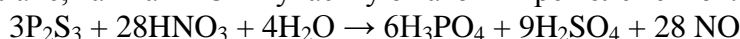


Число атомов кислорода: $7 + (3 \cdot 2) + (8 \cdot 3) = (5 \cdot 3) + (2 \cdot [3 \cdot 3]) + 4 \cdot 1$; $37 = 37$.

2. *Уравняйте схему реакции:*



Для уравнивания этой схемы необходимо использовать «сложный» электронный баланс, так как в ОВР участвуют атомы трех элементов: фосфора, серы и азота.



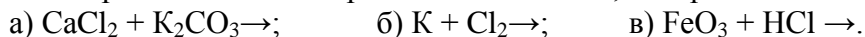
Цифры 2 и 3 – внутренние коэффициенты. Внешний коэффициент 3 относится к сере и фосфору. Коэффициент «6» перед формулой фосфорной кислоты получили умножением 2 и 3; цифра 9 перед формулой серной кислоты является произведением (3·3).

Подсчет числа атомов кислорода: $28 \cdot 3 + 4 \cdot 1 = 6 \cdot 4 + 9 \cdot 4 + 28 \cdot 1$; $88 = 88$.

Метод электронного баланса универсален, так как применим к уравниванию схем любых окислительно-восстановительных процессов. Его недостатком является, что его основу составляет формальное условное понятие – степень окисления. Этого недостатка лишен метод электронно-ионного баланса.

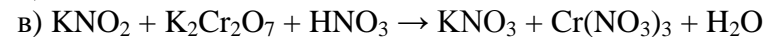
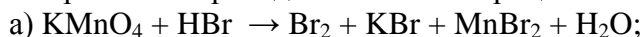
Задания для самостоятельной работы

1. Из приведенных схем реакций найдите те, которые относятся к ОВР:



г) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + \dots$; закончите эти схемы, уравняйте их.

2. Уравняйте приведенные схемы процессов:

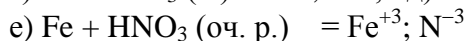
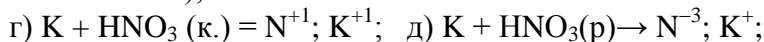


3. Закончите схемы процессов, уравняйте их:

а) хромат натрия + серная кислота + нитрат натрия \rightarrow сульфат хрома(III) + нитрат натрия + ...

б) бромид калия + серная кислота + хромат калия \rightarrow бром + сульфат калия + сульфат хрома (III) + вода;

в) $P_2O_3 + HNO_3 \dots \rightarrow NO + H_3PO_4 \dots$ (вопрос о включении воды решите самостоятельно);



4. Рассчитайте объем газа, который получится при взаимодействии 9,6 г меди, не содержащей примесей, с избытком концентрированной азотной кислоты (6,72 л.)

5. Рассчитайте массу меди, которая прореагировала с избытком разбавленной азотной кислоты, если при этом получили 4,48 л газа (н.у.) (19,2 г.)