

**Окислительно-восстановительными** называют реакции, которые сопровождаются передачей электронов от одних атомов, молекул, ионов к другим. В результате таких реакций происходит изменение степени окисления элементов.

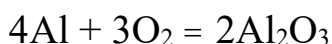
Под **степенью окисления** понимают условный заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Следует отметить, что понятие о степени окисления носит формальный характер и обычно не отражает истинного заряда атома в соединении. В некоторых случаях степень окисления численно не совпадает с валентностью элемента. Например, в соединениях HCl и Cl<sub>2</sub> степени окисления составляют –1 и 0 соответственно, а валентность хлора в обоих соединениях равна единице.

Любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления.

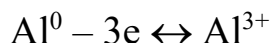
**Процесс окисления** связан с отдачей электронов веществом, а **процесс восстановления** – с присоединением электронов. Вещества, отдающие электроны в процессе реакции, называются **восстановителями**, а вещества, которые принимают электроны, – **окислителями**.

В окислительно-восстановительных реакциях окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется. Эти процессы взаимосвязаны – окисление невозможно без восстановления так же, как восстановление – без окисления.

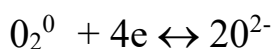
Например, алюминий на воздухе покрывается оксидной пленкой:



Металлический алюминий может отдавать электроны и проявлять восстановительные свойства:



Как видно из реакции, при окислении восстановителя происходит увеличение степени окисления. Кислород, как элемент, обладающий высокой электроотрицательностью, может принимать электроны и проявлять окислительные свойства:



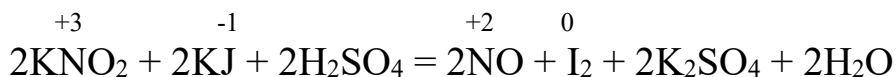
При этом степень окисления кислорода понижается.

В любой окислительно-восстановительной реакции общее количество принятых окислителем электронов равно общему количеству электронов, отданных восстановителем. Поэтому для окисления четырех атомов алюминия необходимо шесть атомов кислорода.

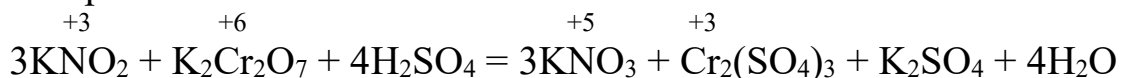
В зависимости от степени окисления вещества могут проявлять различные свойства в окислительно-восстановительных реакциях. Вещества, содержащие в своем составе атомы в высших степенях окисления, могут проявлять только окислительные свойства. Например:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$  и другие соединения являются окислителями.

Вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления, могут проявлять только восстановительные свойства. Например:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaBr}$  являются восстановителями.

В промежуточных степенях окисления вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от других компонентов реакции. Например:  $\text{KNO}_2$  может выступать как в роли окислителя



так и в роли восстановителя



Окислительная и восстановительная способность элементов зависит от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В периодах с возрастанием порядкового номера элемента увеличивается электроотрицательность атомов, увеличивается их окислительная способность и уменьшаются восстановительные свойства. В главных подгруппах наблюдается обратная зависимость: с увеличением порядкового номера элемента растет их восстановительная способность и уменьшается окислительная. В качестве окислителей обычно применяют неметаллы (кислород, фтор, хлор и другие), сложные ионы элементов в высшей или одной из высших степеней окисления ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Типичными восстановителями являются: металлы, некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний), соединения элементов в низшей или в одной из наиболее низких степеней окисления.

Существует два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и метод ионно-электронного баланса.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций **методом электронного баланса** рекомендуется проводить в следующей последовательности:

- составить схему реакции, указав вещества, вступившие в реакцию и получившиеся в результате реакции;

- определить степени окисления всех элементов, участвующих в реакции, и выделить атомы и ионы, изменившие свои степени окисления;

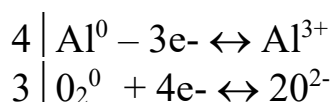
- составить электронные уравнения для процессов окисления и восстановления и найти коэффициенты, учитывая, что число принятых и отданных электронов должно быть одинаково;

- расставить в основном уравнении коэффициенты перед формулами веществ, в состав которых входят атомы элементов, вошедших в уравнение электронного баланса;

- подобрать коэффициенты для всех остальных атомов, не принимавших участие в окислительно-восстановительном процессе;

- произвести проверку правильности расстановки коэффициентов,

Например, для рассмотренной выше реакции взаимодействия Al с кислородом баланс будет выглядеть следующим образом:

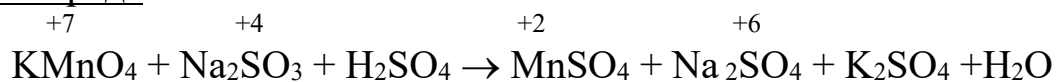


Метод электронного баланса используется для составления уравнений реакций, протекающих в твердой и газовой фазе.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, целесообразно использовать **электронно-ионный метод**. Этот метод является формальной схемой процессов окисления-восстановления, не отражающий механизма. Однако, электронно-ионные уравнения, написанные по этому методу, отражают происходящие изменения в процессе окислительно-восстановительной реакции, особенно характер влияния среды. В таких реакциях принимают участие, кроме окислителя и восстановителя, молекулы воды и ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Рассмотрим в качестве примера реакции, характеризующие окислительные свойства перманганат-иона в разных средах.

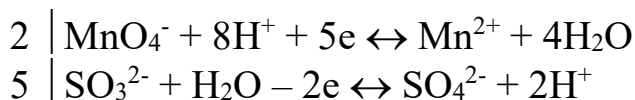
Кислая среда:



Поскольку марганец в результате реакции понизил степень окисления от +7 до +2, то, следовательно, роль окислителя выполняет  $\text{KMnO}_4$ . Восстановителем в данной реакции является сульфит натрия,

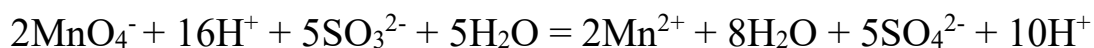
который в ходе процесса перешел в сульфат. При этом сера повысила степень окисления от +4 до +6.

Составим электронно-ионные уравнения для процессов восстановления и окисления, учитывая характер среды и число принятых и отданных электронов.

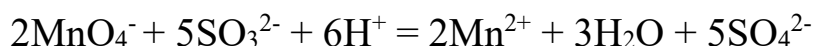


По имеющейся у нас схеме молекулы воды добавляют в ту часть полуреакции, где недостает атомов кислорода. Ионы водорода добавляют в противоположную часть уравнения.

Суммируя оба уравнения с учетом коэффициентов, получают ионное уравнение данной реакции:



Сокращая подобные члены, получаем:

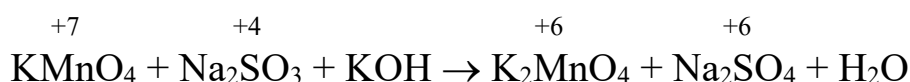


Переносим соответствующие коэффициенты в молекулярное уравнение:



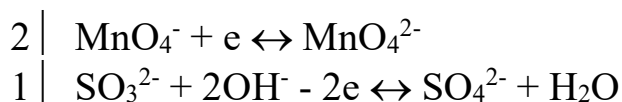
Правильность составления уравнения реакции необходимо проверить путем подсчета числа атомов элементов в правой и левой частях уравнения.

Щелочная среда:



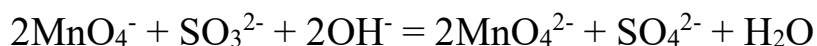
Несмотря на то, что в щелочной среде окислителем ( $\text{KMnO}_4$ ) и восстановителем ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) оказались те же вещества, однако продукты реакции изменились. Перманганат-ион ( $\text{MnO}_4^-$ ), в щелочной среде восстанавливается до манганат-иона ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ).

Ионно-электронный баланс:

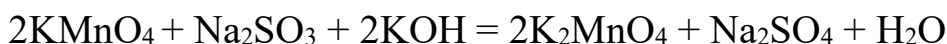


Избыточные атомы кислорода в щелочной среде связываются молекулами воды. При этом в противоположную часть уравнения добавляются ионы  $\text{OH}^-$ .

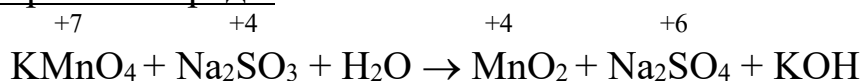
Учитывая число отданных и принятых электронов, складываем оба уравнения полуреакций:



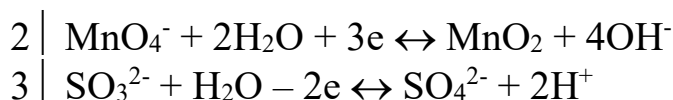
Переносим коэффициенты из ионного уравнения в молекулярное:



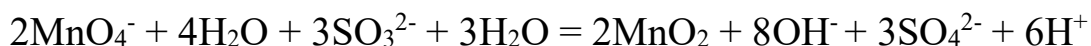
Нейтральная среда:



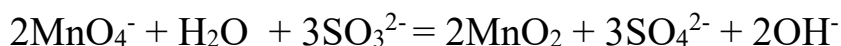
В нейтральной среде молекулы воды добавляют в левую часть полуреакций:



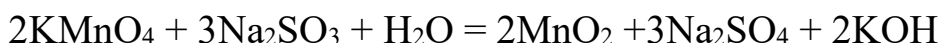
Суммарное ионное уравнение имеет вид:



Заменяя в правой части  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на молекулу воды и сокращая подобные члены, получаем:

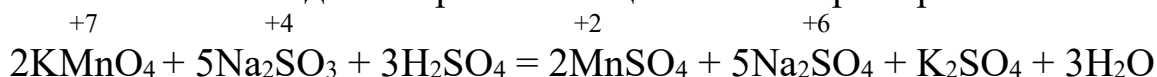


Расставляем коэффициенты в молекулярное уравнение:

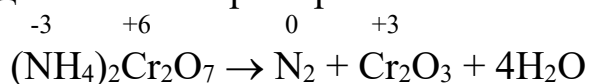


Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций:

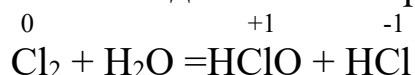
1. Межмолекулярные реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Например:



2. Внутримолекулярные реакции, в которых окислителем и восстановителем являются различные атомы в одном и том же соединении. Например:



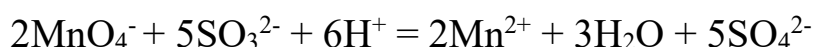
3. Реакции диспропорционирования, которые сопровождаются увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного того же элемента в соединении. Например:



Для определения возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции, как и любой другой, можно рассчитать изменение энергии Гиббса. Рассчитать изменение энергии Гиббса реакции можно по следующей формуле:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Sigma(\Delta G_{\text{обр.}})_{\text{кон.}} - \Sigma(\Delta G_{\text{обр.}})_{\text{исх.}}$$

Например, для реакции окисления сульфата натрия перманганатом калия в кислой среде



стандартное изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать на основе следствия из закона Гесса:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = 2 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{Mn}^{2+})_{\text{p}} + 3 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} + 5 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{SO}_4^{2-})_{\text{p}} - 2 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{MnO}_4^-)_{\text{p}} - 5 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{SO}_3^{2-})_{\text{p}} - 6 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{H}^+)_{\text{p}}$$

Стандартные значения энергий Гиббса образования веществ, выпишем из таблицы П.3:

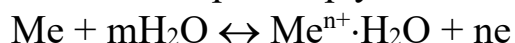
$$\Delta G_{298}^0(\text{Mn}^{2+})_{\text{p}} = -229,97 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = -237,4 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta G_{298}^0(\text{SO}_4^{2-})_{\text{p}} = -744 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^0(\text{MnO}_4^-)_{\text{p}} = -449,3 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta G_{298}^0(\text{SO}_3^{2-})_{\text{p}} = -38,28 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^0(\text{H}^+)_{\text{p}} = 0$$

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = 2 \cdot (-229,97) + 3 \cdot (-237,4) + 5 \cdot (-744,0) - 2 \cdot (-449,3) - 6 \cdot 0 - 5 \cdot (-38,28) = -38,14 \text{ кДж.}$$

Отрицательный знак изменения энергии Гиббса указывает на возможность самопроизвольного протекания реакции в стандартных условиях.

Направление окислительно-восстановительной реакции можно определить также на основе расчета электродвижущей силы реакции. Для этого необходимо воспользоваться значениями электродных потенциалов окислительно-восстановительного процесса.

Вопросы взаимного превращения химической и электрической энергии непосредственно связаны с возникновением электродных потенциалов. Как известно, при погружении металлической пластинки в воду или раствор электролита, содержащий ионы металла, на границе металл - раствор возникает двойной электрический слой. Взаимодействие поверхностных ионов металла с полярными молекулами воды приводит к переходу гидратированных ионов металла в раствор или ионов из раствора на поверхность металла, в результате чего на границе металл - раствор устанавливается динамическое равновесие



и возникает разность потенциалов. Абсолютное значение этой величины в настоящее время определить невозможно. Однако в большинстве случаев достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциал различных электродов по отношению к потенциалу какого-либо электрода, выбранного за стандарт. Чаще всего в качестве стандартного используют нормальный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю. Относительный электродный потенциал электрода определяют путем составления замкнутой цепи из данного электрода и нормального водородного электрода.

Потенциал данного электрода по отношению к нормальному водородному электроду называется **электродным потенциалом**  $\phi$ .

Для того, чтобы можно было сравнить электродные потенциалы различных металлов, введено понятие стандартного электродного потенциала  $\phi^0$ . Это потенциал электрода при активной концентрации ионов в растворе, относительно которых электрод обратим, равной 1 моль/л. Стандартный электродный потенциал имеет положительный знак, если он выше, и отрицательный знак - если он ниже, чем потенциал нормального водородного электрода.

Величина стандартного электродного потенциала количественно характеризует восстановительную способность металла и окислительную способность его иона. Чем меньше алгебраическая величина стандартного потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и, следовательно, ниже окислительная способность его иона. Таким образом, электродный потенциал характеризует окислительно-восстановительные свойства системы.

Металлы с низким значением электродного потенциала способны вытеснить из водных растворов солей металлы с более высоким электродным потенциалом. Металлы с отрицательным потенциалом могут вытеснить водород из кислот, в которых окислителем является водород ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разб.).

Окислительно-восстановительными свойствами в электрохимических процессах могут обладать не только металлы или их

ионы, но также неметаллы (водород, кислород, хлор, бром и др.), катионы с переменной степенью окисления (железа, олова, марганца, хрома и др.), анионы, многие сложные органические и неорганические вещества.

Для сравнения окислительно-восстановительной способности подобных систем введено понятие о стандартном окислительно-восстановительном потенциале. За стандартный окислительно-восстановительный потенциал принят потенциал инертного электрода, опущенного в раствор, содержащий по 1 моль/л окисленной и восстановленной форм вещества. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал характеризует окислительную и восстановительную способность окислителя и восстановителя: чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал, тем сильнее проявляются окислительные свойства вещества и, наоборот, чем меньше окислительно-восстановительный потенциал, тем выше восстановительные свойства вещества.

На основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно определить направление протекания любой окислительно-восстановительной реакции. Реакция протекает в прямом направлении, если стандартный окислительно-восстановительный потенциал окислителя больше, чем стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя. Чем больше отличаются стандартные потенциалы окислителя и восстановителя, тем энергичнее протекает реакция. Для определения направления окислительно-восстановительной реакции рассчитывают электродвижущую силу реакции, которая равна разности между потенциалом окислителя и потенциалом восстановителя. Для рассмотренной выше реакции восстановления перманганата калия сульфитом натрия в кислой среде выпишем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов из таблицы П.2:

$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,52 \text{ В}; \varphi^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = +0,22 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}} = 1,52 - 0,22 = 1,30 \text{ В} > 0$$

Следовательно, реакция в стандартных условиях протекает в прямом направлении.

К электрохимическим процессам относятся две группы процессов: процессы получения электрического тока в результате протекания химической реакции (например, в гальванических и топливных элементах) и процессы осуществления химической реакции под действием электрического тока (электролиз). Протекающие при этом процессы окисления и восстановления оказываются пространственно разделенными, переход электронов от восстановителя к окислителю проходит не непосредственно, а через внешнюю электрическую цепь.



Электрод, у которого происходят процессы восстановления, называется катодом, а электрод, у которого происходят окислительные процессы, - анодом.

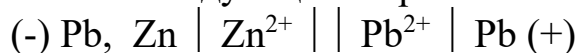
**Гальванический элемент** состоит из двух электродов. Электрод представляет собой систему из электрического проводника и раствора или расплава электролита, в который погружен проводник. Из таких электродов можно составить самые различные гальванические элементы. На границе металл - раствор электролита у каждого электрода возникает равновесный двойной электрический слой. Отвечающие такому равновесию электродные потенциалы металлов неодинаковы.

Наибольшая разность потенциалов между электродами при обратимых условиях работы гальванического элемента называется электродвижущей силой (ЭДС). ЭДС любого элемента является величиной положительной для того направления реакции, в котором она протекает самопроизвольно.

Составим схему гальванического элемента, состоящего из цинкового и свинцового электродов. Для этого выпишем из табл. П.1 электродные потенциалы металлов:

$$\varphi^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,126 \text{ В};$$

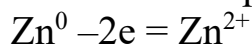
Потенциал цинка ниже, чем свинца, поэтому в гальваническом элементе цинк является отрицательным электродом. Схема элемента записывается следующим образом:



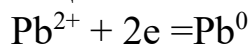
Электродвижущая сила такого элемента:

$$E^0 = \varphi^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) - \varphi^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,126 - (-0,763) = 0,637 \text{ В}$$

На цинковом электроде протекает процесс окисления:



На свинцовом электроде протекает процесс восстановления:



Самопроизвольное протекание реакции, как известно, сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Максимальное значение работы электрохимической реакции (А) равно изменению энергии Гиббса и представляет собой произведение числа молей перенесенных электронов (n), электродвижущей силы процесса ( $E^0$ ) и числа Фарадея (F):

$$A = - \Delta G^0 = nE^0F.$$

Для рассмотренного гальванического элемента стандартное изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G^0 = - 2 \cdot 0,637 \cdot 96485 = - 122922 \text{ Дж/моль} = - 122,9 \text{ кДж/моль}$$

Электродные потенциалы и ЭДС окислительно-восстановительных реакций зависят от концентрации (точнее, активности) участвующих в процессе веществ и от температуры. Эта зависимость выражается формулой Нернста. Для электрода обратимого относительно катиона формула Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{кат.}},$$

где  $C_{\text{кат.}}$  - молярная концентрация потенциалопределяющего катиона в растворе;

$n$  - число участвующих в процессе электронов;

$\varphi^0$  - стандартный электродный потенциал полуреакции.

При 298 К:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{кат.}},$$

**Электролизом** называются окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах в растворе или расплаве электролита под действием постоянного электрического тока.

Электролиз сопровождается превращением электрической энергии в химическую.

Для осуществления электролиза помимо внешнего источника постоянного тока надо располагать электролитической ячейкой (электролизером): двумя электродами - катодом, присоединенным к отрицательному полюсу внешнего источника тока, и анодом, присоединенным к положительному полюсу; электроды погружаются в раствор или расплав электролита.

Сущность электролиза заключается в том, что на катоде идет процесс восстановления, а на аноде - процесс окисления.

*Пример 4.* Какие процессы протекают при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с инертными и медными электродами?

Решение.

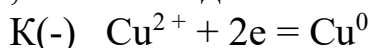
а) Электролиз водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с инертными электродами.

Сульфат меди диссоциирует в водном растворе:

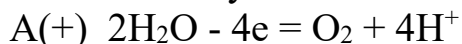


Процессу восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  соответствует электродный потенциал  $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = + 0,34 \text{ В}$ , а восстановление воды на катоде

протекает при потенциале  $\varphi^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,83 \text{ В}$ . Так как потенциал меди выше, то на катоде восстанавливается медь:



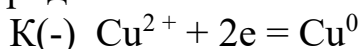
К аноду перемещаются отрицательно заряженные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , для окисления которых требуется потенциал, равный  $+2,05 \text{ В}$ . Так как вода окисляется при более низком потенциале ( $+1,23 \text{ В}$ ), то на аноде окисляются молекулы воды и образуется газообразный кислород



Образовавшиеся на аноде ионы водорода с сульфат-ионами образуют серную кислоту.

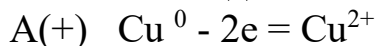
б) Электролиз водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с медными электродами.

На катоде восстанавливается медь, как и в случае инертных электродов



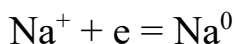
На аноде могут окисляться сульфат-ионы, молекулы воды и медь.

Сравнивая электродные потенциалы окисления этих частиц, видим, что самый низкий потенциал имеет медь, поэтому на аноде окисляется сам медный электрод.

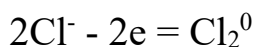


Таким образом, электролиз сульфата меди на медных электродах сводится к выделению свободной меди на катоде и постепенному растворению анода.

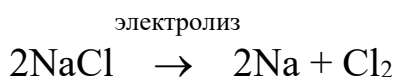
Например, при электролизе расплава хлорида натрия катионы натрия будут двигаться к отрицательному катоду, а анионы хлора к положительному аноду. Принимая электроны от катода, ионы  $\text{Na}^+$  будут восстанавливаться:



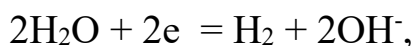
Ионы  $\text{Cl}^-$ , отдавая электроны положительному аноду, будут окисляться:



В результате на катоде выделяется металлический натрий, а на аноде – газообразный хлор. Суммарное уравнение реакции будет иметь вид:



При электролизе водных растворов необходимо учитывать участие в процессе молекул воды. Так, при электролизе водного раствора хлорида натрия на катоде вместо ионов натрия восстанавливаются молекулы воды:



так как электродный потенциал, требуемый для восстановления воды (-0,83 В), выше, чем натрия (-2,71 В). Образующиеся вблизи катода гидроксильные группы с ионами натрия образуют щелочь:



На аноде окисляется хлор:



Суммарное уравнение имеет вид:

электролиз

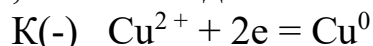


Материал электродов также оказывает влияние на механизм процесса электролиза. Различают электролиз с инертными электродами (платиновые, графитовые и др.) и с растворимыми анодами. Рассмотрим, например, электролиз водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с медными электродами.

Сульфат меди диссоциирует в водном растворе:

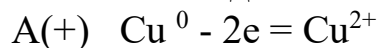


Процессу восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  соответствует электродный потенциал  $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = + 0,34 \text{ В}$ , а восстановление воды на катоде протекает при потенциале  $\varphi^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = - 0,83 \text{ В}$ . Так как потенциал меди выше, то на катоде восстанавливается медь:



К аноду перемещаются отрицательно заряженные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , для окисления которых требуется потенциал, равный +2,05 В. Потенциал окисления воды на аноде равен +1,23 В, а окисление меди происходит при потенциале +0,34 В.

Сравнивая электродные потенциалы окисления этих частиц, видим, что самый низкий потенциал имеет медь, поэтому на аноде окисляется сам медный электрод:



Таким образом, электролиз сульфата меди на медных электродах сводится к выделению свободной меди на катоде и постепенному растворению анода.