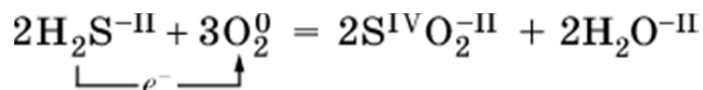


## 14. Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз

### 14.1. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительные реакции протекают с одновременным повышением и понижением степеней окисления элементов и сопровождаются передачей электронов:



**Повышение** степени окисления элемента в ходе реакции, отвечающее **потере** электронов атомами этого элемента, называют *окислением*:  $\text{S}^{-\text{II}} - 6\text{e}^- = \text{S}^{\text{IV}}$ . В данном примере  $\text{S}^{-\text{II}}$  окисляется до  $\text{S}^{\text{IV}}$ .

**Понижение** степени окисления элемента в ходе реакции, отвечающее присоединению электронов атомами этого элемента, называется *восстановлением*:  $\text{O}^0 + 2\text{e}^- = \text{O}^{-\text{II}}$ . В данном примере  $\text{O}^0$  восстанавливается до  $\text{O}^{-\text{II}}$ .

Вещество, частицы которого содержат окисляющиеся атомы, выполняет в реакции **функцию восстановителя**. В данном примере восстановитель – сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ .

Вещество, частицы которого содержат восстанавливающиеся атомы, выполняет в реакции **функцию окислителя**. В данном примере окислитель – молекулярный кислород  $\text{O}_2$ .

Вещества, являющиеся окислителями или восстановителями во многих реакциях, называются *типичными (сильными)*.

Многие вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. К таким веществам принадлежат соединения, содержащие элементы в промежуточной (для них) степени окисления:



Окислительно-восстановительные свойства веществ связаны с положением элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева. Простые вещества – неметаллы обладают **большими окислительными** свойствами, а металлы – **большими восстановительными** свойствами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  – окислители; Na, Ba, Al и Zn – восстановители).

В каждой группе Периодической системы элемент с **большим** порядковым номером будет обладать и **большими восстановительными** свойствами в своей группе, а элемент с **меньшим** порядковым номером – **большими окислительными** свойствами. Так, кальций Ca – более сильный восстановитель, чем магний Mg, молекулярный хлор  $\text{Cl}_2$  – более сильный окислитель, чем иод  $\text{I}_2$ .

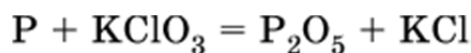
Соединения, содержащие атомы элементов в низкой степени окисления, будут восстановителями за счет этих атомов, например:  $\text{NH}_3$  – восстановитель за счет азота (-III),  $\text{H}_2\text{S}$  – за счет серы (-II), KI – за счет иода (-I) и т. д.

Соединения, включающие атомы элементов в **высокой** степени окисления, будут **окислителями**, например:  $\text{HNO}_3$  – окислитель за счет азота (+V),  $\text{KMnO}_4$  – за счет марганца (+VII),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – за счет хрома (+VI) и т. д.

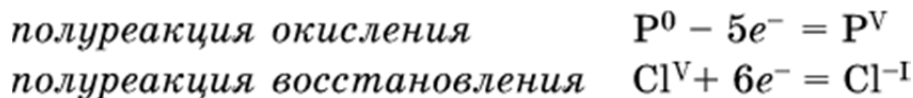
### 14.2. Подбор коэффициентов методом электронного баланса

Метод состоит из нескольких этапов.

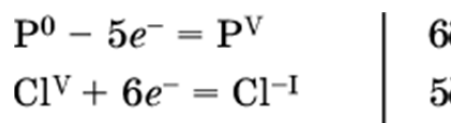
1. Записывают **схему** реакции; находят **элементы**, повышающие и понижающие свои степени окисления, и выписывают их отдельно:



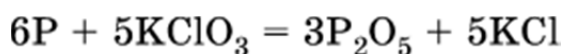
2. Составляют уравнения **полуреакций** окисления и восстановления:



3. Подбирают дополнительные **множители** (справа за чертой) для уравнений полуреакций так, чтобы **число электронов, отданных восстановителем, стало равным числу электронов, принятых окислителем**:



4. Проставляют найденные **множители** в качестве **коэффициентов** в схему реакции:

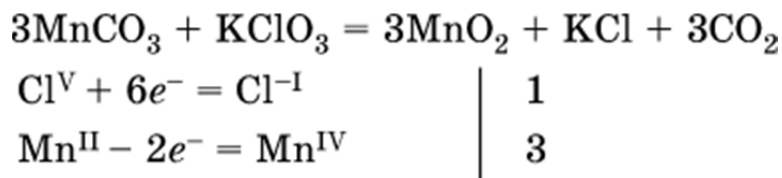


5. Проводят проверку по элементу, который не менял свою степень окисления (чаще всего – кислород):

слева 15 атомов O → справа 15 атомов O

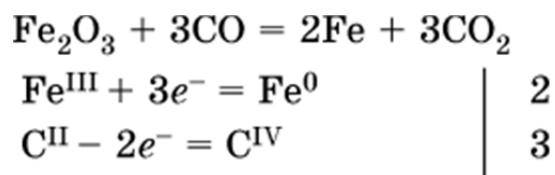
**Примеры:**

а)

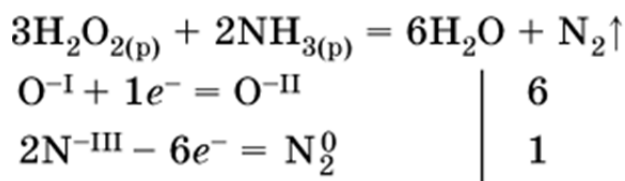


(**коэффициент** перед CO<sub>2</sub> подбирается поэлементно и в последнюю очередь, проверка – по кислороду);

б)

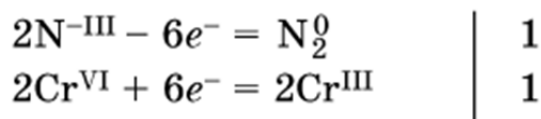
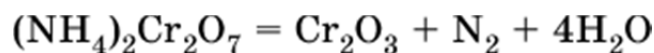


в)



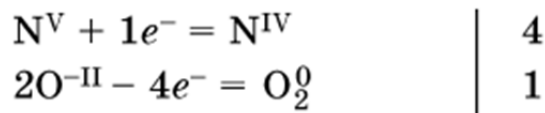
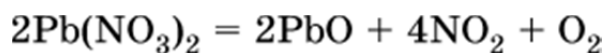
(*простые вещества* – здесь N<sub>2</sub> – пишут в уравнениях полуреакций в молекулярном виде);

г)

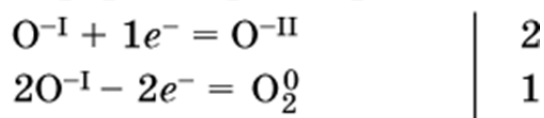
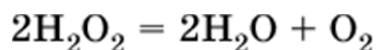


(реакция *внутримолекулярного* окисления-восстановления, расчет ведут на число атомов в формульной единице реагента –  $2\text{N}^{-\text{III}}$  и  $2\text{Cr}^{\text{VI}}$ );

д)

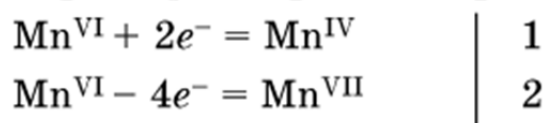
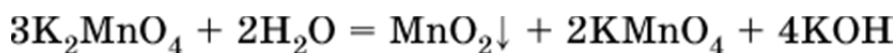


е)



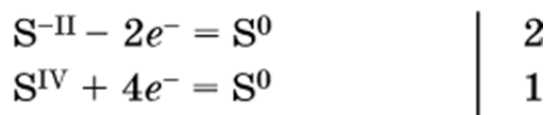
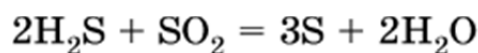
(реакция *дисмутации*, коэффициенты ставят сначала в правую часть уравнения);

ж)



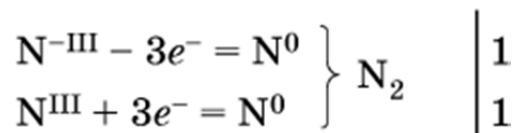
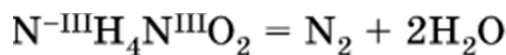
(**коэффициент** перед  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  находят суммированием числа атомов  $\text{Mn}^{\text{VI}}$  в правой части обоих уравнений полуреакций);

з)

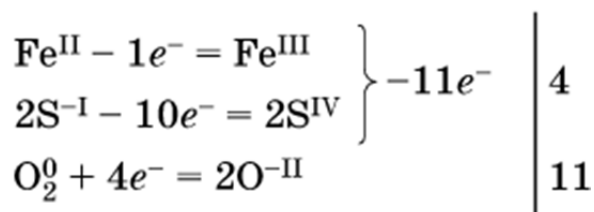
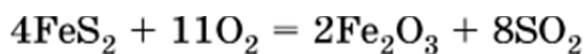


(реакция *конмутации*, коэффициенты ставят сначала в левую часть уравнения);

и)

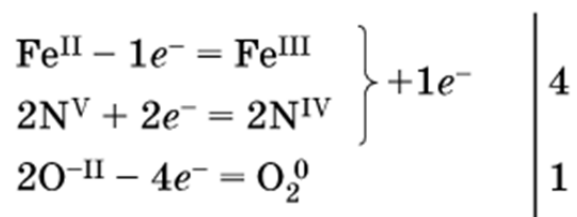
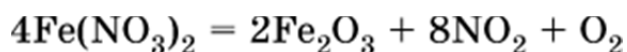


к)



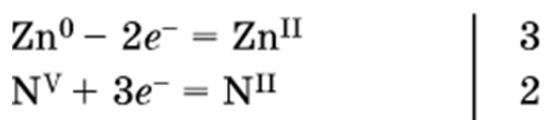
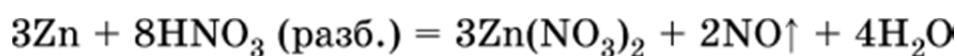
(в  $\text{FeS}_2$  окисляются атомы  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{S}^{-\text{I}} \rightarrow \text{S}^{\text{IV}}$ , расчет ведут на число этих атомов в формульной единице реагента и суммируют число отданных электронов);

л)



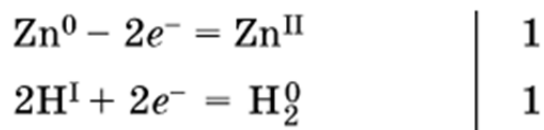
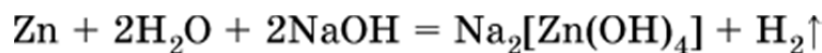
(в реагенте одновременно окисляются атомы первого слева и восстанавливаются атомы второго слева элементов:  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{IV}}$ , расчет ведут на число этих атомов в формуле реагента и алгебраически суммируют число электронов);

м)

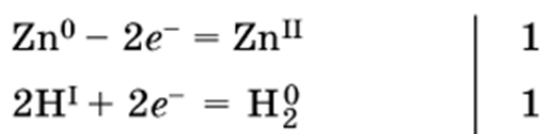
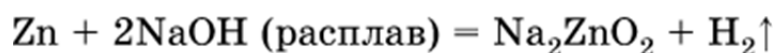


(коэффициент для  $\text{HNO}_3$  находят суммированием числа атомов N в правой части уравнения);

н)



(в **растворе** Zn – восстановитель,  $\text{H}_2\text{O}$  – окислитель; в молекуле воды восстанавливается один атом водорода из двух:  $\text{H}^{\text{I}}\text{OH} - \text{H}^0$ );



(в **расплаве** восстанавливается атом водорода из гидроксид-иона  $[\text{OH}^{\text{I}}]^- \rightarrow \text{H}^0$ ).

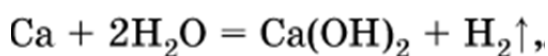
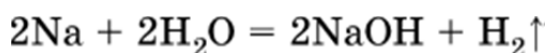
### 14.3. Ряд напряжений металлов

В ряду напряжений металлов стрелка отвечает уменьшению восстановительной способности металлов и увеличению окислительной способности их катионов в водном растворе (кислотная среда):

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Be	Ti	Al	Mn	Cr	Zn
→											
Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
→											
Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>+</sup>

Ряд напряжений позволяет установить:

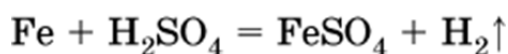
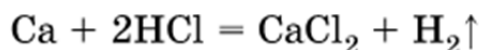
1) будет ли протекать реакция между металлом и водой; металлы, стоящие в ряду левее Mg, т. е. Li, K, Ba, Ca и Na, реагируют с водой по уравнениям:



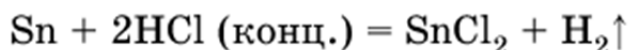
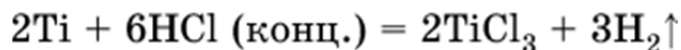
остальные металлы в обычных условиях не реагируют с водой;

2) будет ли протекать реакция с выделением H<sub>2</sub> между металлом и **кислотой**, которая является окислителем за счет катионов H<sup>+</sup>, такими как HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.).

C HCl (разб.) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.) реагируют почти все металлы, стоящие **левее** водорода, например:



**Исключения:** металлы Ti и Sn реагируют только с HCl (конц.):



и не реагируют с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.). Металл Pb, восстановительная активность которого почти равна таковой для водорода, не реагирует с HCl (разб., конц.) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.).

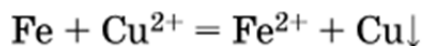
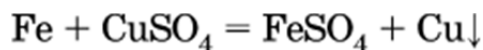
Металлы, стоящие в ряду напряжений **правее** водорода – Cu, Hg, Ag, Pt и Au, в принципе не вступают во взаимодействие с HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.) и не вытесняют из них водорода.

**Внимание!** Из распространенных кислот в реакции с вытеснением водорода не вступают азотная кислота HNO<sub>3</sub> (ни концентрированная, ни разбавленная) и серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.);

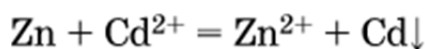
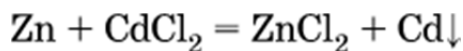
3) будет ли протекать реакция замещения между металлом и **солью** другого металла в ее растворе; **чем левее находится металл в ряду напряжений, тем легче он переходит в состояние катиона и восстанавливает все металлы, стоящие справа от него** (положение металлов относительно водорода не имеет значения). Так, Fe вытесняет металлы Cd – Au (по ряду слева направо) из растворов их солей.

**Примеры:**

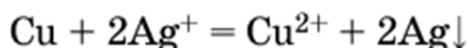
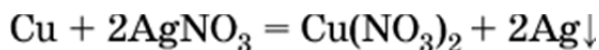
а)



б)



в)



В этих реакциях не используют металлы Li – Na (левая часть ряда), которые будут реагировать не с солями других металлов в растворе, а с водой.

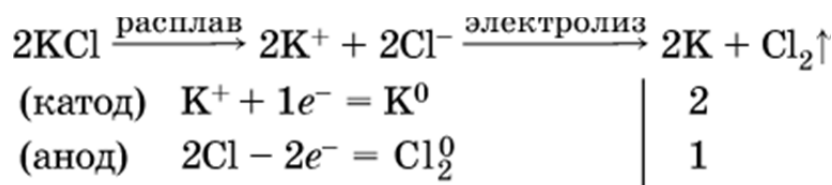
#### 14.4. Электролиз расплава и раствора

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через *растворы* или *расплавы* электролитов.

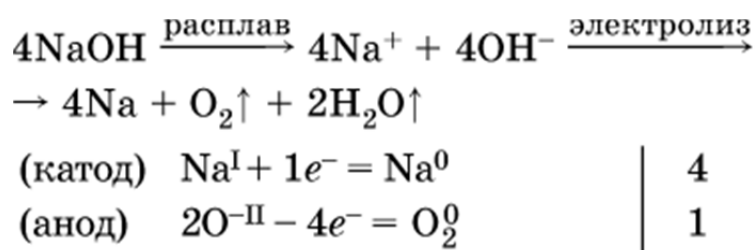
На отрицательно заряженном электроде – *катоде* происходит электрохимическое **восстановление** частиц (атомов, молекул, катионов), а на положительно заряженном электроде – *аноде* идет электрохимическое **окисление** частиц (атомов, молекул, анионов).

**Примеры электролиза расплавов:**

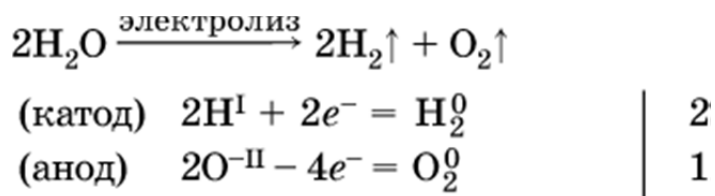
а)



б)



Электролиз воды проводится всегда в присутствии **инертного** электролита (для увеличения электропроводности очень слабого электролита – воды):

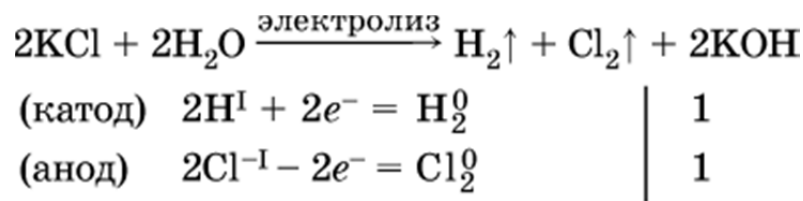


В зависимости от инертного электролита электролиз проводится в нейтральной, кислотной или щелочной среде (например, в присутствии  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{KOH}$ ).

При выборе инертного электролита необходимо учесть, что никогда не восстанавливаются на катоде в водном растворе катионы металлов, являющихся типичными восстановителями (например,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), и никогда не окисляется на аноде кислород  $\text{O}^{-II}$  анионов оксокислот с элементом в высшей степени окисления (например,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ); вместо них окисляется вода.

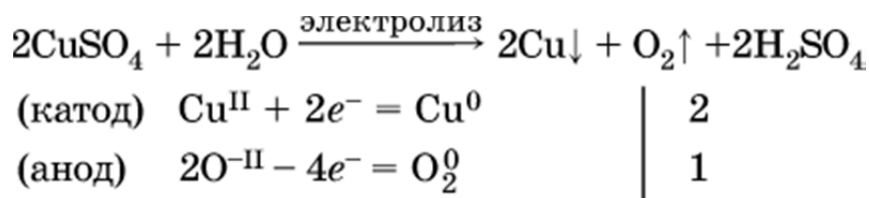
**Примеры электролиза растворов солей:**

а)



(на аноде окисляются анионы  $\text{Cl}^-$ , а не кислород  $\text{O}^{-\text{II}}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , так как электроотрицательность хлора меньше, чем у кислорода, и следовательно, хлор отдает электроны легче, чем кислород);

б)

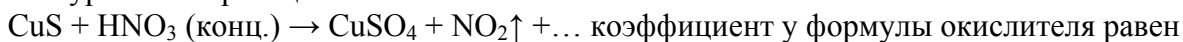


(на катоде восстанавливаются катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а не водород  $\text{H}^{\text{I}}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , так как медь стоит правее водорода в ряду напряжений, т. е. легче принимает электроны, чем  $\text{H}^{\text{I}}$  в воде; подробнее см. 5.3).

Подчеркнем еще раз, что электролиз – это окислительно-восстановительная реакция, которая протекает под действием и при участии электрического тока. Уравнения электрохимических реакций отражают те процессы, которые без помощи электрического тока протекать не могут.

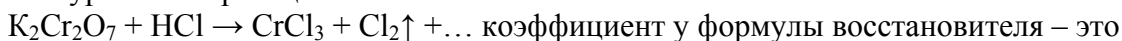
### Примеры заданий частей А, В, С

1. В уравнении реакции



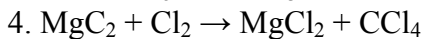
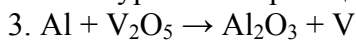
- 1) 1
- 2) 4
- 3) 8
- 4) 11

2. В уравнении реакции



- 1) 14
- 2) 10
- 3) 6
- 4) 2

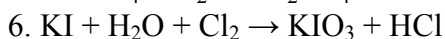
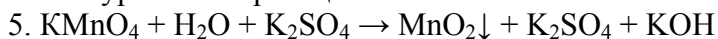
3—4. В уравнении реакции



сумма коэффициентов равна

- 1) 8
- 2) 13
- 3) 18
- 4) 24

5—6. В уравнении реакции



сумма коэффициентов равна

- 1) 9

- 2) 10
- 3) 13
- 4) 14

7. Укажите соответствие между веществом (формула подчеркнута) и его функцией в реакции.

<b>РЕАКЦИЯ</b>	<b>ФУНКЦИЯ</b>
А) $\underline{\text{MnO}_2} + \text{HI} \rightarrow \text{MnI}_2 +$ $+ \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1) окислитель
Б) $\text{Al} + \underline{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 +$ $+ \text{H}_2$	2) восстановитель и окислитель
В) $\text{NH}_4\underline{\text{NO}_3} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3) восстановитель и среда
Г) $\text{KClO}_3 + \text{P} \rightarrow \text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5$	4) восстановитель
	5) окислитель и среда

8. При электролизе расплава смеси гидроксида и хлорида калия набор продуктов на электродах – это

- 1)  $\text{H}_2, \text{O}_2$
- 2)  $\text{K}, \text{O}_2$
- 3)  $\text{K}, \text{Cl}_2$
- 4)  $\text{H}_2, \text{Cl}_2$

9. При электролизе раствора нитрата ртути (II) набор продуктов на электродах – это

- 1)  $\text{Hg}, \text{O}_2$
- 2)  $\text{H}_2, \text{O}_2$
- 3)  $\text{Hg}, \text{N}_2$
- 4)  $\text{H}_2, \text{N}_2$

10. Установите соответствие между веществом и продуктом, образующимся на катоде при электролизе раствора

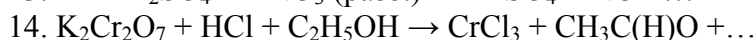
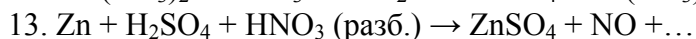
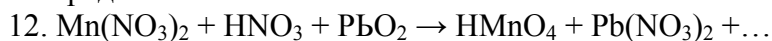
<b>ВЕЩЕСТВО</b>	<b>ПРОДУКТ</b>
А) гидроксид лития	1) кислород
Б) хлорид меди(II)	2) литий
В) перхлорат ртути(II)	3) медь
Г) серная кислота	4) водород
	5) хлор
	6) ртуть

11. Установите соответствие между веществом и продуктом, образующимся на аноде при электролизе раствора



ВЕЩЕСТВО	ПРОДУКТ
А) хлорид бария	1) калий
Б) фторид калия	2) бром
В) бромид бария	3) ртуть
Г) нитрат ртути(II)	4) хлор
	5) барий
	6) кислород

12–14. Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции по указанной схеме. Определите окислитель и восстановитель.



## Ответы

---

1. 3. 2. 1. 3. 4. 4. 1. 5. 3. 6. 4. 7. А-3, Б-5, В-2, Г-1. 8. 3. 9. 1. 10. А-4, Б-3, В-6, Г-4. 11. А-4, Б-6, В-2, Г-6. 12.  $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{HNO}_3 + 5\text{PbO}_2 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Окислитель  $\text{PbO}_2$ , восстановитель  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . 13.  $3\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Окислитель  $\text{HNO}_3$ , восстановитель  $\text{Zn}$ . 14.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{HCl} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ . Окислитель  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , восстановитель  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .