



Первый Санкт-Петербургский государственный  
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова  
Кафедра общей и биоорганической химии

# **Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз**

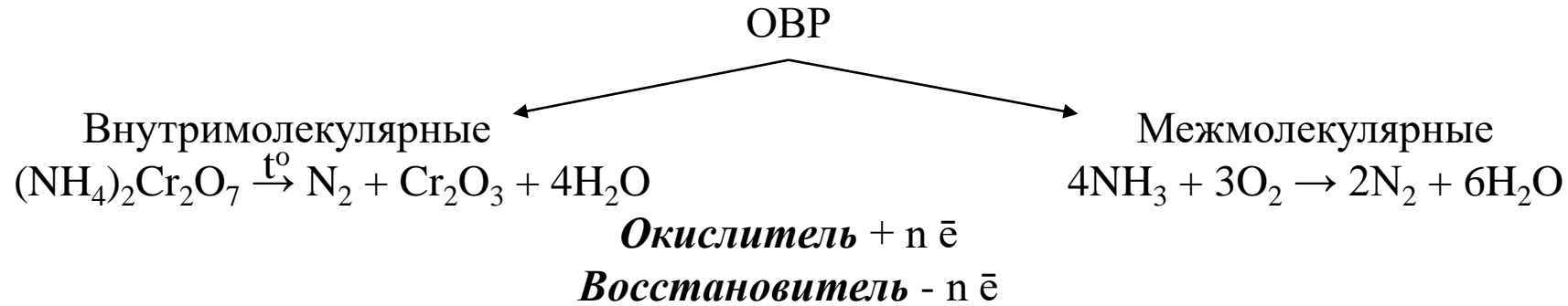
# ОВР

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** — это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав молекул реагирующих веществ.

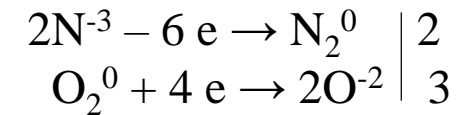
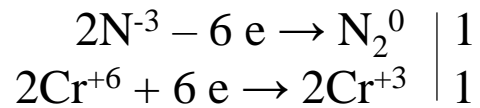
**Степень окисления (с.о.)** — это условный заряд атома элемента, изменяющийся в результате переходов электронов от одних атомов к другим.

**Восстановление** — процесс присоединения электронов, сопровождающийся **понижением** степени окисления.

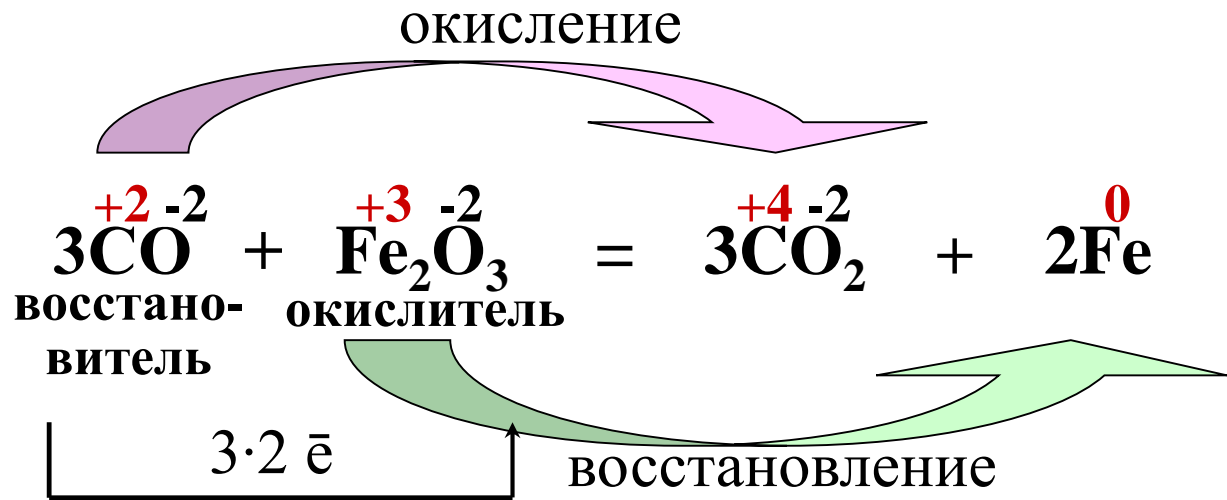
**Окисление** — процесс отдачи электронов, сопровождающийся **повышением** степени окисления.



## Электронный баланс



# Окислительно-восстановительные процессы



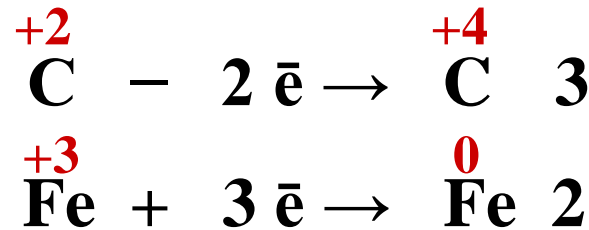
*ОВР* или *редокс-процессы* — химические процессы, которые характеризуются **переносом электронов** с изменением степени окисления (**с. о.**) атомов.

## Восстановитель:

1. Отдает электроны
2. Повышает степень окисления
3. Окисляется

## Окислитель:

1. Принимает электроны
2. Понижает степень окисления
3. Восстанавливается

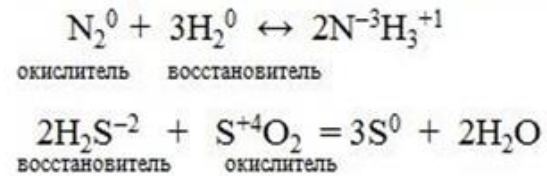


окисление

восстановление

# Классификация ОВР

**Межмолекулярные реакции** - в которых степень окисления изменяют атомы, входящие в состав разных исходных веществ:



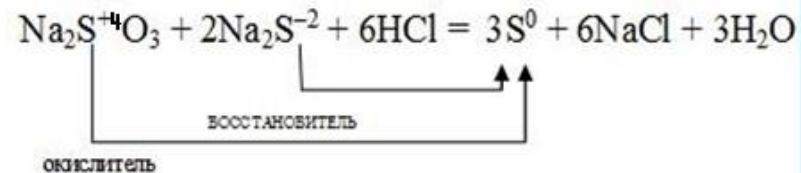
**Внутримолекулярные реакции** – в которых атомы, изменяющие степень окисления входят в состав одного соединения.



**Реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления)** – в которых атомы одного и того же элемента являются как окислителями, так и восстановителями:

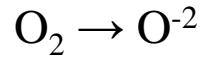
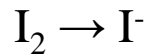
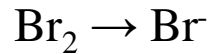
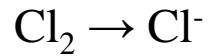
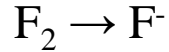


**Реакции конпропорционирования** – окислитель и восстановитель - один и тот же элемент в разных степенях окисления. Продуктом реакции является вещество в промежуточной степени окисления:

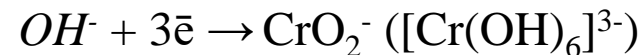
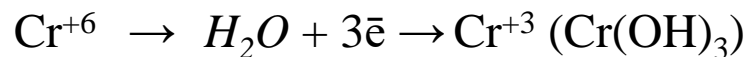
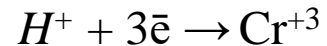
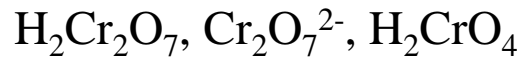
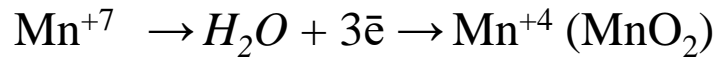
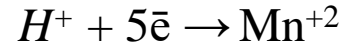
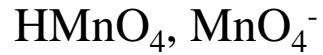


# Окислители

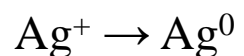
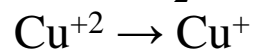
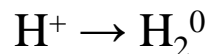
## 1. Простые вещества:



## 2. Высшие кислородсодержащие кислоты и их соли:



## 3. Катионы в высшей степени окисления



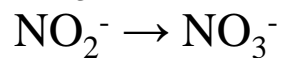
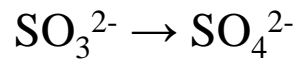
# Восстановители

## 1. Простые вещества:

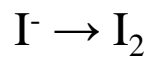
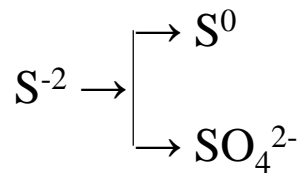
металлы  $\rightarrow$  катионы металлов

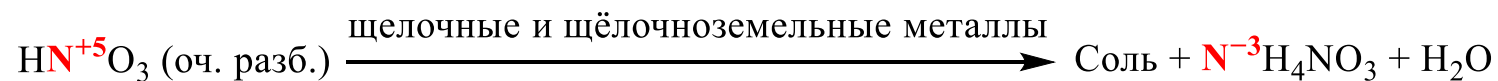
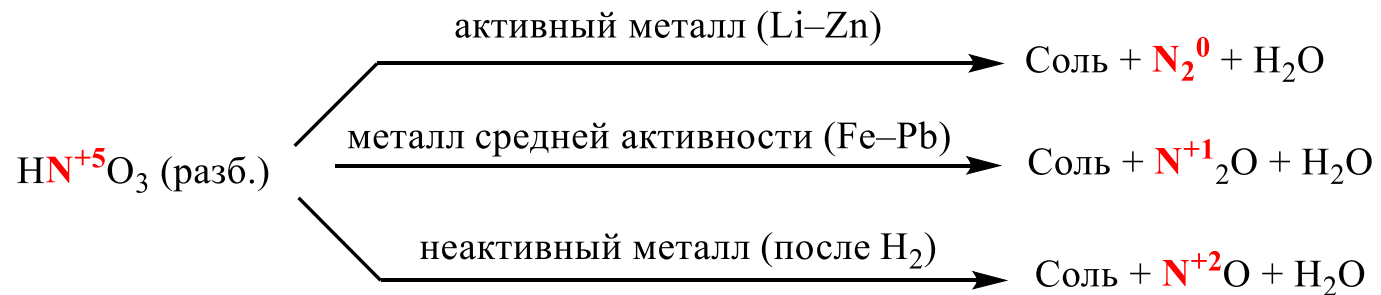
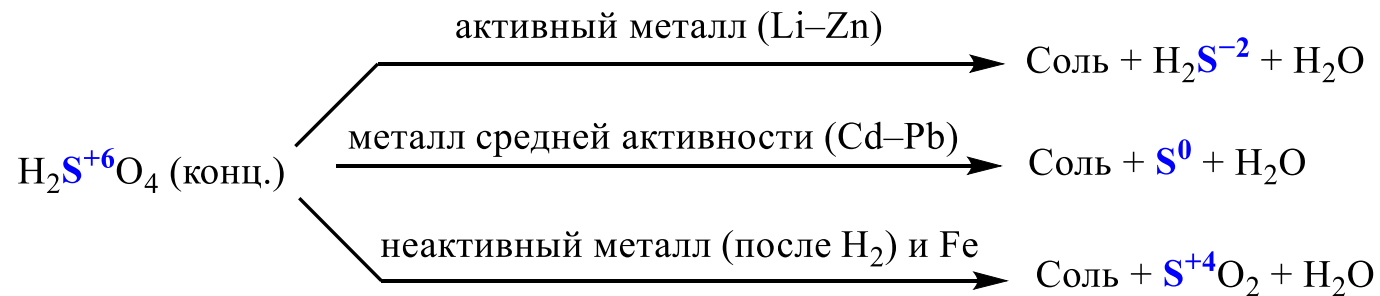


## 2. Низшие кислородсодержащие кислоты и их соли:

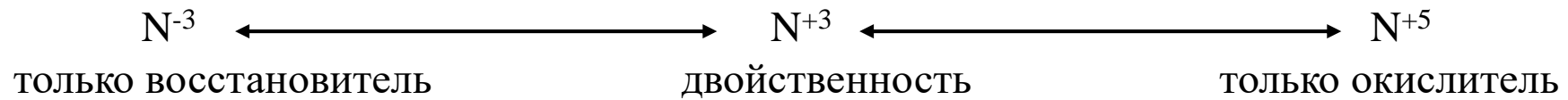


## 3. Бескислородные кислоты и их соли:





# Окислительно-восстановительная двойственность





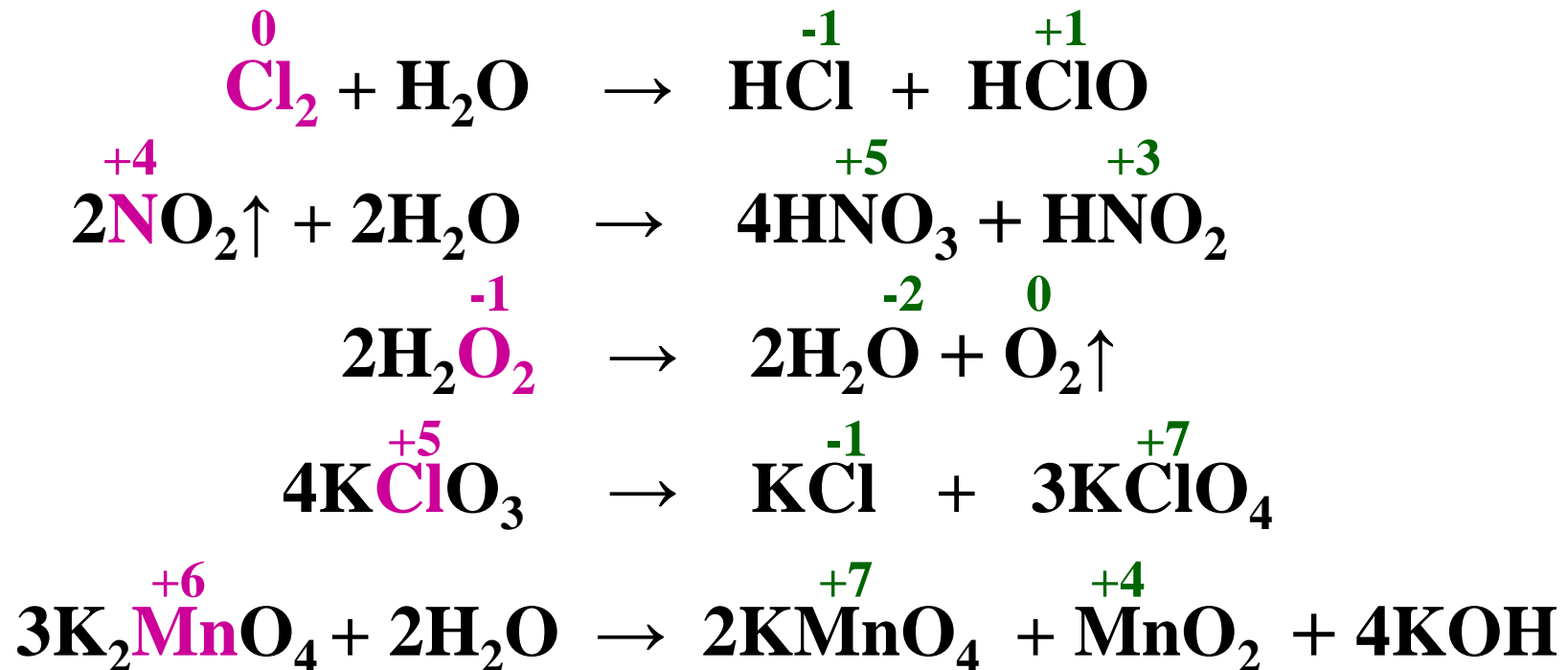


# Основные типы ОВР

## Диспропорционирование

неустойчивая с. о.  $\rightarrow$  уст. с. о. ( $>$  неуст. с. о.)  
 $\rightarrow$  уст. с. о. ( $<$  неуст. с. о.)

Один элемент с неустойчивой степенью окисления, находясь в одной молекуле, может быть одновременно и окислителем, и восстановителем. В результате ОВР образуются соединения этого элемента с разными устойчивыми степенями окисления.

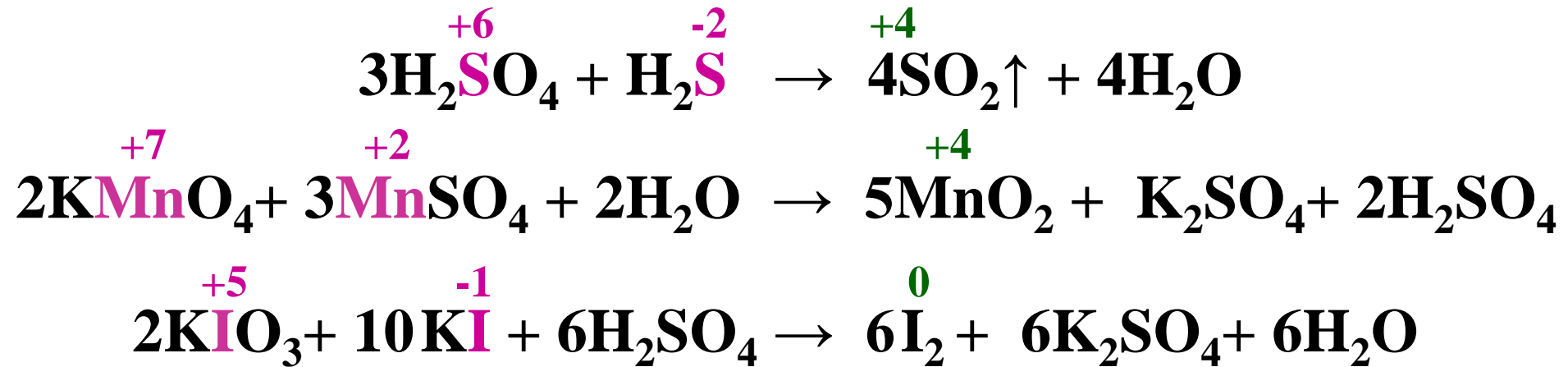


# Основные типы ОВР

**Конпропорционирование**  
(**сопропорционирование** или **усреднение**)

неуст. с. о. ( $>$  уст. с. о.)  $\rightarrow$  устойчивая  
неуст. с. о. ( $<$  уст. с. о.)  $\rightarrow$  с. о.

Атомы **одного** и того же элемента с **неустойчивыми** (*при совместном присутствии!*) степенями окисления в **разных** молекулах превращаются в **одно соединение** этого элемента с **устойчивой** степенью окисления.

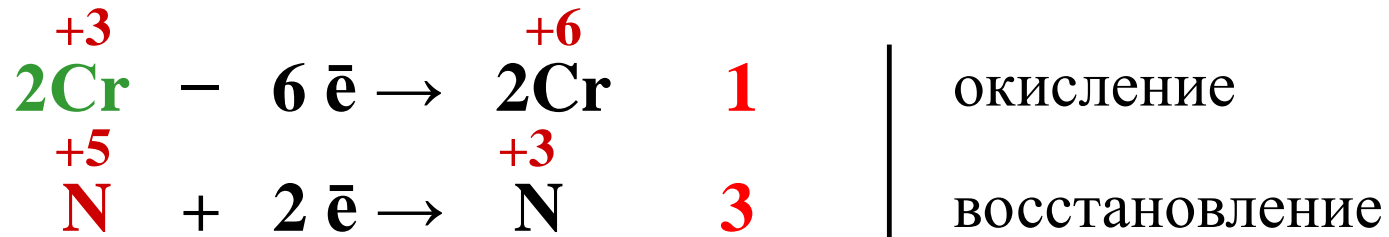


# Уравнивание ОВР

Метод электронного баланса (отдачи – присоединения  $e^-$ )

Газообразные и твёрдые фазы. Расплавы.

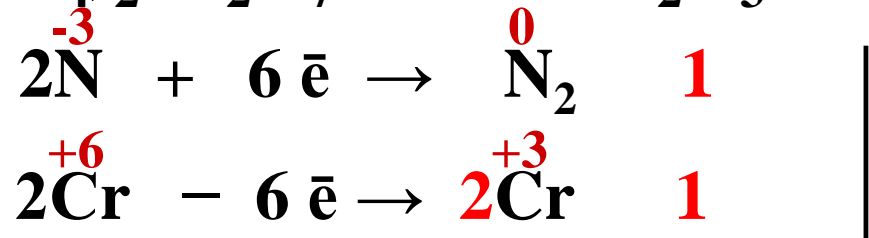
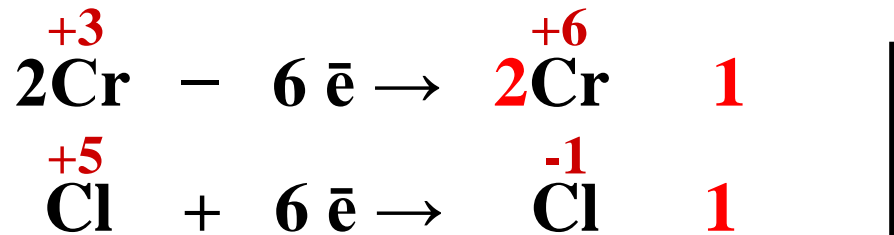
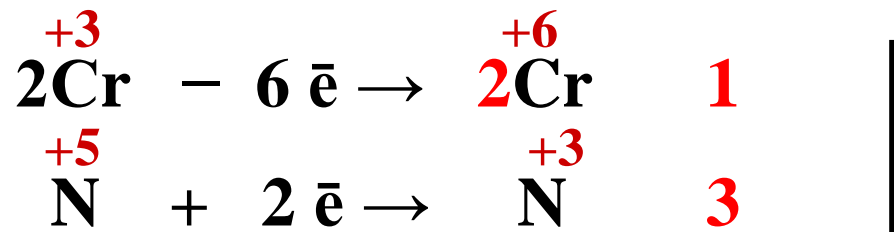
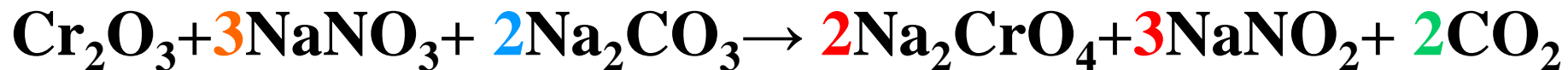
Пример 1:



1. Выписываются атомы или ионы восстановителя и его окисленной формы, а также окислителя и его восстановленной формы, с указанием числа отданных или принятых электронов.

2. Число принятых и отданных электронов уравниваются дополнительными множителями.

3. Полученные **множители** ставятся к продуктам окисления и восстановления в **правую** часть уравнения.



4. Далее коэффициенты ставятся: к **ионам металлов** I-IIА гр., к **кислотным остаткам**, к **атомам водорода**; проверка - по равенству числа **атомов кислорода** в правой и левой частях.

# Электролиз

**Электролиз** — окислительно-восстановительный процесс, протекающий при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита.

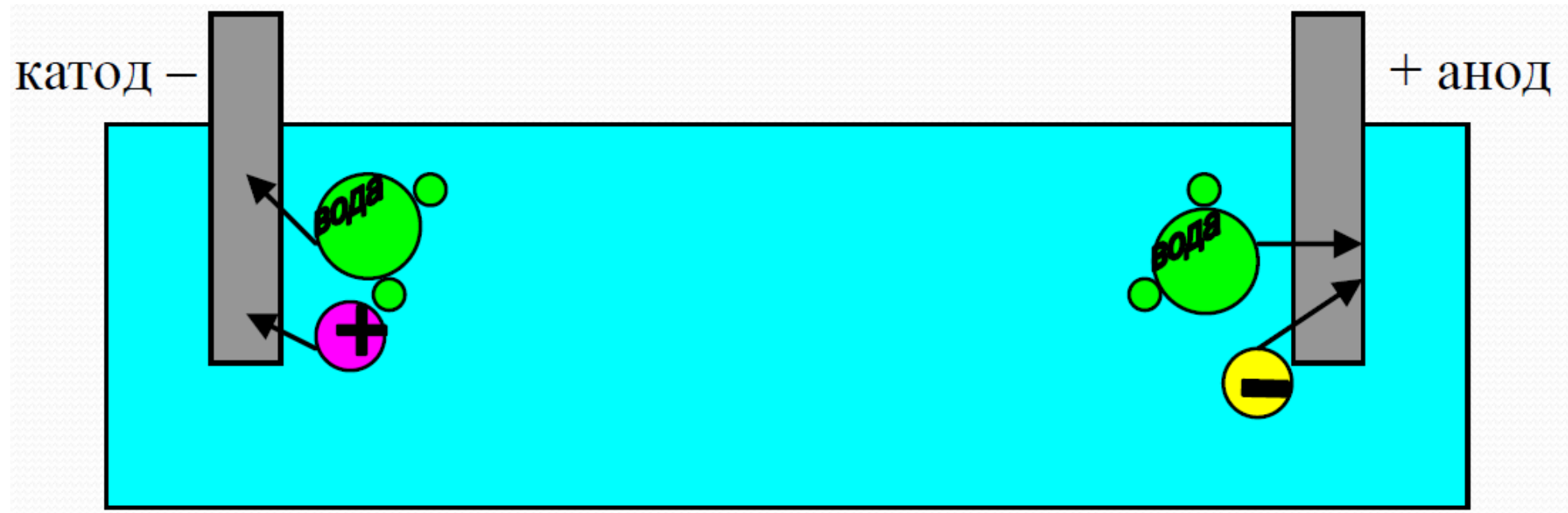


**Катод** — электрод, на котором идёт восстановление.

**Анод** — электрод, на котором идёт окисление.

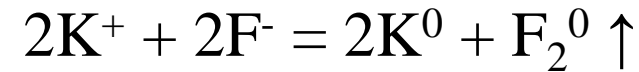
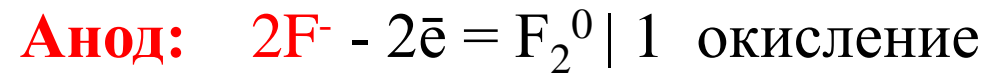
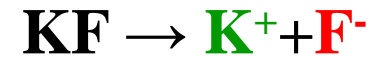
# Электролиз растворов

В отличие от расплава, в водных растворах электролитов присутствует вода — ещё одно вещество, способное претерпевать окислительно-восстановительные превращения.

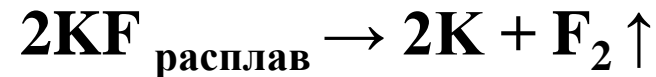


# Электролиз расплавов

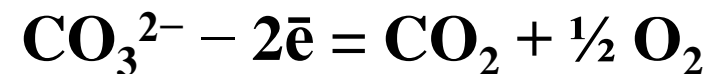
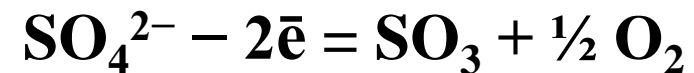
При электролизе расплава на **катоде** всегда **восстанавливается** катион электролита, а на **аноде** всегда **окисляется** анион электролита.



Итоговое уравнение реакции:



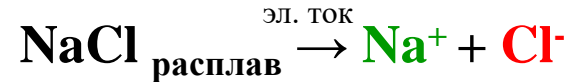
**Кислородсодержащие анионы претерпевают на аноде разрушение, например:**





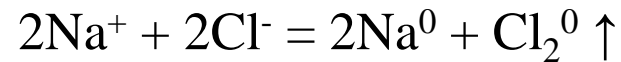
# Электролиз

Ох / red реакция под действием постоянного электрического тока.

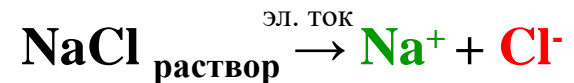
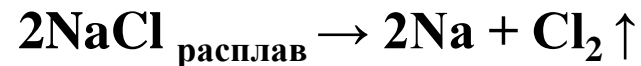


**Катод:**  $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$  | 2 восстановление

**Анод:**  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$  | 1 окисление



Итоговое уравнение реакции:



**Катод:**  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$  | 1 восстановление

$\text{Na}^+$  — не восстанавливается

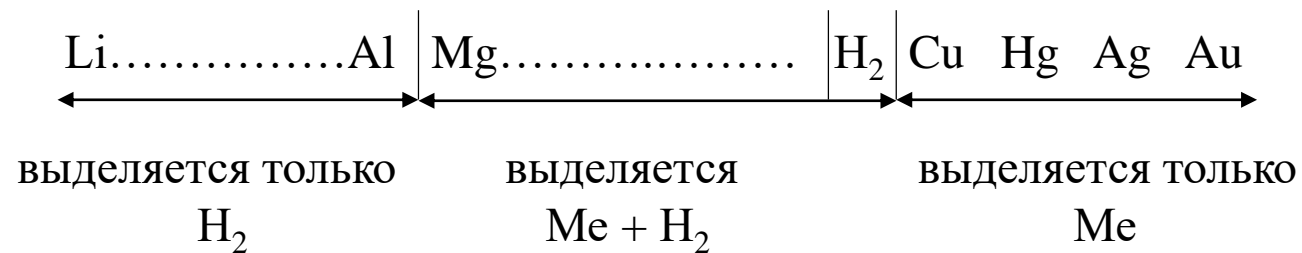
**Анод:**  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$  | 1 окисление

$\text{H}_2\text{O}$  — не окисляется

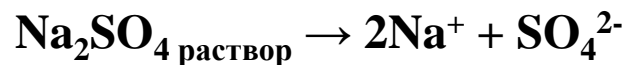
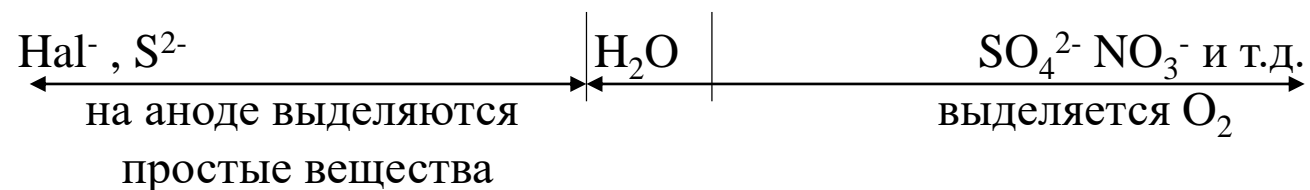
Итоговое уравнение реакции:



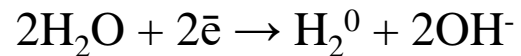
## Ряд активности металлов



## Анионы

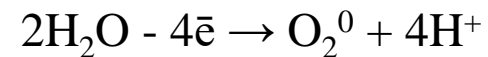


**Катод:**



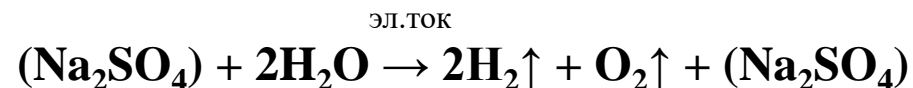
Na<sup>+</sup> — не восстанавливается

**Анод:**



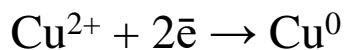
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — не окисляется

Итоговое уравнение реакции:



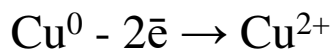
## Растворимый анод

**Катод:**



CuSO<sub>4</sub>

**Анод:**



(Электрохимическое рафинирование)

## Катодные процессы

Процесс на катоде зависит от положения катиона металла в электрохимическом ряду напряжений.

<b>Li K Ba Sr Ca Na Mg Al</b>	<b>Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb</b>	(H <sub>2</sub> ) <b>Cu Hg Ag Pt Au</b>
Восстанавливается вода $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	Идет одновременное восстановление воды и катиона электролита	Восстанавливается катион электролита $\text{M}^{n+} + n\bar{e} = \text{M}^0$ $(2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow)$

## Анодные процессы

Процесс на аноде зависит от:

### 1) материала анода

Если анод растворим в условиях электролиза, то происходит окисление материала анода:



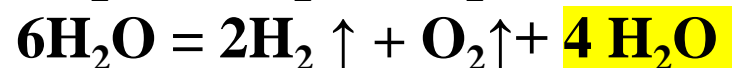
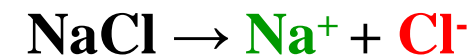
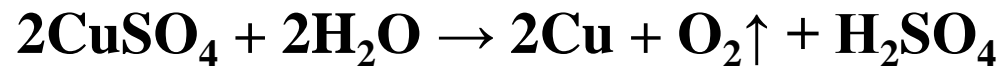
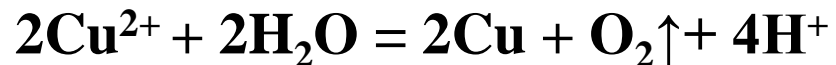
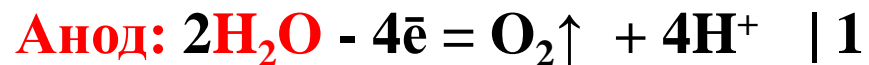
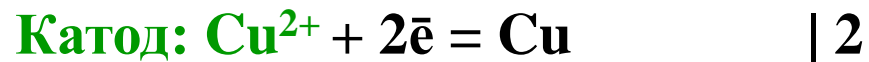
Электролиз раствора NaCl с медным анодом:



### 2) природы аниона

$I^- Br^- S^{2-} Cl^- OH^-$	$SO_4^{2-} NO_3^- F^-$
Окисляется анион: $An^{m-} - m\bar{e} = An$ Например: $4OH^- - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 2H_2O$	Эти (и другие кислородсодержащие анионы) остаются в растворе; окисляется вода: $2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+$
$2 RCOO^- - 2\bar{e} = R-R + 2CO_2\uparrow$	

## Примеры электролиза водных растворов солей



**РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ**  
 Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au  
 ↓  
 активность металлов уменьшается

Li K Ca Na Mg Al	Mn Zn Fe Ni Sn Pb	Cu Hg Ag Pt Au
$Me^{+n} + n\bar{e} \neq$ $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^{-}$	$Me^{+n} + n\bar{e} = Me^0$ $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^{-}$	$Me^{+n} + n\bar{e} = Me^0$
На катоде всегда восстанавливаются молекулы воды	На катоде могут восстанавливаться и ионы металла, и воды в зависимости от плотности тока, T и концентрации соли	На катоде всегда восстанавливаются ионы металлов

	Кислотный остаток	
	бескислородный $Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, S^{2-}$	кислородсодержащий $NO_3^{-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, F^{-}$
Анод	на аноде окисляются ионы кислотного остатка	на аноде окисляются молекулы воды
нерастворимый	Окисление аниона (кроме фторидов): $Ac^{m-} - m\bar{e} = Ac^0$	В щелочной среде: $4OH^{-} - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2$ В кислой, нейтральной среде: $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^{+} + O_2$
растворимый	Окисление металла анода: $Me^0 - n\bar{e} = Me^{+n}$ анод      раствор	