МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Е.В. САЛЬНИКОВА, С.В. ТЕРЁХИНА, Л.Ф. БЛАЖКО,
Н.М. ГОГОЛЬ, М.А. РЫЛЬКОВА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2008

УДК 543.05 (075.8)
ББК 24.4 я73
С 16

Рецензент
кандидат технических наук, доцент Т.Ф. Тарасова,
кандидат химических наук, доцент Ж.П. Анисимова

С 16 **Окислительно-восстановительные реакции: методические указания/ Е.В. Сальникова, С.В. Терёхина, Л.Ф. Блажко, Н.М. Гоголь, М.А. Рылькова. -Оренбург: ГОУ ОГУ, 2008.– 52 с.**

В методических указаниях приведен теоретический материал, который сопровождается разбором решения типовых задач, предлагаются алгоритмы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Методические указания предназначены для преподавания дисциплин «Неорганическая химия» и «Аналитическая химия» студентам специальности 020201.65 – Химия, 280201.65 – Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.

ББК 24.4 я73

© Сальникова Е.В.,
Терёхина С.В.,
Блажко Л.Ф.,
Гоголь Н.М.,
Рылькова М.А., 2008
© ГОУ ОГУ, 2008

Содержание

Введение 4
1 Теоретические положения 6
1. 1 Основные понятия и определения 6
1.2 Окислительно-восстановительные реакции 9
1.2.1 Основные положения теории ОВР 10
1.2.2 Классификация окислительно-восстановительных реакций 11
1.2.3 Методы составления уравнений ОВР 12
1.2.4 Алгоритм составления уравнений ОВР по методу электронного баланса14
1.2.5 Алгоритм составления уравнений ОВР по методу полуреакций
(электронно-ионного баланса) 19
2 Окислительно-восстановительные эквиваленты 24
3 Окислительно-восстановительные потенциалы и возможность протекания
(определение направления) реакций окисления – восстановления 32
4 Лабораторная работа 44
5 Контрольные упражнения и задачи 48
Список использованных источников 51

Введение

Цель данного пособия - помочь студентам в самостоятельном изучении темы: "Окислительно-восстановительные процессы" и систематизировать знания по ней, а также научить применять полученные знания в практической деятельности. Поэтому теоретический материал в данном пособии сопровождается разбором решения типовых задач, выполнения упражнений и составлением уравнений окислительно-восстановительных реакций. Предлагаются алгоритмы составления уравнений реакций. После ознакомления с теоретическим материалом следует приступить к выполнению лабораторной работы. На контрольные вопросы студент должен дать письменные ответы, которые служат для оценки знаний, степени усвоения материала.

Исходный уровень знаний
(из школьного курса химии)

1меть определять и применять понятия: валентность, электроотрицательность, степень окисления.

2 Уметь вычислять степень окисления атомов элементов в соединениях.

3 Уметь составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса.

Целевые задачи
Знать:

1) сущность понятий валентности и степени окисления, различия между ними;

2) энергию сродства к электрону и энергию ионизации;

3) электронную теорию окислительно-восстановительных реакций;

4) классификацию окислительно-восстановительных реакций;

5) окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений в зависимости от положения в периодической системе элементов;

6) сопряженные пары окислитель - восстановитель, окисленную и восстановленную формы;

7) методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, в том числе и с участием органических веществ;

8) влияние pH среды на характер течения окислительно-восстановительных реакций;

9) эквивалент и молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя;

10) молярную концентрацию эквивалента;

11) гальванический элемент и его ЭДС;

12) стандартный электродный и окислительно-восстановительный потенциалы;

13) энергию Гиббса, окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций;

14) влияние температуры и концентрации раствора на величину окислительно-восстановительного потенциала, уравнение Нернста.

Уметь:

1) составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций (метод электронного баланса, метод полуреакций);

2) определять эквивалент и молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя;

3) рассчитывать молярную концентрацию эквивалента и готовить растворы с заданной молярной концентрацией эквивалента вещества.

1 Теоретические положения

1. 1 Основные понятия и определения

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) относятся к числу тех химических процессов, роль которых необычайно огромна. Дыхание животных и растений, получение металлов из руд и синтез важнейших химических продуктов, коррозия металлов и другие процессы происходят в результате течения окислительно-восстановительных реакций.

Чтобы осмыслить ОВР, нужно рассмотреть два важных понятия в химии "электроотрицательность" и "степень окисления".

Электроотрицательность (ЭО) - показывает способность связанного атома притягивать электроны, осуществляющие связь. Количественно ЭО характеризуется потенциалом ионизации (I) атома (или энергий ионизации ($E_{ион.}$) и его сродством к электрону ($E_{ср.}$).

Потенциал ионизации и энергия ионизации $E_{ион.}$ измеряются работой, которую необходимо затратить на полный отрыв электрона от атома или положительно заряженного иона. Обычно I выражается в электронвольтах (эВ), $E_{ион.}$ - в килоджоулях на моль (кДж/моль). Между I и $E_{ион.}$ существует зависимость: $E_{ион.} = I \cdot 98{,}8$ (кДж/моль).

ЭО элемента находится по формуле Р.Малликена как полусумма первого потенциала ионизации и сродства к электрону: $ЭО=(I_2 + E_{ср.})/2$.

ЭО имеет размерность энергии. Пользоваться её абсолютными значениями затруднительно, т.к. сродство к электрону известно не для всех элементов. Удобнее пользоваться относительной шкалой электроотрицательностей элементов (таблица 1). В качестве единицы ЭО выбрана электроотрицательность лития; с ней сравниваются ЭО других элементов, при этом получаются безразмерные простые и удобные для сопоставления величины.

Таблица 1 - Относительные значения электроотрицательностей элементов (без f - элементов)

H 2,1																	He -
Li 0,97	Be 1,47											B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	Ne -
Na 1,01	Mg 1,23											Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,5	Cl 2,83	Ar -
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,32	Cr 1,56	Mn 1,50	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,46	Br 2,74	Kr -
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,45	In 1,49	Sn 1,75	Sb 1,82	Te 2.01	I 2,21	Xe -
Cs 0,85	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,57	Po 1,76	At 1,90	Rn -
Fe 0,85	Ra 0,97	Ac 1,00	Ku														

Относительная ЭО (см. таблица 1) подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе - уменьшается. Её величина служит мерой неметалличности элементов. Чем больше относительная ЭО, тем сильнее элемент проявляет неметаллические свойства и тем сильнее его окислительные свойства, а чем меньше эта величина, тем сильнее элемент проявляет восстановительные свойства. Пользуясь таблицей 1, можно определить направление перехода электронов в различных реакциях. Так, в реакции

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

переход электронов осуществляется от атомов натрия к атомам водорода, так как относительная ЭО Na (1,01) меньше, чем H (2,1), т.е. водород выступает в роли окислителя, а натрий - в роли восстановителя.

Степень окисления (иногда её называют окислительным числом) – это условный заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов [1,2].

Можно определять и так [1]: степень окисления (СО) - это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в молекуле, были бы смещены к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были бы между ними поделены. Таким образом, понятие "степень окисления" основывается на формальном предположении, что все связи в химическом соединении чисто ионные, хотя это неверно даже для наиболее ионно построенных хлоридов щелочных металлов.

СО может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение. Принято обозначать её арабскими цифрами со знаками “+” и **“-“** перед цифрой и ставить над символом элемента сверху.

Пример - $Na^{+1}{}_2O^{-2}$, $Cl^0{}_2$, $K^{+1}Mn^{+7}O^{-2}{}_4$.

Для обозначения СО элемента, когда он не пишется в формуле соединений, можно пользоваться римскими цифрами в скобках после символа элемента [2].

Пример 1 - $NaCl^{+1}O$ или Cl(I), $Fe^{+3}Cl_3$ или Fe(III).

У большинства соединений, особенно с ковалентным типом связи, эффективные заряды атомов существенно отличаются от зарядов, обычно им приписываемых и вычисленных по правилам определения степени окисления.

Пример 2 - Эффективные заряды, δ: $Zn^{+0,5}Br^{-0,24}{}_2$, $H^{+0,2}Cl^{-0,2}$, $KMn^{+0,3}O_4$
приписываемые заряды, q: $Zn^{+2}Br^{-1}{}_2$, $H^{+1}Cl^{-1}$, $KMn^{+7}O_4$.

Таким образом, для большинства сложных соединений степень окисления является сугубо условной величиной. Понятие о СО формально, но тем не менее весьма полезно. Его удобно применять при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении ОВР.

Отрицательное значение степени окисления будет у тех атомов, которые

приняли электроны от других атомов (или в их сторону смещено связующее электронное облако).

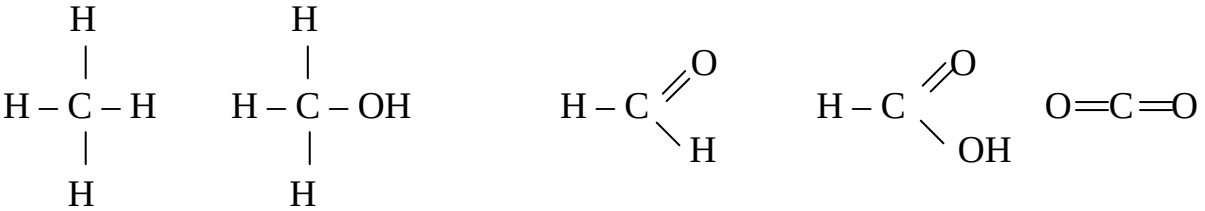
Положительное значение СО имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам (или связующее электронное облако оттянуто от них). Нулевое значение СО будет в молекулах простых веществ, например, H_2, N_2, O_2, Cl_2, т.к. в этом случае связующее электронное облако (электронные пары) в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомном состоянии, то СО также равна нулю.

СО может быть выражена и дробным числом.

Пример 3 - В пероксиде калия KO_2 степень окисления кислорода равна –½: $K^{+1}O^{-½}{}_2$; железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна $+^8/_3$: $Fe^{+8/3}{}_3O_4{}^{-2}$. СО и валентность не тождественны, СО элемента часто не совпадает с его валентностью.

Пример 4 –

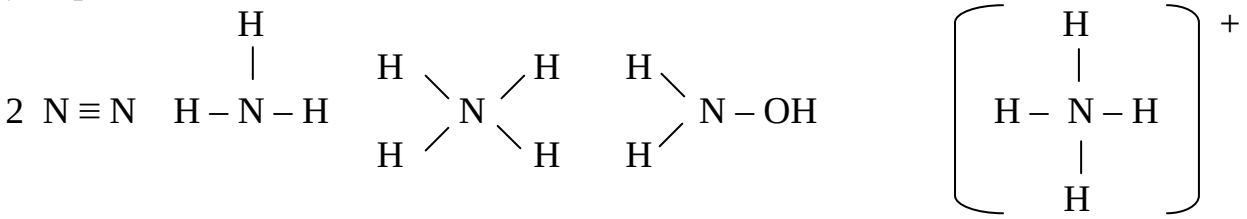
1



метан | метиловый спирт | формальдегид | муравьиная кислота | оксид углерода

валентность углерода	4	4	4	4	4
степень окисления углерода	-4	-2	0	+2	+4

2



азот | аммиак | гидразин | гидроксиламин | ион аммония

валентность азота	3	3	3	3	4
степень окисления азота	0	-3	-2	-1	-3

Следует подчеркнуть, что валентность, определяемая как число связей, которыми данный атом соединен с другими, не может быть ни отрицательной, ни положительной, т.е. не имеет знака. А степень окисления в отличие от

валентности характеризуется не только абсолютной величиной, но и знаком при этой величине.

При определении СО атомов различных элементов в соединениях можно руководствоваться следующими положениями:

1) СО атома любого элемента в свободном (несвязанном) состоянии равна нулю; так, атомы в молекулах H_2, N_2, O_2, Cl_2 имеют нулевую степень окисления;

2) СО любого простого одноатомного иона равна его заряду; например, Na^+ + 1, Ca^{2+} +2, Cl^- - 1;

3) СО водорода в любом неионном соединении равна + 1. Это правило применимо к подавляющему большинству соединений водорода, таких как H_2O, NH_3 или CH_4. Для гидридов металлов, например NaH, степень окисления водорода – 1;

4) СО кислорода равна - 2 во всех соединениях, где кислород не образует простой ковалентной связи О-О.

Пример 5 - H_2O^{-2} , $H_2SO_4^{-2}$, NO^{-2}, CO_2^{-2}, $CH_3O^{-2}H$, но в пероксиде H_2O_2 она равна - 1 (другое исключение OF_2, где СО для кислорода + 2).

5) В соединениях неметаллов, не включающих водород и кислород, неметалл с большей электроотрицательностью считается отрицательно заряженным. СО такого неметалла полагается равной заряду его наиболее распространенного отрицательного иона например, в CCl_4 СО хлора - 1, а углерода + 4. В CH_4 степень окисления водорода + 1, а углерода - 4. В $S^{+6}F_6^{-1}$, но в $C^{+4}S_2^{2-}$. В молекулах типа N_2S_4 с ковалентными связями (где соединяющиеся атомы имеют близкие или совпадающие ЭО) понятие степени окисления теряет смысл.

6) Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в формуле нейтрального соединения должна быть равна нулю.

Пример 6 - Какова степень окисления фосфора в ортофосфорной кислоте?

Решение. Сумма всех СО должна быть равной нулю, поэтому обозначив СО фосфора через X и умножив известные нам степени окисления водорода (+1) и кислорода (-2) на числа атомов в соединении, составим уравнение:

$$(+1) \cdot 3 + X + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ отсюда } X = +5$$

7) Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в комплексном ионе должна быть равна его общему заряду.

Пример 7 - В ионе $[NH_4]^+$ степень окисления азота должна быть - 3, т.к. (-3) + (+4) = +1. Какова степень окисления хрома в ионе $Cr_2O_7^{2-}$?

Решение. Обозначим исходную степень окисления хрома через X и составим уравнение $2X + (-2) \cdot 7 = -2$, отсюда $2X = +12$, $X = +6$.

1.2 Окислительно-восстановительные реакции

Все химические реакции можно разделить на два типа.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

I – ый тип реакций, в ходе которых степень окисления атомов, входящих в соединения, не меняется. Примеры 1 Реакции обмена $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$ 2 Некоторые реакции соединения $Ca^{+2}O^{-2} + H^{+1}{}_2O^{-2} = Ca^{+2}(O^{-2}H^{+1})_2$ 3 Некоторые реакции разложения $ZnCO_3 = ZnO + CO_2$	II – ой тип реакций, в ходе которых степень окисления у атомов или ионов изменяется. Такие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР). $3K^{+1}N^{+5}O^{-2}{}_3 + Cr_2{}^{+3}O_3{}^{-2} + 2K_2{}^{+1}C^{+4}O_3{}^{-2} =$ $2K_2{}^{+1}Cr^{+6}O_4{}^{-2} + 3K^{+1}N^{+3}O_2{}^{-2} + 2C^{+4}O_2{}^{-2}\uparrow$

1.2.1 Основные положения теории ОВР

В теории окислительно-восстановительных реакций можно выделить несколько основных положений [2]:

1) окислением называется процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, степени окисления при этом повышаются.

$Al - 3e = Al^{+3}$ $\quad$ $H_2 - 2e = 2H^+$;

$Fe^{+2} - e = Fe^{+3}$

2) восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, степень окисления при этом понижается.

$S + 2e = S^{-2}$; $\quad$ $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$; $\quad$ $Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$;

3) атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*. Во время реакции они восстанавливаются;

4) окислитель, восстанавливаясь, превращается в вещество, которое может играть роль восстановителя. Например,

$Cr^{+6} + 3e \rightarrow Cr^{+3}$ и $Cr^{+3} - 3e \rightarrow Cr^{+6}$

Чтобы подчеркнуть возможную обратимость этого процесса, продукт восстановления окислителя называется восстановленной формой, а продукт окисления восстановителя - его окисленной формой.

Окислитель со своей восстановленной формой составляет полупару окислительно-восстановительной системы, другой полупарой является восстановитель со своей окисленной формой. Любая ОВР - результат одновременного протекания процесса окисления и процесса восстановления. Оба эти процесса один без другого идти не могут и поэтому являются сопряженными.

В общем виде процесс окисления атома А в степени окисления Х и восстановления атома В в степени окисления У можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{восстановитель}}{A^{x}} - ne = \underset{\text{окисленная форма}}{A^{n+x}} \quad \text{(окисление)}$$

$$\underset{\text{окислитель}}{B^{y}} + ne = \underset{\text{восстановленная форма}}{B^{y-n}} \quad \text{(восстановление)}$$

5 В ОВР число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. В химических реакциях должно выполняться правило сохранения алгебраической суммы степеней окисления всех атомов. Поэтому окислительные и восстановительные процессы должны точно компенсировать друг друга.

1.2.2 Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все ОВР в зависимости от того, между какими атомами и каких веществ (одинаковых или различных) происходит переход электронов, можно разделить на 4 группы [2, 3].

1 Межмолекулярные реакции окисления-восстановления - в ходе них переход электронов происходит между частицами различных веществ, т.е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:

$$A^{x} \overset{ne}{+} B^{y} \rightarrow A^{x+n} + B^{y-n}$$

Пример 1 -

$$\underset{\text{восстановитель}}{5KN^{+3}O_2} + \underset{\text{окислитель}}{2KMn^{+7}O_4} + 3H_2SO_4 = 5KN^{+5}O_3 + 2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

2 Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления - переход электронов происходит между двумя атомами, входящими в состав одной и той же частицы (молекулы, комплексного иона) вещества, приводящий к разложению вещества на более простые. Это могут быть атомы как разных элементов, так и одного элемента, находящегося в различных степенях окисления.

Пример 2 -

$$N^{-3}H_4\overset{4e}{}N^{+5}O_3 = N_2^{+1}O + 2H_2O$$ (окислитель и восстановитель - атомы одного и того же элемента)

$$(N^{-3}H_4)_2Cr_2^{+6}O_7 = N_2^{0} + Cr_2^{+3}O_3 + 4H_2O$$ (окислитель и восстановитель - атомы различных элементов)

3 Реакции диспропорционирования (или дисмутации, или самоокисления-самовосстановления).

Это реакции, в ходе которых переход электронов происходит между одинаковыми частицами одного вещества:

$$A^{x} \overset{ne}{} + A^{x} = A^{x+n} + A^{x-n}$$

В результате диспропорционирования степень окисления одной части атомов понижается за счет другой части таких же атомов, степень окисления которых становится больше. Следовательно, реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления.

Пример 3 -

$$3K_2Mn^{+6}O_4 + 2H_2O = 2KMn^{+7}O_4 + Mn^{+4}O_2 + 4KOH$$

$$2Mn^{+6} - 2e = 2Mn^{+7}$$ (окисление)

$$Mn^{+6} + 2e = Mn^{+4}$$ (восстановление)

В этой реакции манганат калия выступает и как восстановитель, и как окислитель.

4 Реакции компропорционирования - окислителем и восстановителем являются производные одного и того же элемента, но в разных степенях окисления атомов. Окислитель и восстановитель в ходе таких реакций превращаются в одно и то же вещество. Такие процессы обратны реакциям диспропорционирования.

Пример 4 -

$$5KI^{-1} + KI^{+5}O_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2^{0} + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

восстановитель окислитель

$$2Na_2S^{-2} + Na_2S^{+4}O_3 + 3H_2SO_4 = 3S^0 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

восстановитель окислитель

1.2.3 Методы составления уравнений ОВР

Для составления уравнений ОВР используют метод полуреакций (или ионно-электронного баланса) и метод электронного баланса [3].

Метод электронного баланса. Его применяют для реакций между газообразными, твердыми или жидкими (расплавленными) веществами, протекающих без электролитической диссоциации. Здесь используется формальное понятие "степень окисления". Метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах и уравнивании в левой и правой частях уравнения сумм степеней окисления атомов тех элементов, которые их меняют, с помощью прибавления или вычитания необходимого числа электронов. Уравнение ОВР выражается в молекулярной форме.

Пример 1 - Составить уравнение реакции перманганата калия с соляной кислотой.

$$KMnO_4 + HCl_{\text{конц.}} \rightarrow Cl_2 + KCl + MnCl_2 + H_2O$$

Прежде всего необходимо в соответствии с приведенными выше правилами определить степень окисления каждого атома:

$$K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2} + H^{+1}Cl^{-1} \rightarrow Cl_2^0 + K^{+1}Cl^{-1} + Mn^{+2}Cl_2^{-1} + H_2^{+1}O^{-2}$$

В ходе взаимодействия только атомы марганца и хлора изменяют степень окисления: у марганца СО уменьшается (Mn^{+7}- окислитель), а у хлора увеличивается (Cl^{-1} - восстановитель). Затем составляют схемы, отражающие процесс передачи электронов для окислителя и восстановителя:

$$\begin{array}{l|l} Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2} & 2 \\ 2Cl^{-1} - 2e = Cl_2^0 & 5 \end{array}$$

Поскольку число отданных и принятых электронов должно быть равно, вводят дополнительные множители, устанавливающие электронный баланс. Эти множители подбираются по правилу нахождения наименьшего общего кратного и представляют собой стехиометрические коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$$2KMnO_4 + 10HCl \rightarrow 5Cl_2 + KCl + 2MnCl_2 + H_2O$$

Далее уравнивают число атомов, не участвующих в окислении-восстановлении в следующем порядке:

1) число атомов металлов (катионов), не изменивших степени окисления (в данном примере ионы калия);

2) ионы кислотных остатков (анионы), не изменившие степени окисления (ионы Cl^- , которые использованы для связывания Mn^{+2} и K^+)

$$2KMnO_4 + \underset{\text{на окисление}}{10HCl} + \underset{\text{на связывание}}{6HCl} \rightarrow 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + H_2O;$$

3) число ионов водорода:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O;$$

4) проверка правильности расстановки коэффициентов осуществляется подсчетом общего числа атомов кислорода слева и справа.

1.2.4 Алгоритм составления уравнений ОВР по методу электронного баланса

Уравнения окислительно-восстановительных реакций по методу электронного баланса составляются согласно следующему алгоритму:

1) молекулярная схема ОВР;
2) степени окисления;
3) электронный баланс для окислителя;
4) электронный баланс для восстановителя;
5) коэффициенты в общем молекулярном уравнении перед окислителем и его восстановленной формой и перед восстановителем и его окисленной формой находят как множители, уравнивающие электронный баланс окислителя и восстановителя;
6) катионы, не изменяющие степени окисления;
7) анионы, не изменяющие степени окисления;
8) атомы водорода;
9) атомы кислорода.

Метод полуреакций (или электронно-ионного баланса)

Преимущество метода состоит в том, что нет необходимости пользоваться формальным представлением о степени окисления, а учитывается конкретная форма ионов, участвующих во взаимодействии. Метод позволяет учесть влияние реакции среды на характер окислительно-восстановительного процесса, составить сокращенное ионное уравнение его. Ионное уравнение ОВР указывает на возможные пути её осуществления с участием других химических веществ, и поэтому оно предпочтительнее перед молекулярным

уравнением. Кроме того, ионная форма уравнения является первичной, исходной, так как при осуществлении в растворе той или иной химической реакции образовавшиеся продукты идентифицируются в виде ионов, что позволяет затем перейти к молекулярной форме уравнения.

Недостаток метода полуреакций: применим для подбора коэффициентов ОВР, протекающих только в растворах. В этом отношении метод электронного баланса более универсален, он позволяет на формальной основе подбирать коэффициенты для ОВР, протекающих в любой гомогенной или гетерогенной системе.

По методу полуреакций уравнения ОВР составляют в шесть этапов.

Пример 2 - Составить уравнение реакции хлорида железа (III) с иодидом калия.

1 Записывают молекулярную схему процесса

$$FeCl_3 + KI \rightarrow FeCl_2 + I_2 + KCl.$$

2 Составляют ионную схему процесса, руководствуясь общими правилами составления ионных уравнений, т.е. записывают сильные электролиты в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты и осадки - в виде молекул. Неизменяющиеся в результате реакции ионы в ионную схему не включаются.

$$Fe^{3+} + 3Cl^- + K^+ + I^- \rightarrow Fe^{2+} + 2Cl^- + I_2 + K^+ + Cl^-$$

Ионы калия и хлора фактически не участвуют в реакции, поэтому ионная схема процесса:

$$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + I_2,$$

3 Составляют электронно-ионное уравнение (полуреакцию) процесса восстановления

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}.$$

4 Составляют электронно-ионное уравнение (полуреакцию) процесса окисления

$$2I^- - 2e = I_2$$

Обе полуреакции должны быть сбалансированы по числу атомов каждого сорта и должен соблюдаться закон сохранения зарядов.

5 Коэффициенты в общем ионном уравнении находят суммированием всех электронно-ионных уравнений (полуреакций) так, чтобы число электронов, присоединяемых окислителем, равнялось числу электронов,

отдаваемых восстановителем. Для этого полуреакции умножают на соответствующие наименьшие множители (в данном примере на 2 и 1).

$$\begin{array}{r|l} Fe^{3+} + e = Fe^{2+} & 2 \\ 2I^{-} - 2e = I_2 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$2\,Fe^{3+} + 2I^{-} = 2\,Fe^{2+} + I_2$$

$$+6+(-2)=+4 \qquad +4+0=+4$$

Общий заряд частиц в левой и правой частях ионного уравнения должен быть одинаковым.

6 Молекулярное уравнение процесса получают добавлением к ионам, входящим в ионное уравнение, необходимого числа противоионов, нейтрализующих их заряд в растворе, но не участвующих в реакции

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H^+- ионов), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток ионов OH^-).

ОВР, результат которых зависит от характера раствора, описываются более сложными уравнениями. В этих случаях в молекулярной и ионной схемах процесса указывают частицу, определяющую характер раствора: H^+, OH^- или H_2O. При составлении полуреакций процессов окисления и восстановления необходимо применять следующие формальные правила:

1) на один атом кислорода, теряемый частицей (молекулой, ионом) окислителя, в кислой среде затрачивается два иона H^+ и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной среде затрачивается одна молекула H_2O и образуется два иона OH^-;

2) на один атом кислорода, присоединяющийся к частице восстановителя, затрачивается в кислой и нейтральной среде одна молекула H_2O и освобождается два иона H^+ ; в щелочной среде - два иона OH^- и освобождается одна молекула H_2O.

ОВР в кислой среде

1 $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$

молекулярная схема процесса

2 $Fe^{2+} + ClO_3^{-} + 2H^{+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Cl^{-} + H_2O$

ионная схема процесса

3 Составляем полуреакцию для процесса восстановления

$$ClO_3^- \rightarrow Cl^- \quad ,$$

исходное вещество содержит больше кислорода, чем продукт реакции. Тогда освобождающийся кислород в форме O^{2-} связывается в кислых растворах ионами H^+ и выделяется вода ($O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$)

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6\tilde{e} = Cl^- + 3\,H_2O$$

полуреакция сбалансирована и по заряду, и по числу атомов.
4 Составляем полуреакцию для процесса окисления:

$$Fe^{2+} - 1\,\tilde{e} = Fe^{3+}$$

5 Пишем обе полуреакции друг под другом и определяем коэффициенты для окислителя и восстановителя:

$$\begin{array}{c|c} ClO_3^- + 6H^+ + 6\tilde{e} = Cl^- + 3\,H_2O & 1 \\ Fe^{2+} - \tilde{e} = Fe^{3+} & 6 \\ \hline \end{array}$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6\,Fe^{2+} = Cl^- + 3\,H_2O + 6\,Fe^{3+}$$

сложив обе полуреакции (с учетом найденных коэффициентов), получим сокращенное ионное уравнение данной реакции.
6 Составляем молекулярное уравнение:

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

ОВР в нейтральном растворе

1 $KMnO_4 + NO_2 + H_2O \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + HNO_3$.

2 $\underline{K^+} + MnO_4^- + NO_2 + H_2O \rightarrow \underline{K^+} + NO_3^- + MnO_2 + H^+ + NO_3^-$.

$MnO_4^- + NO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + MnO_2 + H^+$.

3 $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

Избыток кислорода в исходном веществе связывается молекулами воды, при этом выделяются ионы OH^- по схеме: $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\tilde{e} = MnO_2 + 4OH^-.$$

4 $NO_2 \rightarrow NO_3^-$

Избыток кислорода в продукте реакции, в нейтральном растворе он поступает из молекул воды, и при этом освобождаются ионы водорода, что записывается следующей полуреакцией:

5 $NO_2 + H_2O - 1\tilde{e} = NO_3^- + 2H^+$.

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 2H_2O + 3\tilde{e} = MnO_2 + 4OH^- & 1 \\ \quad NO_2 + H_2O - 1\tilde{e} = NO_3^- + 2H^+ & 3 \\ \hline \end{array}$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3NO_2 + 3H_2O = MnO_2 + \underbrace{4OH^- + 6H^+}_{4H_2O + 2H^+} + 3NO_3^-$$

$$MnO_4^- + \underline{5H_2O} + 3NO_2 = MnO_2 + \underline{4H_2O} + 2H^+ + 3NO_3^-$$

После приведения подобных членов получим:

6 $MnO_4^- + H_2O + 3NO_2 = MnO_2 + 2H^+ + 3NO_3^-$

$KMnO_4 + H_2O + 3NO_2 = MnO_2 + 2HNO_3 + KNO_3$

ОВР в щелочном растворе

1 $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + KCl + H_2O$

2 $Cr^{3+} + \underline{3Cl^-} + Br_2 + \underline{K^+} + OH^- \rightarrow \underline{2K^+} + CrO_4^{2-} + \underline{K^+} + Br^- + \underline{K^+} + \underline{Cl^-} + H_2O$
(подчеркнуты ионы, фактически не участвующие в реакции)

$Cr^{3+} + Br_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + H_2O$
ионная схема процесса

3 $Br_2 + 2\tilde{e} = 2Br^-$

4 $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$

Исходное вещество содержит меньше кислорода, чем продукт реакции, поэтому в щелочной среде недостаток кислорода восполняется за счет гидроксид-ионов по схеме:

$$2OH^- = O^{2-} + H_2O$$

Тогда сбалансированная полуреакция записывается в следующем виде:

$$Cr^{3+} + 8OH^- - 3\tilde{e} = CrO_4^{2-} + 4H_2O.$$

5

$Br_2 + 2\tilde{e} = 2Br^-$	3
$Cr^{3+} + 8OH^- - 3\tilde{e} = CrO_4^{2-} + 4H_2O$	2

6 $3Br_2 + 2CrCl_3 + 16KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 6KCl + 8H_2O$

Участие ионов H^+ и OH^- в ОВР можно обобщить таблицей 2.

Таблица 2 - Влияние среды на характер течения ОВР, ионная форма уравнений которых имеет вид А + В = С + Д

В ионах А и В исходных соединений суммарно содержится	Среда	Сведение баланса кислорода и водорода за счёт реакций
1 Избыток атомов кислорода по отношению к (С+Д) (в реакциях освобождаются ионы O^{2-}, которые затем потребляются, образуя H_2O или ионы OH^-).	Кислая pH<7	$O^{2-} + 2H^+ = H_2O$
	Щелочная pH >7 и нейтральная pH=7	$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$ $O^{2-} + H_2O = 2OH^-$
2 Недостаток атомов кислорода по отношению к (С+Д) (в реакциях потребляются ионы O^{2-}, продуцируемые из H_2O или ионов OH^-).	Кислая pH<7 и нейтральная pH=7	$H_2O = O^{2-} + 2H^+$ $H_2O = O^{2-} + 2H^+$
	Щелочная pH >7	$2OH^- = O^{2-} + H_2O$

1.2.5 Алгоритм составления уравнений ОВР по методу полуреакций (электронно-ионного баланса)

Уравнения окислительно-восстановительных реакций по методу полуреакций (электронно-ионного баланса) составляются согласно следующему алгоритму [3, 4]:

1) молекулярная схема процесса;
2) ионная схема процесса;
3) сбалансированная полуреакция процесса восстановления;
4) сбалансированная полуреакция процесса окисления;
5) коэффициенты - дополнительные множители, которые подбираются по правилу наименьшего общего кратного;

6) сложение уравнений двух полуреакций с учетом коэффициентов и приведение подобных членов в левой и правой частях полученного суммарного ионного уравнения;

7) молекулярное уравнение процесса.

ОВР с участием органических веществ

Многие органические вещества находят применение в окислительно-восстановительных процессах в качестве восстановителей. Подбор коэффициентов в уравнениях этих реакций можно проводить тремя методами.

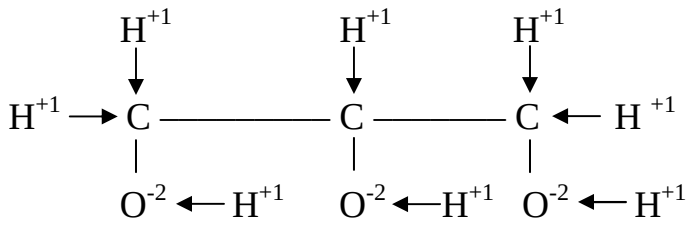
I-й способ - метод электронного баланса. Здесь нужно знать структурные формулы органических веществ, и, используя значения электроотрицательности, уметь вычислять степени окисления атомов различных элементов, учитывая, что электронные пары оттягиваются к атому более электроотрицательного элемента.

Из таблицы 1 $ЭО_{углерода} = 2,5$; $ЭО_{водорода} = 2,1$; $ЭО_{кислорода} = 3,5$; $ЭО_{азота} = 3,07$, т.е. $ЭО_{кислорода} > ЭО_{азота} > ЭО_{углерода} > ЭО_{водорода}$.

Отсюда следует, что химическая связь между атомами углерода неполярная; в полярной связи между атомами углерода и атомами кислорода атом углерода поляризован положительно и в одинарной связи условно приобретает один положительный заряд $C^{+1} \rightarrow O$, в двойной - два положительных заряда $C^{+2} \rightarrow O$; в полярной связи между атомами углерода и водорода атом углерода поляризован отрицательно и приобретает один отрицательный заряд $C^{-1} \leftarrow H$. Степень окисления атома углерода в соединении вычисляется как алгебраическая сумма условно приобретённых положительных и отрицательных зарядов.

Пример 3 - Вычислить степень окисления атомов углерода в пропиленгликоле $C_3H_5(OH)_3$.

Решение: Напишем структурную формулу и стрелками укажем смещение электронных пар, учитывая электроотрицательности углерода, водорода и кислорода



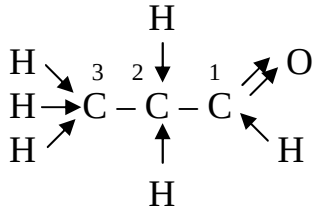
Теперь при подсчете степени окисления атомов углерода нужно учесть, что

- связь с атомом водорода вносит вклад в степень окисления, равный -1;
- одна связь с атомом кислорода +1 (две связи +2);
- одна связь с атомом углерода 0.

Получим, что у двух атомов углерода степень окисления равна - 1, а у третьего нулю.

Пример 4 - Вычислить степени окисления атомов углерода в молекуле пропионового альдегида C_2H_5CHO.

Решение: Напишем структурную формулу



Первый атом углерода имеет две связи с кислородом, одну с водородом и одну с углеродом. Его степень окисления равна: +2 -1 +0 = +1. Второй атом углерода: две связи с атомами водорода, две - с атомами углерода. Значит, степень окисления углерода равна: -2 +0 = - 2. Третий атом углерода имеет 3 связи с атомами водорода и одну с углеродом. Его степень окисления равна: -3 + 0 = - 3. А теперь составим уравнение ОВР между $KMnO_4$ и $C_3H_5(OH)_3$ в сернокислой среде с помощью метода электронного баланса.

Решение:

$$KMn^{+7}O_4 + C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Mn^{+2}SO_4 + C^{+4}O_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$

степени окисления каждого атома углерода уже были определены выше.

$Mn^{+7} + 5\tilde{e} = Mn^{+2}$	14 электронный баланс для окислителя
$14\tilde{e}$ $\begin{cases} C^{0} - 4\tilde{e} = C^{+4} \\ C^{-1} - 5\tilde{e} = C^{+4} \\ C^{-1} - 5\tilde{e} = C^{+4} \end{cases}$	5 электронный баланс для восстановителя

$$14KMnO_4 + 5C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow 14MnSO_4 + 15CO_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$

Затем уравниваем число ионов калия:

$$14KMnO_4 + 5C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow 14MnSO_4 + 15CO_2\uparrow + 7K_2SO_4 + H_2O$$

и уравниваем число кислотных остатков и ионов водорода

$$14KMnO_4 + 5C_3H_5(OH)_3 + 21H_2SO_4 = 14MnSO_4 + 15CO_2\uparrow + 7K_2SO_4 + 41H_2O$$

II -й способ метод полуреакций – удобнее и проще для ОВР с участием

органических веществ, протекающих в водном растворе. В этом случае не нужно знать структурные формулы, не надо использовать формальное понятие "степень окисления".

Пример 5 - Составить уравнение ОВР между $KMnO_4$, $C_3H_5(OH)_3$ в сернокислой среде методом полуреакций.

Решение: пишем молекулярную схему процесса

1 $KMnO_4 + C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$

2 Ионную схему процесса:

$\underline{K^+} + MnO_4^- + C_3H_5(OH)_3 + 2H^+ + \underline{SO_4^{2-}} \rightarrow Mn^{2+} + \underline{SO_4^{2-}} + CO_2\uparrow + \underline{2K^+} + \underline{SO_4^{2-}} + H_2O$

(подчеркнуты ионы, фактически не участвующие в реакции)

$$MnO_4^- + C_3H_5(OH)_3 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

3 Сбалансированная полуреакция для процесса восстановления:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\tilde{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

4 Сбалансированная полуреакция для процесса окисления:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O - 14\tilde{e} = 3CO_2\uparrow + 14H^+$$

5 Суммируем обе полуреакции, находим коэффициенты в общем ионном уравнении:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\tilde{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$	14
$C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O - 14\tilde{e} = 3CO_2\uparrow + 14H^+$	5

$14MnO_4^- + 5C_3H_5(OH)_3 + \underline{112H^+} + \underline{15H_2O} = 14Mn^{2+} + 15CO_2\uparrow + \underline{56H_2O} + \underline{70H^+}$

приведём подобные члены в общем уравнении:

$$14MnO_4^- + 5C_3H_5(OH)_3 + 42H^+ = 14Mn^{2+} + 15CO_2\uparrow + 41H_2O$$

6 Добавим к ионам, входящим в общее ионное уравнение, необходимое число противоионов, получим молекулярное уравнение:

$$14KMnO_4 + 5C_3H_5(OH)_3 + 21H_2SO_4 = 14MnSO_4 + 15CO_2\uparrow + 7K_2SO_4 + 41H_2O$$

Таким образом, можно составить уравнение ОВР без использования степени окисления.

III-й способ составления уравнений ОВР с участием органических веществ

В этом методе тоже не нужно использовать степень окисления. Сначала определяют число атомов кислорода или водорода, необходимое для превращения исходной молекулы в продукты реакции. Следует помнить, что

- присоединение каждого атома кислорода связано с отдачей от окисляющегося вещества двух электронов, и этот процесс в уравнении электронного баланса обозначается знаком минус (потерей электронов) для окисляющегося вещества;
- присоединение водорода - восстановительный процесс, восстанавливающееся вещество при этом электроны присоединяет, процесс в уравнении электронного баланса обозначается знаком плюс.

Пример 6 - Подобрать коэффициенты для реакции

$$KMnO_4 + C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$

Решение:

$$C_3H_5(OH)_3 \rightarrow 3\,CO_2$$

----------	----------
в исходном веществе три атома кислорода и 8 атомов водорода	в продукте реакции 6 атомов кислорода, на 3 больше, чем в исходном веществе

Значит, присоединение трех атомов кислорода равносильно отдаче окисляющимся веществом 6 электронов. Кроме того, из молекулы исходного вещества уходит 8 атомов водорода, и для связывания их в молекулы воды нужно затратить 4 атома кислорода, что равносильно отдаче молекулой исходного вещества еще 8 электронов. Тогда уравнения электронного баланса следует записать таким образом:

$C_3H_5(OH)_3 \xrightarrow{+3O \text{ и } -8H \text{ (или, что то же, } +4O)} 3CO_2\uparrow$ - 6ẽ -8ẽ всего происходит отдача 14 электронов $Mn^{+7} + 5ẽ = Mn^{2+}$	5 14

Коэффициенты перед окислителем и восстановителем будут 14 и 5.

$$14KMnO_4+5C_3H_5(OH)_3 +21H_2SO_4 = 14MnSO_4 + 15CO_2\uparrow + 7K_2SO_4 + 41H_2O$$

Рассмотрим ещё одно уравнение ОВР, в которой имеет место одновременное присоединение кислорода и водорода.

Пример 7 - Подобрать коэффициенты для реакции, протекающей по схеме

$$C_2H_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow C_2H_4(OH)_2 + MnO_2 + KOH$$

Решение:

Сопоставим состав исходного органического вещества (этилена) и продукта реакции (этиленгликоля)

$$H_2C = CH_2 \rightarrow \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ HO \quad\; OH \end{array}$$

4 атома водорода 2 атома кислорода и 6 атомов водорода

К исходной молекуле этилена произошло присоединение двух атомов кислорода, что равносильно отдаче 4 электронов, и присоединение 2 атомов водорода, что равносильно присоединению 2 электронов. С учетом этого уравнения электронного баланса запишем так:

$$H_2C = CH_2 \; \underline{+2O \text{ и } + 2H} \; \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ HO \quad\; OH \end{array} \qquad 3$$

$$-4\tilde{e} \qquad +2\tilde{e}$$

(-4 + 2) = -2 всего 2 электрона отдаёт исходная молекула

$$Mn^{+7} + 3\tilde{e} = Mn^{+4} \qquad 2$$

Коэффициенты перед окислителем и восстановителем 2 и 3, уравнение будет иметь вид:

$$3H_2C = CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ HO \quad\; OH \end{array} + 2MnO_2 + 2KOH$$

2 Окислительно-восстановительные эквиваленты

Следует различать: 1) эквивалент элемента в веществе; 2) эквивалент соединения; 3) эквивалент вещества в реакции ионного обмена, протекающей без изменения степеней окисления элементов, образующих вещество; 4) эквивалент вещества в реакции, в ходе которой изменяется степень окисления элементов, образующих вещество (окислительно-восстановительный эквивалент).

За единицу эквивалента принят 1 моль атомарного водорода. *Химическим эквивалентом элемента* называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество вещества атомов

водорода в химических реакциях.

Однако не все элементы взаимодействуют с водородом. Большинство из них реагирует с кислородом, поэтому эквивалент элемента приходится рассчитывать и по отношению к кислороду. Эквивалент элемента по отношению к кислороду определяется таким его количеством, которое замещается или соединяется с 0,5 моль атомарного кислорода (т.е. с 8 г кислорода) [5, 6].

Пример 1 - Вычислить эквивалент углерода в соединениях CH_4, CO, CO_2.

Решение:

1) CH_4

1 моль атомарного углерода — 4 моль атомарного водорода

1 моль C соединяется с 4 моль H
X моль ---------- 1 моль H
X = ¼ моль, значит эквивалент углерода ¼ моль

2) CO → 1 моль C + 1 моль O
1 моль углерода соединяется с 1 моль атомарного кислорода
X моль — 0,5 моль кислорода
X = 0, 5 моль или 1/2 моль

3) CO_2 → 1 моль C + 2 моль O
1 моль углерода соединяется с 2 моль кислорода
X моль — 0,5 моль кислорода
X = 0,5/2 = 0,25 моль или 1/4 моль

Число, показывающее, какая часть моля элемента или вещества эквивалентна 1 моль атомарного водорода или 0,5 моль атомарного кислорода, называется *фактором эквивалентности*. Это - безразмерная величина, обозначаемая $f_{экв.}$. Для любого элемента X в его соединении фактор эквивалентности можно посчитать по формуле:

$$f_{экв.}(X) = 1: /CO/,$$

где /CO/ - абсолютное значение степени окисления элемента в соединении.

Пример 2

Таблица 3

Соединения серы	H_2S	SO_2	SO_3
степень окисления серы	-2	+4	+6
фактор эквивалентности	1:2	1:4	1:6

Молярная масса эквивалента элемента равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу элемента:

$$M\ (f_{экв.}\ (X)X) = M(X) \cdot f_{экв.}\ (X),$$

но $f_{экв.}$ (X) =1//CO/, тогда M ($f_{экв.}$ (X)X) = M(X)//CO/

Например, для серы в соединении $S^{+4}O_2$:

$$M\ (f_{экв.}\ (S)S) = 32/4 = 8\ г/моль$$

Для фосфора в соединении PH_3:

$$M\ (f_{экв.}\ (P)P) = 31\ г/моль/3 = 10{,}3\ г/моль$$

Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.
Для кислот фактор эквивалентности находят по формуле:

$$f_{экв.}\ (кислоты) = 1/\ основность\ кислоты$$

Пример 3
Таблица 4

	HCl	H_2SO_4	$H_4P_2O_7$
фактор эквивалентности	1/1	½	¼
молярная масса (M)	36,5 г/моль	98 г/моль	178 г/моль

M ($f_{экв.}$(HCl)HCl) = 36,5 г/моль · 1/1 = 36,5 г/моль
M ($f_{экв.}$(H_2SO_4) H_2SO_4) = 98 г/моль · ½ = 98/2 = 49 г/моль
M ($f_{экв.}$($H_4P_2O_7$) $H_4P_2O_7$) = 178 г/моль · ¼ = 178/4 = 44,5 г/моль

Для оснований:

$$f_{экв.} = 1/\ кислотность\ основания$$

Таблица 5

	KOH	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$
кислотность	1	2	3
фактор эквивалентности	1/1	1/2	1/3
молярная масса (M)	56 г/моль	74 г/моль	78 г/моль

M ($f_{экв.}$(KOH)KOH) = 56 г/моль·1/1 = 56 г/моль
M($f_{экв.}$ ($Ca(OH)_2$)$Ca(OH)_2$) = 74 г/моль · ½ = 37 г/моль
M($f_{экв.}$ ($Al(OH)_3$) $Al(OH)_3$) = 78 г/моль · 1/3 = 26 г/моль

Для солей:

$$f_{экв.} = 1/ \text{ число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}$$

Пример 4 - $Cr_2^{+3}(SO_4)_3$

$$f_{экв.} = 1/2 \cdot 3 = 1/6; \quad M\,(Cr_2(SO_4)_3) = 392 \text{ г/моль}$$

$$M\,(f_{экв.}(Cr_2(SO_4)_3)\,Cr_2(SO_4)_3) = 392 \text{ г/моль} \cdot 1/6 = 65{,}3 \text{ г/моль}$$

Нужно отличать молярную массу эквивалента вещества от молярной массы эквивалента вещества, участвующего в реакции ионного обмена. Она определяется числом n_i и зарядом z_i ионов, которыми это вещество обменивается со своим партнером. Следовательно, в обменном процессе фактор эквивалентности равен:

$$f_{экв.} = 1/(n_i \cdot /Z_i/)$$

Молярные массы эквивалентов кислот и оснований, участвующих в обменных реакциях, во столько раз меньше их молярных масс, сколько ионов H^+ или OH^- теряют их молекулы. Поэтому многоосновные кислоты H_nA и многокислотные основания $M(OH)_n$ имеют по n факторов эквивалентности: от 1 до 1/n.

Пример 5 - Если молярные массы эквивалентов соляной кислоты HCl и гидроксида натрия NaOH равны их молярным массам, так как $f_{экв.} = 1$, то у серной кислоты H_2SO_4 и гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ факторы эквивалентности равны 1 и 1/2, а у фосфорной кислоты и гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ 1, 1/2, 1/3.

Для солей фактор эквивалентности может быть найден по числу замещенных катионов или анионов.

Пример 6 - Вычислить молярную массу эквивалента соли $Al_2(SO_4)_3$, участвующей в реакции:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 3BaSO_4 + 2\,AlCl_3$$

Решение: Из уравнения реакции видно, что от каждой молекулы $Al_2(SO_4)_3$ участвуют два иона алюминия с зарядом +3. Фактор эквивалентности $Al_2(SO_4)_3$:

$$n = 2, \ /z/ = 3$$

$$f_{экв.} = 1/(n \cdot /Z/)$$

$$f_{экв.} = 1/(2 \cdot 3)$$

$$M\,(1/6\,(Al_2(SO_4)_3)\,Al_2(SO_4)_3) = 342 \text{ г/моль} \cdot 1/6 = 57 \text{ г/моль}$$

Пример 7 - Вычислить молярную массу эквивалента $KAl(SO_4)_2$ при взаимодействии с KOH.

Решение: Реакция протекает по уравнению:

$$KAl(SO_4)_2 + 3KOH = Al(OH)_3 + 2\ K_2SO_4$$

от каждой молекулы $KAl(SO_4)_2$ в реакции участвует только один ион алюминия Al^{3+}, заряд которого +3.

Тогда $f_{экв.} = 1/(1 \cdot 3)$ и

$$M\ (f_{экв.}(\ KAl(SO_4)_2\ KAl(SO_4)_2) = M(KAl(SO_4)_2)/3$$

$$M\ (KAl(SO_4)_2) = 258\ г/моль$$

$$M\ (f_{экв.}(KAl(SO_4)_2\ KAl(SO_4)_2) = 258\ г/моль\ /3 = 86 г/моль$$

При составлении уравнений ОВР должен соблюдаться закон сохранения заряда и закон сохранения числа атомов, т.е. число электронов, поставляемых восстановителем, должно быть точно равно числу электронов, присоединяемых окислителем. В расчетах ОВР пользуются окислительно-восстановительным эквивалентом (отличай от химического!).

Баланс веществ, участвующих в ОВР, определяется числом электронов теряемых частицей восстановителя и присоединяемых частицей окислителя. При этом степени окисления элементов изменяются в соответствии с числом потерянных (или присоединенных) атомом электронов. Поэтому молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя зависят от изменения в результате реакции степеней окисления элементов, входящих в эти вещества, что учитывается фактором эквивалентности. Фактор эквивалентности вещества X, участвующего в ОВР, меньше единицы во столько раз, сколько электронов ($n_{\tilde{e}}$) теряет или присоединяет одна частица вещества:

$$f_{экв.}\ (X) = 1/\ n_{\tilde{e}}$$

Тогда молярная масса эквивалента вещества X равна:

$$M\ (f_{экв.}(\ X)X) = M(X) \cdot f_{экв.} = M(X)/\ n_{\tilde{e}}$$

Чтобы определить молярную массу эквивалента окислителя, надо молярную массу его разделить на число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя. Для определения молярной массы эквивалента восстановителя надо молярную массу его разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

Окислитель и восстановитель всегда реагирует между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов или кратных им величин.

Пример 8 - $KMnO_4$ восстанавливается в кислой среде в соединения, содержащие ион Mn^{2+}, в нейтральной - в MnO_4^-, а в щелочной - в соединение с манганат-ионом MnO_4^{2-}. Вычислить молярную массу эквивалента (и эквивалентную массу) $KMnO_4$ в каждом отдельном случае [7].

Решение: Составим полуреакции для процесса восстановления $KMnO_4$ в каждом отдельном случае в зависимости от среды.

1 Кислая среда

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\tilde{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

отсюда видно, что каждый ион MnO_4^- (или соответственно молекула $KMnO_4$) присоединяет пять электронов. Значит фактор эквивалентности равен 1/5.

Молярная масса эквивалента $KMnO_4$:

$$M\,(f_{экв.}(KMnO_4)KMnO_4) = M(KMnO_4)/5; \quad M(KMnO_4) = 158 \text{ г/моль}$$
$$M\,(f_{экв.}(KMnO_4)KMnO_4) = 158 \text{ г/моль}/5 = 31{,}6 \text{ г/моль}$$

Эквивалентная масса численно равна молярной массе эквивалента и выражается в граммах. В этом случае эквивалентная масса $KMnO_4$ равна 31,6г.

2 Нейтральная среда

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\tilde{e} = MnO_2 + 4OH^-$$

Ион MnO_4^- (и молекула $KMnO_4$) присоединяет три электрона. Фактор эквивалентности $KMnO_4$ равен 1/3.

$$M\,(f_{экв.}(KMnO_4)KMnO_4) = 158 \text{ г/моль}/3 = 52{,}7 \text{ г/моль}$$

3 Щелочная среда

$$MnO_4^- + \tilde{e} = MnO_4^{2-}$$

Молекула $KMnO_4$ присоединяет один электрон, значит фактор эквивалентности равен 1.

$$M\,(f_{экв.}(KMnO_4)KMnO_4) = 158 \text{ г/моль}/1 = 158 \text{ г/моль}$$

Таким образом, окислительно-восстановительный эквивалент может иметь переменные значения, в общем случае он определяется ОВР, в которой участвует вещество.

Пример 9 - Вычислить эквивалент и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя на основании реакции

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + O_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Решение: Составим полуреакции для окислителя и восстановителя

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\tilde{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	2	1
$H_2O_2 - 2\tilde{e} = O_2 + 2H^+$	6	3

Каждая молекула окислителя $K_2Cr_2O_7$ присоединяет шесть электронов (т.е. столько, сколько их могут присоединить 6 ионов водорода), а молекула восстановителя H_2O_2 отдает два электрона (столько же их могут отдать два атома водорода). Значит, фактор эквивалентности $K_2Cr_2O_7$ в этой реакции равен 1/6, фактор эквивалентности H_2O_2 - ½.

$$M\ (K_2Cr_2O_7) = 294\ г/моль$$
$$M\ (f_{экв.}(\ K_2Cr_2O_7)\ K_2Cr_2O_7\ ) = 294\ г/моль\ /6 = 49\ г/моль$$

эквивалентная масса $K_2Cr_2O_7$ = 49 г

$$M\ (H_2O_2) = 34\ г/моль;$$
$$M\ (f_{экв.}(H_2O_2)\ H_2O_2\ ) = 34\ г/моль/2 = 17\ г/моль.$$

Молярными массами эквивалентов пользуются для выражения концентрации растворов, для расчетов по уравнениям ОВР.

Молярная концентрация эквивалента (ранее называлась нормальная концентрация, или нормальность, и обозначалась $C_н$. Сейчас применение понятия "нормальность" для молярной концентрации, отнесенной к эквивалентам, не рекомендуется) равна отношению количества вещества эквивалента к объему раствора [8].

Пример 10 - Сколько граммов кристаллического $KMnO_4$ следует взять для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента перманганата калия 0,02 моль/л, предназначенного для окислительно-восстановительной реакции в кислой среде?

Дано:

$V(_{р\text{-}ра}\ KMnO_4) = 1$ л

$C(f_{экв.}(\ KMnO_4)KMnO_4) = 0{,}02$ моль/л

Найти: $m(KMnO_4) = ?$

Решение: полуреакция для $KMnO_4$ в кислой среде:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\tilde{e} = Mn^{2+} + 4H_2O,$$

участвует пять электронов, поэтому

$$M\ (f_{экв.}(KMnO_4\ )KMnO_4\ ) = M(KMnO_4)\ /5$$

$$M\,(f_{экв.}(KMnO_4)KMnO_4) = 158\ г/моль\ /5 = 31{,}6\ г/моль$$

эквивалентная масса $KMnO_4$ = 31,6 г.

Так как по условию задачи раствор $KMnO_4$ имеет молярную концентрацию эквивалента 0,02 моль/л, это значит, что в 1 л такого раствора содержится перманганат калия массой 31,6 г/моль· 0,02моль = 0,63 г.

Ответ: необходимо взять 0,63 г $KMnO_4$.

Пример 11 - 560 мл сероводорода (н.у.) оказалось достаточным для того, чтобы в сернокислом растворе восстановить 500 мл раствора $K_2Cr_2O_7$. Какова молярная концентрация эквивалента $K_2Cr_2O_7$ в этом растворе?

Дано:

$V(H_2S)$ = 560 мл = 0,56 л (н.у.)

P = 101,3 кПа

$t = 0^0C$

$V(_{р\text{-}ра}K_2Cr_2O_7)$ = 500 мл = 0,5 л

Найти:

$C(f_{экв.}(K_2Cr_2O_7)K_2Cr_2O_7) = ?$

Решение:

Составим уравнение окислительно-восстановительной реакции:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\tilde{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	2	1
$H_2S - 2\tilde{e} = S^0 + 2H^+$	6	3

$$Cr_2O_7^{2-} + \underline{14H^+} + 3H_2S = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3S^0 + \underline{6H^+}$$

после приведения подобных членов получим:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3H_2S = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3S^0$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Окислитель и восстановитель реагируют между собой в эквивалентных количествах. Исходя из полуреакции для восстановителя H_2S, найдём $f_{экв.}(H_2S)$ = 1/2. При н.у. молярный объем для газов равен 22,4 л/моль. Эквивалентный объем H_2S для данной реакции будет равен:

$$V_{экв.}(H_2S) = 22{,}4\ л/моль\ /\ 2 = 11{,}2\ л/моль$$

Определим, сколько эквивалентных объемов H_2S вступило в реакцию с $K_2Cr_2O_7$:

1 эквивалентный объем H_2S (при н.у.) составляет 11,2 л

X эквивалентных объемов ——— // ——— 0,56 л

$$X = 0{,}56 \text{ л} / 11{,}2 \text{ л} = 0{,}05 \text{ моль}$$

эквивалента $K_2Cr_2O_7$ прореагирует с 0,05 эквивалентными объёмами H_2S. Отсюда следует:

в 0,5л раствора $K_2Cr_2O_7$ содержится 0,05 моль эквивалента
тогда в 1 л раствора $K_2Cr_2O_7$ —— // —— У моль эквивалентов

$$У = 0{,}05 / 0{,}5 = 0{,}1 \text{ моль эквивалента } K_2Cr_2O_7$$

содержится в 1л раствора, т.е. $C(f_{экв.}(K_2Cr_2O_7)K_2Cr_2O_7) = 0{,}1$ моль/л.
Ответ: молярная концентрация эквивалента раствора $K_2Cr_2O_7$ равна 0,1 моль/л.

Если окислитель и восстановитель реагируют между собой в виде растворов, то объемы их растворов, вступающих в реакцию, обратно пропорциональны молярным концентрациям эквивалентов. В математической форме это выражается уравнением:

$$C_1 / C_2 = V_2 / V_1 \quad \text{или} \quad C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где C_1 и V_1 - молярная концентрация эквивалента и объем раствора восстановителя;
C_2 и V_2 - молярная концентрация эквивалента и объем раствора окислителя.

Зная три величины из приведенного уравнения, всегда можно найти неизвестную четвертую величину.

Пример 12 - На титрование 20 мл раствора йода пошло 21,35 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента $Na_2S_2O_3$ 0,1135 молъ/л. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора йода.

Дано:
$V_1(I_2, р\text{-}р) = 20$ мл
$V_2(Na_2S_2O_3, р\text{-}р) = 21{,}35$ мл
$C(f_{экв.}(Na_2S_2O_3)Na_2S_2O_3) = 0{,}1135$ моль/л

Найти:
$C(f_{экв.}(I_2)I_2) = ?$
Решение: Напишем уравнение реакции

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$I_2 + 2\tilde{e} = 2I^-$	2	1 $f_{экв.}(I_2) = 1/2$
$2S_2O_3^{2-} - 2\tilde{e} = S_4O_6^{2-}$	2	1 $f_{экв.}(Na_2S_2O_3) = 1$

Используем формулу:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где V_1 - объем раствора I_2.
V_2 - объем раствора $Na_2S_2O_3$.

Вычислим молярную концентрацию эквивалента йода:

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1; \quad C_1 = 0{,}1135 \cdot 21{,}35/ 20 = 0{,}1212 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,1212 моль/л

3 Окислительно-восстановительные потенциалы и возможность протекания (определение направления) реакций окисления – восстановления

Подбирая коэффициенты для уравнений ОВР, мы только мысленно представляли процесс таким образом, будто окисление и восстановление осуществляется порознь и записывали отдельно полуреакцию для окислителя и для восстановителя. Например, при погружении цинковой пластинки в раствор $CuSO_4$ самопроизвольно протекает реакция

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

$Zn^0 - 2\tilde{e} = Zn^{2+}$ 2 1 полуреакция для восстановителя
$Cu^{2+} + 2\tilde{e} = Cu^0$ 2 1 полуреакция для окислителя

При таком проведении процесса энергия этой химической реакции превращается в тепловую энергию. Но можно процессы окисления цинка и восстановления ионов Cu^{2+} разграничить в пространстве, провести их раздельно и осуществить передачу электронов от Zn к ионам Cu^{2+} через внешнюю цепь (электроны потекут по металлическому проводнику). Для этого в стакан нальём раствор $ZnSO_4$ и опустим в него цинковую пластинку, а в другой стакан нальём раствор $CuSO_4$ и опустим в него медную пластинку, соединим обе пластинки проводником (медной проволокой), а оба сосуда электролитическим ключом (трубкой с раствором соли KCl или NaCl), чтобы замкнуть цепь (рисунок 1). Теперь мы по отклонению стрелки гальванометра можем судить: по цепи перемещаются заряды, т.е. идёт ток. Таким образом, энергия химической реакции использована для совершения работы: за счёт реакции окисления- восстановления получили электрический ток. Прибор, позволяющий получать ток за счёт самопроизвольно протекающих в обычных условиях химических реакций, называется гальваническим элементом.

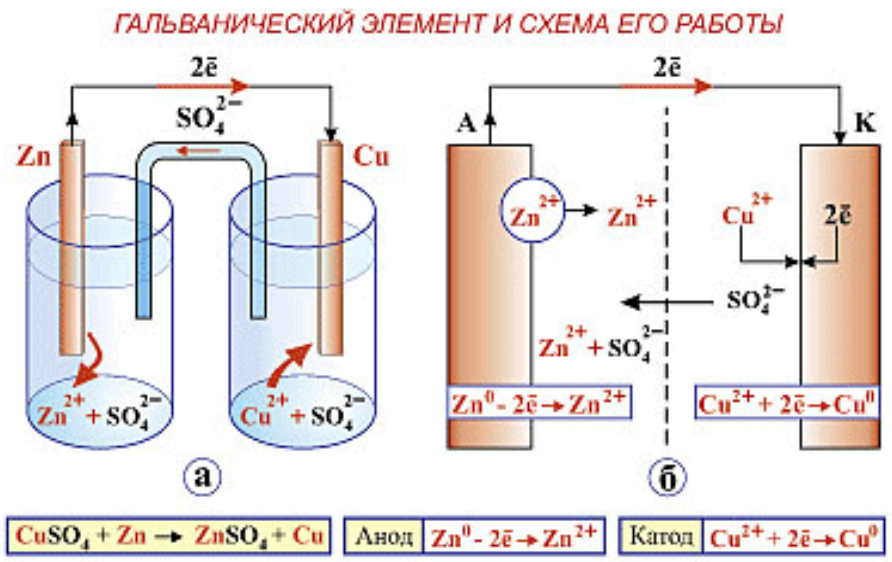


Рисунок 1 - Схема гальванического элемента (элемента Якоби-Даниэля)

При замыкании внешней цепи цинк растворяется, происходит реакция:

$$Zn^0 - 2\tilde{e} = Zn^{2+} \quad \text{(окисление)},$$

а на медном электроде выделяется медь:

$$Cu^{2+} + 2\tilde{e} = Cu^0 \quad \text{(восстановление)}.$$

Общий процесс является суммой процессов, протекающих на отдельных электродах:

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$$

Появление электрического тока в гальванических элементах объясняют следующим образом. Металлы состоят из положительно заряженных ионов и общих для них валентных электронов, при этом заряды ионов уравновешиваются зарядами электронов. При погружении пластинки металла в воду диполи воды, как и в случае электролитической диссоциации любого электролита, поворачиваются отрицательными полюсами к ионам металла, находящимся на поверхности, «вытягивают» их в раствор. При этом металл заряжается отрицательно. Гидратированные положительные ионы притягиваются поверхностью пластинки, и на границе металла с раствором образуется двойной электрический слой.

Устанавливается подвижное равновесие: ионы металла переходят в раствор и в то же время такое же количество ионов из раствора оседает в металле. Схематически это можно выразить уравнением:

$$Me + mH_2O \leftrightarrow \underset{\text{в растворе}}{Me^{n+}\cdot mH_2O} + \underset{\text{на металле}}{n\tilde{e}}$$

Когда устанавливается равновесие, на границе металла и раствора возникает разность потенциалов (скачок потенциала). Эту разность потенциала называют равновесным электродным потенциалом металла. Если металл погрузить в раствор соли этого металла, где уже имеются в растворе его гидратированные ионы, то равновесие сдвигается влево, скачок потенциала будет меньше. В этом случае металл зарядится менее отрицательно, но равновесие наступает быстрее [9].

Если погрузить малоактивный металл в раствор с большой концентрацией ионов металла, то в этом случае не металл посылает ионы в раствор, а часть катионов из раствора теряет свою гидратную оболочку и переходит в кристаллическую решётку металла, заряжая его положительно, раствор же заряжается отрицательно за счёт избытка анионов соли. Величина и знак скачка потенциала на границе металл- раствор соли зависят от природы металла, концентрации (точнее активности) ионов в растворе и температуры. Поэтому металл может заряжаться относительно раствора как положительно, так и отрицательно. Менее активные металлы заряжаются положительно. Равновесный электродный потенциал металла в растворе соли того же металла обычно записывают так: $E_{Zn^{2+}/Zn}$, $E_{Cu^{2+}/Cu}$ и т.д.

Если отводить накопившиеся электроны с активного металла, то все больше и больше ионов металла будет покидать кристаллическую решётку и переходить в раствор. Для того, чтобы был возможен отвод электронов, необходимо данный электрод соединить проводником с другим электродом, потенциал которого имеет иное значение, и замкнуть цепь электролитическим ключом. Таким образом, гальванический элемент состоит из электродов, или полуэлементов: в одном протекает процесс окисления металла, в другом – процесс восстановления ионов. Гальванический элемент принято записывать в виде краткой электрохимической схемы, согласно правила «правого полюса». При этом более активный металл записывают слева, он является отрицательным полюсом гальванического элемента, называется анодом, на нём протекает процесс окисления (отдача электронов). Вертикальной чертой показывают скачок потенциала и указывают электролит. Справа записывают менее активный металл, он является положительным полюсом, называется катодом и на нём протекает процесс восстановления. Двумя чертами обозначают границу между растворами.

Например, схему приведённого выше элемента Якоби-Даниэля надо записывать так:

$$(-)\ \underset{\text{анод}}{Zn / ZnSO_4} // \underset{\text{катод}}{CuSO_4 / Cu}\ (+)$$

или кратко $(-)\ Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu\ (+)$

на аноде: $Zn^0 - 2\tilde{e} = Zn^{2+}$

на катоде: $Cu^{2+} + 2\tilde{e} = Cu^0$.

Мы рассмотрели гальванический элемент Якоби-Даниэля, в котором электроды изменяются в результате протекания реакции окисления-восстановления, вещество электродов принимает участие в потенциалах реакций. Так, цинковая пластинка растворяется, а медная увеличивается по массе. Однако могут быть построены и такие гальванические элементы, материал электродов которых не претерпевает изменений.

Пример 1 - Рассмотрим ОВР

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Эту реакцию можно осуществить и в гальваническом элементе. Если платиновую пластинку (или пластинку из другого благородного металла) погрузить в раствор $FeCl_3$, а вторую такую же пластинку – в раствор $SnCl_2$, растворы электролитов соединить электролитическим ключом, платиновые пластинки соединить между собой с помощью металлического проводника, то в цепи возникает электрический ток. Обнаружить его можно с помощью гальванометра, включённого в цепь этого элемента (рисунок 2).

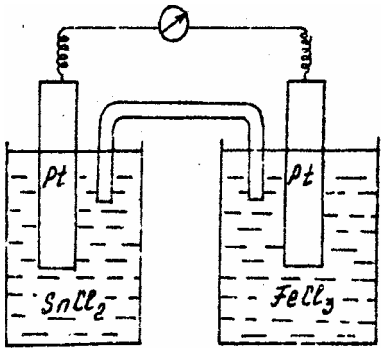


Рисунок 2 - Схема окислительно-восстановительной электрохимической цепи

Электрическая энергия в данном элементе возникает за счет окисления ионов Sn^{2+}: $Sn^{2+} - 2\tilde{e} = Sn^{4+}$
и восстановления ионов Fe^{3+}: $Fe^{3+} + \tilde{e} = Fe^{2+}$
Ионы Sn^{2+}, отдавая электроны металлу, сообщают электроду отрицательный заряд. В то же время ионы Fe^{3+} стремятся присоединить электроны, принадлежащие металлу, сообщая электроду положительный заряд. В данном

случае инертный металл (платина) играет роль передатчика электронов и не претерпевает в процессе реакции никаких химических превращений. В этом и заключается отличие окислительно-восстановительных элементов от других гальванических элементов, в которых хотя и происходят реакции окисления - восстановления, электроды в процессе реакции химически изменяются.

Таким образом, к окислительно-восстановительным гальваническим элементам относятся такие элементы, которые состоят из двух окислительно-восстановительных электродов. Причем каждый из электродов представляет собой пластинку из благородного металла, опущенную в раствор разнозаряженных ионов. Потенциал, возникающий на границе соприкосновения пластинки с раствором, называется окислительно-восстановительным потенциалом или редокс-потенциалом (от англ. *reduction* - восстановление, *oxidation* - окисление) и записывается $E_{ox/red}$.

Тогда схему рассмотренного окислительно-восстановительного элемента можно записать так:

$$(-)\ Pt\ /\ Sn^{4+},\ Sn^{2+}\ //\ Fe^{3+},\ Fe^{2+}\ /\ Pt\ (+).$$

Наука ещё не располагает методами, позволяющими измерять абсолютное значение электродных потенциалов и окислительно-восстановительных потенциалов. Мы можем (и всегда измеряем) только разность потенциалов. Вот поэтому и понадобилось какой-то потенциал условно принимать равным нулю. Таким потенциалом является нормальный (стандартный) потенциал водородного электрода. Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой чернью (электролитически осажденной платиной), которая адсорбирует газообразный водород, поступающий из баллона. Электрод погружен в водный раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента её 2 моль/л и омывается струей водорода под давлением 101,3 кПа. Величину потенциала такого электрода условно принимают за нуль (при всех значениях температур). Чтобы экспериментально определить относительное значение потенциала для любого электрода, составляют гальванический элемент, в котором одним полуэлементом служит измеряемый электрод, другим полуэлементом-стандартный водородный электрод:

$$Pt,\ H_2\ (газ,\ 101{,}3\ кПа)\ /H^+//Me^{n+}/Me$$
$$a\,(H^+) = 1\ моль/л,\ \ C(Me^{n+}) = 1\ моль/л$$

Электродвижущая сила такого гальванического элемента, измеренная при температуре 25 ^{0}C, и будет являться величиной стандартного электродного потенциала данного электрода, так как потенциал водородного электрода был условно принят равным нулю. Стандартный электродный потенциал обозначают E^0. Для вещества, потенциал которого определяют с помощью инертных электродов, окислительно-восстановительный потенциал является

стандартным, если концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм в растворе испытуемого полуэлемента составляют по 1 моль/л.

Располагая металлы в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают ряд напряжений, или электрохимический ряд активности металлов. Рядом напряжений широко пользуются в практике при составлении гальванических элементов, при изучении взаимодействия между металлами и кислотами, между солями и металлами [5, 9].

С помощью водородного электрода определены стандартные потенциалы многих веществ, участвующих во многих окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах. Значения E^0 для некоторых из них приводятся в специальных таблицах в справочниках, учебных пособиях. Обычно в таблицах приводятся данные для 25 ^{0}С.

Стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы характеризуют окислительно-восстановительную способность веществ по отношению друг к другу в реакциях, протекающих в водных растворах. Чем больше эта величина, тем больше их окислительные свойства.

Пример 2 - Система $F_2/2F^-$, по таблице находим E^0 = +2,873 В. Это значит, что фтор является самым сильным окислителем, а ион F^- наиболее слабым восстановителем.

Система Li^+/Li, E^0 = - 3,045 В. Это означает, что литий является энергичным восстановителем, однако ион лития является очень слабым окислителем, он обладает весьма малым сродством к электрону.

Если требуется сравнить две окислительно-восстановительные системы друг с другом и выяснить, в каком направлении может протекать реакция между системами, то нужно сопоставить их стандартные потенциалы. Система, характеризующаяся более положительным потенциалом, будет играть роль окислителя, т.е. присоединять электроны.

Пример 3 - Пусть дано, что в кислой среде присутствуют ионы NO_2^- и ClO_3^-. Каждый из этих ионов может быть окислителем и восстановителем, поскольку у атомов хлора и азота промежуточные степени окисления. Требуется установить, который из ионов проявит себя окислителем и какой восстановителем.

Решение. Воспользуемся таблицей стандартных потенциалов и найдём, что $E^0(NO_2^- / NO_3^-)$= 0,94В; $E^0(ClO_3^- / Cl^-)$ = 1,45В.

Так как 1,45 > 0,94, это означает, что у иона ClO_3^- больше окислительная способность, чем у иона NO_2^-. Следовательно, будет протекать процесс окисления NO_2^- за счёт восстановления ClO_3^-. Реакция

$$NO_2^- + ClO_3^- \rightarrow NO_3^- + Cl^-$$

протекает слева направо.

Только нужно помнить, что подобные заключения относятся к стандартным потенциалам, т.е. к окислительно-восстановительным системам, в которых концентрации (точнее активности) окислителей и восстановителей

равны: при других отношениях концентраций возможно и обратное течение реакций.

Для того чтобы запомнить возможный ход реакций, полезно представить таблицу стандартных редокс – потенциалов разделённой на две части линией после водорода. Тогда стрелки, идущие как показано на рисунке 3, укажут направление перехода электронов, который происходит если системы, находящиеся выше водородной линии, реагируют с системами, расположенными ниже её.

Так, ионы Cr^{2+} будут превращаться в ионы Cr^{3+}, атомы кальция - в ионы кальция Ca^{2+}, атомы калия – в ионы калия K^{+} и т.д. при взаимодействии с ионами Sn^{4+}, Cu^{2+} и т.д. , причём эти последние перейдут соответственно в двухвалентные ионы олова, атомы меди и т.д. Разумеется, такую условную линию можно провести через любую точку таблицы, и тогда все системы, лежащие выше линии, будут донорами электронов- восстановителями, а системы, лежащие ниже, - акцепторами – окислителями.

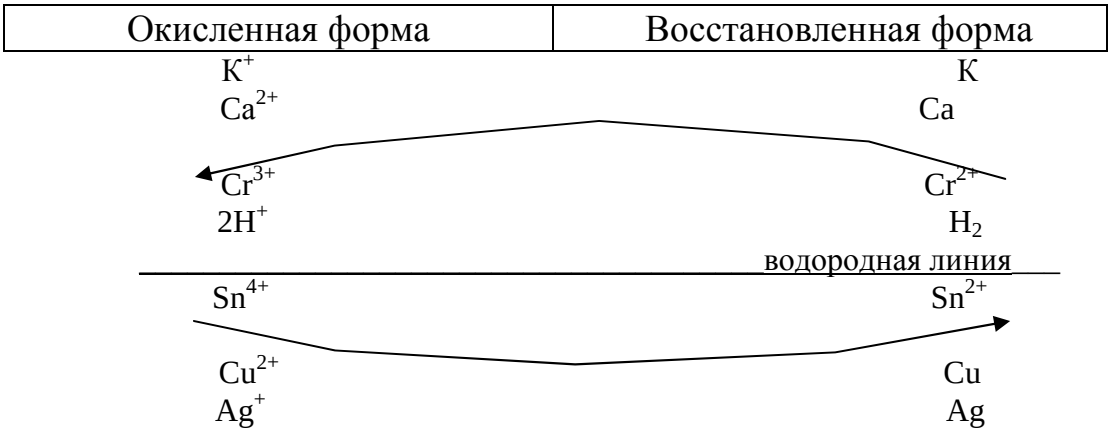


Рисунок 3 - Движение электронов в окислительно-восстановительных системах

Таким образом, в ряду редокс-потенциалов (см. таблицу в справочнике) отмечают следующие закономерности:

1) если стандартный редокс-потенциал отрицателен, то полуэлемент по отношению к водородному выступает в качестве восстановителя (окисленная форма устойчивее). Восстановительная активность тем выше, чем более отрицателен редокс-потенциал;

2) если стандартный редокс-потенциал положителен, то полуэлемент по отношению к водородному является окислителем (устойчивее восстановленная форма). Чем положительнее величина редокс-потенциала, тем выше окислительная активность полуэлемента.

Итак, на основании ряда стандартных редокс-потенциалов можно количественно оценить активность окислителя и восстановителя, а также направление окислительно-восстановительной реакции.

В справочниках приводятся стандартные электродные и стандартные редокс-потенциалы. В то же время на величину электродного потенциала существенно влияет температура и концентрация раствора. Эта зависимость выражается уравнением Нернста (Вальтер Фридрих Нернст – немецкий физик и химик, разработал теорию ЭДС гальванических элементов) [9]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(a_{окисл.})^x}{(a_{восст.})^y},$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал сопряжённой пары, т.е. системы, содержащей окисленную и восстановленную форму элемента, В;

E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная (R=8,314 Дж/моль);

F – число Фарадея (F = 96 500 Кл);

T – абсолютная температура, К;

n – число электронов, присоединяемых одной частицей окислителя (или теряемых одной частицей восстановителя);

x, y – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

$a_{окисл.}$ и $a_{восст.}$ - активности окисленной и восстановленной форм элемента, моль/л;

Следует иметь в виду, что активности для разбавленных растворов можно в первом приближении заменить концентрациями, а активность чистого вещества в твёрдой фазе можно принять за единицу, т.е. считать величиной постоянной.

Если в приведённом уравнении заменить константы R и F их численными значениями, а натуральный логарифм десятичным (переводной коэффициент 2,303), то, применительно к температуре 25 ^{0}C (T=298 K), оно примет следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{8{,}314 \cdot 298}{n \cdot 96500} \cdot 2{,}303 \lg \frac{(a_{окисл.})^x}{(a_{восст.})^y} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{(a_{окисл.})^x}{(a_{восст.})^y}$$

Для металлов восстановленной формой является конденсированная фаза, т.е. сам металл. Концентрация восстановленной формы является постоянной величиной, равной 1, а концентрация окисленной формы соответствует концентрации его ионов в растворе соли ($C(Me^{n+})$). Поэтому для металлов уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{C(Me^{n+})}{1} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg C(Me^{n+})$$

По уравнению Нернста можно вычислить величину электродного потенциала системы для температуры и концентрации раствора, отличных от стандартных условий.

Пример 4 – Вычислить потенциал свинцового электрода, погружённого в раствор соли свинца, если $C(Pb^{2+}) = 0{,}01$ моль/л.

Решение. Для свинцового электрода существует равновесие $Pb^0 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2\tilde{e}$. Так как условия отличны от стандартных, используем уравнение Нернста

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg C(Pb^{2+})$$

$E^0{}_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}13B$; n = 2, $C(Pb^{2+}) = 0{,}01$ моль/л

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}13B + \frac{0{,}059}{2} \cdot \lg 0{,}01 = -0{,}13 + (-0{,}059) = -0{,}189B$$

Ответ: $E_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}189B$.

Если в окислительно-восстановительной реакции принимают участие ионы H^+ (или OH^-), то потенциал системы зависит в этом случае не только от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм, но и от концентрации ионов H^+, OH^-, которая при этом возводится в степень, равную числу этих ионов, участвующих в реакции.

Пример 5 – Вычислить потенциал системы

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

если pH = 1, $\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = 4$.

Решение.

По таблице стандартных электродных потенциалов [10] находим значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^0_{Cr_2O_7^{2-},14H^+/2Cr^{3+}} = +1{,}33B$, так как pH = 1, то $[H^+] = 1 \cdot 10^{-1}$моль/л.

Запишем уравнение Нернста для указанной системы:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{6} \cdot \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E = 1{,}33 + \frac{0{,}059}{6} \lg 4(1 \cdot 10^{-1})^{14} = 1{,}33 + 0{,}01 \lg 4(1 \cdot 10^{-1})^{14} = 1{,}33 + 0{,}01[0{,}60 + (-14)] = 1{,}33 + (-0{,}134) = 1{,}196B$$

Ответ: $E_{Cr_2O_7^{2-},14H^+/2Cr^{3+}} = 1{,}196B$.

Возможность самопроизвольного превращения веществ в окислительно-восстановительном процессе, как и в любой другой химической реакции, может быть количественно оценена по изменению свободной энергии системы в ходе такого процесса. Реакция протекает самопроизвольно, если в результате неё свободная энергия системы понижается $\Delta G < 0$. При постоянных давлении

и температуре $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, $\Delta U = Qp – A$, где A – работа против внешних сил, включающая и электрическую работу ($A_{эл}$) для окислительно - восстановительных процессов. Тогда $A = p\Delta V + A_{эл}$, откуда $\Delta G = Qp - p\Delta V - A_{эл} - T\Delta S$. Известно, что для обратимого процесса, $T\Delta S = Qp$ Следовательно, $\Delta G = T\Delta S - p\Delta V - A_{эл} - T\Delta S = - p\Delta V - A_{эл}$.

Для процессов, протекающих в растворе, можно принять $\Delta V = 0$, тогда $\Delta G = - A_{эл}$.

Итак, изменение свободной энергии равно электрической работе, совершаемой системой, в которой электроны переходят от восстановителя к окислителю. $A_{эл}$ находится как произведение перенесенного электрического заряда q на разность потенциалов ΔE между полюсами электричества (т.е. электродами):

$$A_{эл} = q\Delta E$$

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (э.д.с.) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. Если на электродах испытывает превращение один эквивалент вещества, то по закону Фарадея через систему протекает один Фарадей электричества (96500 Кл), при превращении одного моля вещества протекает n Фарадеев электричества, равное числу эквивалентов в одном моле вещества. Тогда $A_{эл} = nF\Delta E$, где ΔE – это э.д.с. гальванического элемента.

$$\Delta G = - nF\Delta E$$

Таким образом, возможность самопроизвольного протекания реакции между окислителем и восстановителем количественно оценивается по разности их окислительно-восстановительных потенциалов. Следовательно, чтобы ответить на вопрос, будет ли данный восстановитель окисляться данным окислителем и наоборот, нужно знать окислительно-восстановительные потенциалы этих веществ $E_{окисл.}$ и $E_{восст.}$, вычислить разность потенциалов, т.е. э.д.с. И, как следует из формулы $\Delta G = - nF\Delta E$, для самопроизвольного протекания процесса разность потенциалов должна быть положительной. Вещество, окислительно-восстановительный потенциал которого выше, всегда играет роль окислителя, т.е. $E_{окисл.} > E_{восст.}$ и

$$э.д.с. = E_{окисл.} - E_{восст.}$$

Чем значительнее разность между $E_{окисл.}$ и $E_{восст.}$, тем больше э.д.с. реакции, тем сильнее уменьшается свободная энергия системы и тем полнее протекает окислительно-восстановительный процесс. Поэтому в первую очередь восстанавливается тот окислитель, который имеет более высокое значение окислительно-восстановительного потенциала.

Пример 6 - Выяснить возможность протекания в прямом направлении реакции [10]:

$$FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl$$

Записываем полуреакции для восстановителя и окислителя

$Fe^{2+} - 1\tilde{e} = Fe^{3+}$	6
$ClO_3^- + 6H^+ + 6\tilde{e} = Cl^- + 3H_2O$	1

$$6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ = 6\,Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$$

Решить вопрос о возможности протекания этой ОВР можно, исходя из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, значения которых приводятся в справочных таблицах [7, 10]. Но в этих таблицах часто даны только потенциалы восстановления.
И для нашего случая в таблицах [7, 10] найдем полуреакции:

$$Fe^{3+} + \tilde{e} = Fe^{2+} \qquad E_1^0 = +0{,}771B \qquad (1)$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6\tilde{e} = Cl^- + 3H_2O \qquad E_2^0 = +1{,}45B \qquad (2)$$

Нужно помнить, что окислительные свойства молекул или ионов тем сильнее, чем больше их потенциалы. $E_2^0 \rangle E_1^0$, значит ион ClO_3^- обладает более высокой способностью принимать электроны, чем ион Fe^{3+}. Поэтому если данную ОВР проводить в гальваническом элементе, то на электроде в растворе сульфата железа ($FeSO_4$) будет выше концентрация электронов и будет протекать реакция

$$Fe^{2+} - 1\tilde{e} = Fe^{3+},$$

обратная по направлению реакции

$$Fe^{3+} + \tilde{e} = Fe^{2+},$$

при этом знак потенциала изменяется на обратный, т.е.

$$Fe^{2+} - 1\tilde{e} = Fe^{3+} \qquad E_1^0 = -0{,}771B \qquad (1')$$

В то же время электродная реакция (2) протекает в том же направлении, как она и записана, поскольку на этом электроде должно происходить присоединение электронов. Суммируя одну самопроизвольно протекающую реакцию (2) и другую (1'), протекающую под действием (2), получим общее уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальваническом

элементе:

$Fe^{2+} - 1\tilde{e} = Fe^{3+}$	6	$E_1^0 = -0{,}771B$
$ClO_3^- + 6H^+ + 6\tilde{e} = Cl^- + 3H_2O$	1	$E_2^0 = +1{,}45B$

$6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ = 6\,Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$ э.д.с.=1,45+(-0,771)= 0,679 В

Если электродная реакция, характеризующаяся меньшим восстановительным потенциалом, переписывается в обратном направлении и при этом знак потенциала меняется на обратный, то э.д.с. реакции находится как алгебраическая сумма электродных потенциалов. Если же при замене направления электродной реакции знак потенциала не меняем, тогда э.д.с. равна разности восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя, т.е. э.д.с. = 1,45 – (+0,771) = 0,679 В.

Так как э.д.с. положительна (0,679>0), это подтверждает возможность самопроизвольного протекания реакции, при этом данная реакция сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$).

Следует помнить, что изложенный прием определения направления ОВР по значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов строго приложим для разбавленных холодных (18-25 °С) водных растворов при давлении 101,3 кПа. В более общем случае (неводные среды, высокая температура и пр.) критерием направленности процесса является уменьшение изобарно - изотермического потенциала [9].

4 Лабораторная работа

4.1 ОБОРУДОВАНИЕ: прибор для получения сероводорода,

4.2 РЕАКТИВЫ: медь, железо, цинк, висмутат натрия $NaBiO_3$, сульфит натрия, белильная известь, дихромат аммония, перманганат калия, нитрит калия.

4.3 РАСТВОРЫ: сероводородная вода, бромная вода, йодная вода, крахмал, нитрат свинца, нитрат ртути (1), дихромат калия, сульфат марганца (II), оксосульфат титана (IV), перманганат калия, нитрит натрия или нитрит калия, иодид калия, пероксид водорода, сульфат меди (II), гидроксид натрия, этиловый спирт, щавелевая кислота, нитрат серебра, раствор глюкозы с массовой долей $C_6H_{12}O_6$ 10 %, раствор серной кислоты (молярная концентрация эквивалента H_2SO_4 4 моль/л, ρ = 1,34 г/см^3), хлороводородной кислоты (2 молъ/л, ρ = 1,19 г/см^3), раствор аммиака ($W(NH_4OH)$= 25 %, 2 моль/л), раствор азотной кислоты (2 моль/л).

ОПЫТ 1 - **Окислители и восстановители - элементарные вещества. Окисление иодид-иона бромом**

К 3-4 каплям раствора иодида калия добавьте такой же объем бромной воды. Следует избегать избытка бромной воды. Добавьте к полученному раствору 3-4 капли крахмала и отметьте окраску раствора.

Окисление сероводородной воды иодом

К 8-10 каплям насыщенной сероводородной воды добавляйте по каплям йодную воду (раствор иода в иодиде калия) до тех пор, пока не прекратится обесцвечивание иода. Осторожно слейте раствор с осадка (или взвеси) в другую пробирку, добавьте к нему 1-2 капли раствора HCl (2 моль/л) и 3-4 капли раствора хлорида бария. Наблюдаются ли какие-либо изменения в растворе?

Восстановительные свойства металлов

Поместите в одну пробирку 1-2 кусочка цинка, в другую - железа, в третью - меди и прибавьте по 5-6 капель раствора нитрата свинца. Через несколько минут становится заметным образование блестящих кристаллов свинца на поверхности кусочков металлов. В каком случае и почему обмен электронами между металлом и ионами Pb^{2+} не наблюдается?

Повторите опыт с теми же количествами цинка, железа и меди, помещенными в отдельные пробирки, добавив в каждую из них по 5-7 капель нитрата ртути (1). Наблюдается ли выделение ртути во всех трех пробирках?

ОПЫТ 2 - **Восстановительные свойства атомов в отрицательной степени окисления**

В две пробирки внести 2-3 капли бромной воды. В первую пробирку добавить несколько капель сероводородной воды, во вторую – 25 %-ного раствора аммиака. Что происходит с окраской растворов? Написать уравнения реакций, учитывая, что одним из продуктов взаимодействия брома с сероводородом является сера, а во втором случае из аммиака образуется азот.

ОПЫТ 3 - **Окислительные свойства атомов элементов в высшей степени окисления**

Написать электронные формулы атомов высшей степени окисления для элементов серы, хрома, висмута и титана. На основании электронных конфигураций решить вопрос, могут ли они являться в химических реакциях окислителями? Восстановителями? Для проверки своего заключения провести следующие опыты.

В четыре пробирки внести по 3 - 4 капли сероводородной воды. В первую пробирку прибавить 2 - 3 капли серной кислоты (ρ = 1,84 г/см^3). Помутнение

раствора обусловлено образованием серы. Какие свойства проявляла сера в каждой из своих степеней окисления?

Во вторую пробирку добавить 3 - 4 капли хлористоводородной кислоты (2 моль/л). Почему не выпадает осадок? Добавить в эту пробирку 1-2 капли раствора дихромата калия до появления зеленой окраски. Почему помутнел раствор?

В третью пробирку внести по 2 - 3 капли растворов сульфата марганца (II), азотной кислоты (2 моль/л) и один микрошпатель висмутата натрия. Появление фиолетовой окраски раствора указывает на окисление иона Mn^{2+} в перманганат-ион MnO_4^-.

В четвертую пробирку внести 4 - 5 капель раствора оксосульфата титана (IV), 2-3 капли серной кислоты (молярная концентрация эквивалента 4 моль/л) и кусочек цинка. Появление фиолетовой окраски указывает на восстановление титана (IV) до титана (III). Подтвердились ли сделанные выше предположения проведёнными опытами?

ОПЫТ 4 - **Окислительные и восстановительные свойства атомов в промежуточных степенях окисления. Окислительно-восстановительная двойственность**

Двойственное поведение нитритов

К 1 - 2 каплям раствора перманганата калия добавьте 3 - 4 капли разбавленной серной кислоты, а затем по каплям прибавляйте раствор нитрита натрия до полного обесцвечивания раствора.

К 2 - 3 каплям раствора иодида калия прилейте 3 - 4 капли разбавленной серной кислоты, а затем 2 - 3 капли раствора нитрита калия. Какое вещество образовалось в пробирке? Добавьте в пробирку 2 - 3 капли крахмала. Что наблюдается?

Двойственное поведение пероксида водорода

К подкисленному раствору перманганата калия добавьте по каплям раствор пероксида водорода до полного обесцвечивания раствора. Обратите внимание на выделение газа, испытайте его заранее приготовленной тлеющей лучинкой.

К 2 - 3 каплям раствора иодида калия прибавьте столько же разбавленной серной кислоты и 3 - 4 капли раствора пероксида водорода. Какое вещество образовалось и как его можно обнаружить? Какая функция преобладает в поведении пероксида водорода? Дайте ответ на основании окислительно-восстановительных потенциалов.

ОПЫТ 5 - **Реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления)**

В две пробирки поместить 2 - 3 кристаллика сульфита натрия. Одну

пробирку оставить в качестве контрольной. Вторую закрепить в штативе и нагревать в течение 5 - 6 мин. Дать пробирке остыть. В обе пробирки внести по 5 - 6 капель дистиллированной воды, размешать до растворения солей. Добавить в каждую пробирку по 2 - 3 капли сульфата меди (II). Отметить окраску осадков в обеих пробирках. Как объяснить различные окраски?

Опыт 6 – **Реакция компропорционирования**

В стеклянный цидиндр положить немного белильной извести. Прилить в него несколько миллилитров концентрированной хлористоводородной кислоты. Выделяющийся при реакции хлор заметен: цилиндр заполняется желто-зеленым газом. Покройте цилиндр бумажным фильтром, смоченным раствором иодида калия. На фильтре будет заметно темное пятно выделившегося иода.

Опыт 7 – **Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления. Внутримолекулярное окисление-восстановление дихромата аммония**

На лист асбеста положить дихромат аммония в виде горки. Поднести к верхушке горящую спичку, нагреть кристаллы до начала реакции и наблюдать "извержение вулкана".

Внутримолекулярное окисление-восстановление перманганата калия

Поместите в пустую пробирку 1 - 2 микрошпателя перманганата калия и осторожно нагрейте на небольшом пламени горелки. Поднесите к отверстию пробирки заранее приготовленную тлеющую лучинку. После прекращения выделения газа дайте пробирке остыть, а затем добавьте к ней 6 - 8 капель воды. Каков цвет полученного раствора? Отделите раствор от осадка. Как меняется цвет раствора при его разбавлении и особенно при добавлении одной капли разбавленной серной кислоты?

ОПЫТ 8 - **Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов**

Влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия

В три пробирки внести по 3 - 4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить 2 - 3 капли раствора серной кислоты, во вторую - столько же воды, в третью - такое же количество раствора щелочи. Во все три пробирки внести по два микрошпателя кристаллического нитрита калия и перемешать растворы до полного растворения кристаллов. Через 3 - 4 мин отметить изменение окраски раствора во всех трех случаях. Учесть, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион MnO_4^{2-} - зелёную, ион Mn^{2+} - слабо-розовую, а при малой

концентрации практически бесцветен, MnO_4^- - фиолетовую.

ОПЫТ 9 – **Органические вещества в окислительно-восстановительных реакциях**

а) Восстановление дихромата калия спиртом

В пробирку с раствором дихромата калия (5 - 6 капель) внести 2 - 3 капли концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 г/см^3) и 4 - 5 капель этилового спирта. Отметить изменение цвета раствора и появление специфического "яблочного" запаха, присущего уксусному альдегиду.

б) Восстановление перманганата калия щавелевой кислотой

Внести в пробирку по 5 - 6 капель раствора щавелевой кислоты и раствора хлороводородной кислоты (2 моль/л). Подогреть раствор до 70-80 °С, опустив пробирку на 4 - 5 мин. в стакан с горячей водой. Вынуть пробирку и прибавить несколько капель раствора перманганата калия, встряхивая раствор после добавления каждой капли. Наблюдать обесцвечивание перманганата калия. Какой газ выделяется?

в) Восстановление аммиачного раствора нитрата серебра глюкозой

В маленьком стаканчике нагреть до кипения 25 - 50 мл воды. В пробирку внести 4 - 5 капель раствора нитрата серебра и прибавить 4 - 5 капель раствора аммиака (2 моль/л), встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего вначале осадка Ag_2O (избегать избытка NH_3). К полученному прозрачному раствору прибавить 10 %-ный раствор глюкозы в объеме, равном суммарному объему нитрата серебра и аммиака, находящихся в пробирке. Перемешать раствор и поставить пробирку в стаканчик с горячей водой. Через 2 - 3 мин вынуть пробирку из стаканчика и, вылив раствор, ополоснуть её водой. Какое вещество выделилось из раствора на стенках пробирки?

План семинарского занятия по теме: "Окислительно-восстановительные реакции"

1 Электроотрицательность как мера неметалличности элементов.

2 Степень окисления и валентность. Определение степени окисления различных элементов в соединениях.

3 Окислительно-восстановительные реакции. Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

4 Классификация окислительно-восстановительных реакций (ОВР):

а) межмолекулярные ОВР,

б) внутримолекулярные,

в) реакции диспропорционирования,

г) реакции компропорционирования.

5 Методы составления уравнений ОВР:

а) метод электронного баланса,

б) метод полуреакций,

в) окислительно-восстановительные реакции с участием органических веществ.

6 Влияние среды на характер течения ОВР.

7 Химические эквиваленты и молярные массы эквивалентов:

а) эквивалент элемента в соединении,

б) эквивалент соединения,

в) эквивалент соединения в реакции ионного обмена,

г) окислительно-восстановительный эквивалент.

8 Применение окислительно-восстановителыных эквивалентов в расчетах.

9 Стандартные электродные потенциалы металлов и окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста.

10 Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента и изобарно-изотермический потенциал. Возможность протекания реакций окисления-восстановления.

5 Контрольные упражнения и задачи

1 Какова степень окисления:

а) азота в соединениях: N_2H_4, NH_2OH, $Ca(NH_2)_2$, $[N_2H_6]SO_4$;

б) фосфора в соединениях: H_3PO_2, P_2O_4, H_3PO_3, $H_4P_2O_7$;

в) урана в соединениях: UO_2, U_3O_8, U_2O_5, UO, K_2UO_4.

2 Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:

а) $2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O$;

б) $Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 4NaBO_2 + H_2O$;

в) $Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^0} Na_2SiO_3 + CO_2$;

г) $CaCO_3 = CaO + CO_2$;

д) $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$.

3 Какие из приведенных элементарных ионов способны проявить:

а) только функцию окислителя,

б) только функцию восстановителя,

в) двойственную функцию:

F^-, H^+, H^-, Cu^{2+}, Cu^+, Fe^{2+}, S^{2-}, S_2^{2-}, Sn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, I^-?

4 Какие из приведенных соединений способны проявить: а) только функцию окислителя, б) двойственную функцию:

NO_2, HNO_3, SO_2, $H_2S_2O_7$, MnO_2, HBrO, Cl_2O_7, CrO_3, K_2MnO_4?

5 Какие из приведённых соединений способны к реакциям диспропорционирования: $KClO_3$, HCl, NO_2, HNO_2, KNO_3, H_2S, ClO_2, PbO_2?

6 Закончить уравнения реакций, расставить коэффициенты, выделить реакции диспропорционирования, внутримолекулярного окисления-восстановления и компропорционирования:

$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$
$KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4$
$PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$
$KI + KIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \ldots.$
$K_2MnO_4 \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KOH$
$Se + KOH \rightarrow K_2SeO_3 + K_2Se + H_2O$
$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + H_2O$
$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$
$Na_2S + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow S + \ldots$
$KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + \ldots$
$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + NO_2 + O_2$
$Br_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HBrO_3 + \ldots$
$KBr + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Br_2 + \ldots$
$AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + \ldots$

7 Закончить уравнения и подобрать коэффициенты в реакциях восстановления веществ органическими восстановителями
а) $CuO + C_3H_7OH \rightarrow C_2H_5CHO + H_2O + \ldots$
б) $KMnO_4 + C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CHO + \ldots$
в) $K_2Cr_2O_7 + (COOH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots$

8 Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента в следующих реакциях:
а) $Zn + H_2SO_{4\,(разб.)} = ZnSO_4 + H_2\uparrow$
б) $2HBr + H_2SO_{4\,(конц.)} = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$
в) $8HI + H_2SO_{4\,(конц.)} = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$

9 Сколько эквивалентов KI необходимо для восстановления в кислой среде 1 моль: а) $K_2Cr_2O_7$, б) $KMnO_4$? Ответ: а) 6; б) 5.

10 Какую массу сероводорода можно окислить до свободной серы одним граммом иода? Ответ: 0,134г.

11 Какова молярная концентрация эквивалента 10%-ного раствора KIO_3 (ρ = 1,052 г/мл), если он восстанавливается до свободного иода?

Ответ: $C(f_{экв.}(KIO_3)KIO_3) = 2,46$ моль/л.

12 Найдите эквиваленты и молярные массы эквивалентов меди и азотной кислоты в реакции:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

13 Выяснить возможность протекания в прямом направлении реакции:

$$Al + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$$

14 Могут ли в сосуде одновременно находиться кислоты HI и H_2SeO_3?

Список использованных источников

1 **Павлов, Н.Н.** Неорганическая химия / Н.Н. Павлов. - М.: Высшая школа, 1986. – 335 с.

2 **Хомченко, Г.П.** Окислительно - восстановительные реакции / Г.П. Хомченко, К.И. Севастьянова. - М.: Просвещение, 1980. – 142 с.

3 **Кудрявцев, А.А.** Составление химических уравнений / А.А. Кудрявцев. – М.: Высшая школа, 1969. – 230 с.

4 **Дикерсон, Р.** Основные законы химии / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. - М.: Мир, 1982. - Т.1. – 652 с.

5 **Мартыненко, Л.И.** Методические аспекты курса неорганической химии /Л.И. Мартыненко, В.И. Спицын.- М.: МГУ, 1983.– 184 с.

6 **Полеес, М.Э.** Аналитическая химия / М.Э. Полеес, И.Н. Душечкина. – М. : Медицина, 1987. – 192 с.

7 **Беляева, И.И.** Задачи и упражнения по общей и неорганической химии / И.И. Беляева, Е.И. Сутягин, В.Л. Шелепина. – М.: Просвещение, 1989. – 320 с.

8 **Васильев, В.П.** Аналитическая химия/ В.П. Васильев. - М.: Высшая школа, 2002. – 320 с.

9 **Ахметов, Н.С.** Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2002. – 743 с.

10 **Глинка, Н.Л.** Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 264 с.