

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, М.А. Ильина

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Учебно-методическое пособие
по аналитической химии**

**КАЗАНЬ
2017**

УДК 543

ББК 24.4

Ш17

*Печатается по решению учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского) федерального университета*

Рецензент

доктор химических наук,
профессор кафедры аналитической химии КФУ **Э.П. Медянцева**

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Гедмина А.В., Ильина М.А.

Ш17 Окислительно-восстановительное равновесие: учеб.-метод. пособие по аналитической химии / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, М.А. Ильина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. – 28 с.

В предлагаемом учебно-методическом пособии рассматриваются основные способы уравнивания окислительно-восстановительных реакций, понятия, используемые при описании окислительно-восстановительных равновесий и формулы для количественной оценки окислительно-восстановительных реакций.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов Института фундаментальной медицины и биологии КФУ, Института экологии и природопользования и Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ по курсу «Аналитическая химия».

УДК 543

ББК 24.4

© Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А.,
Гедмина А.В., Ильина М.А., 2017

© Издательство Казанского университета, 2017

Содержание

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.....	4
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.....	8
3. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.....	9
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ.....	15
5. ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ	18
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	28

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Среди формальных понятий химии важнейшим является понятие степени окисления. **Степень окисления** – условный заряд атома элемента, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

Правила определения степени окисления:

1. **Водород** обычно проявляет степень окисления **+1** (исключение, соединения с металлами (гидриды) типа $Me^{+n}H_n^{-1}$ – у водорода степень окисления равна -1).
2. **Кислород** обычно проявляет степень окисления равную **-2** (исключения: перекись водорода $H_2O_2^{-1}$ и его соединения $Na_2O_2^{-1}$, фторид кислорода $O^{+2}F_2$).
3. **Металлы** проявляют только **+n** положительную степень окисления, степень окисления щелочных металлов равна **+1**, щелочно-земельных металлов – **+2**, алюминия – **+3**.
4. **Фтор** проявляет почти всегда степень окисления равную **-1** (F^{-1}).
5. Для элементов главных подгрупп:

высшая степень окисления (+) равна номеру группы ($N_{группы}$),

низшая степень окисления (-) равна разности: ($N_{группы} - 8$).

6. Степень окисления **свободных атомов** и атомов в молекулах **простых веществ** равна **нулю** - Na^0 , P_4^0 , O_2^0

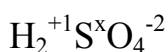
7. В **сложном веществе** алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов с учётом их индексов равна **нулю**, а в **сложном ионе** его заряду:

$$H^{+1}N^{+5}O_3^{-2}: (+1) \times 1 + (+5) \times 1 + (-2) \times 3 = 0$$

$$[S^{+6}O_4^{-2}]^{2-}: (+6) \times 1 + (-2) \times 4 = -2$$

Пример 1. Определите степени окисления всех атомов в формуле серной кислоты H_2SO_4 .

1. Проставим известные степени окисления у водорода и кислорода, а степень окисления серы примем за «x»



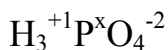
2. Составим и решим уравнение, согласно правилу 7:

$$(+1) \times 2 + (x) \times 1 + (-2) \times 4 = 0$$

$x = 6$ или **(+6)**, следовательно, у серы степень окисления равна **+6**, т.е. S^{+6}

Пример 2. Определите степени окисления всех атомов в формуле фосфорной кислоты H_3PO_4 .

1. Проставим известные степени окисления у водорода и кислорода, а степень окисления фосфора примем за «х»:



2. Составим и решим уравнение, согласно п. 7:

$$(+1) \times 3 + (x) \times 1 + (-2) \times 4 = 0$$

$x = 5$ или $(+5)$, следовательно, у фосфора степень окисления равна $+5$, т.е. P^{+5}

Пример 3. Определите степени окисления всех атомов в формуле иона аммония $(\text{NH}_4)^+$.

1. Проставим известную степень окисления у водорода, а степень окисления азота примем за «х»:



2. Составим и решим уравнение, согласно п. 7:

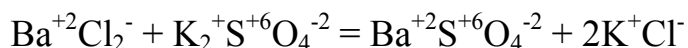
$$(x) \times 1 + (+1) \times 4 = +1$$

$x = -3$, следовательно, у азота степень окисления равна -3 , т.е. N^{-3}

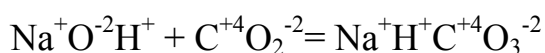
Все многообразие химических реакций, происходящих в природе, промышленности, сельском хозяйстве, биологических процессах можно разделить на 2 группы:

1) Реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. К ним относятся

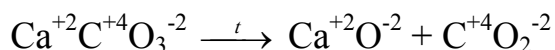
а) реакции обмена, например:



б) некоторые реакции соединения, например:

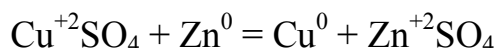


в) некоторые реакции разложения, например:

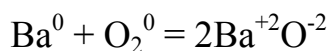


2) Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов реагирующих веществ:

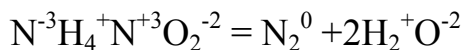
а) реакции замещения, например:



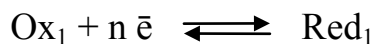
б) некоторые реакции соединения, например:



в) некоторые реакции разложения, например:



Реакции с изменением степеней окисления реагирующих веществ называют **окислительно-восстановительными** (редокс-реакции). Процесс с присоединением и с отдачей электронов рассматривают как полуреакции восстановления и окисления соответственно:



В каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления называют окисленной формой Ox , а вещество в более низкой степени окисления Red – восстановленной формой (**окислитель принимает электроны, а восстановитель отдает электроны**). Окисленная и восстановленная формы вещества составляют **сопряженную пару**. Полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой: если есть донор электронов, должен быть акцептор.

Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция:



При этом число отдаваемых и принимаемых электронов должно быть одним и тем же.

К окислителям относятся те простые вещества, элементы которых обладают высокой электроотрицательностью, т.е. неметаллы, например, F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , S и т.д. Из сложных веществ, роль окислителей играют те вещества, которые содержат атомы неметаллов, имеющие высокие степени окисления: $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$, $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, HN^{+5}O_3 , $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$.

Окислительные свойства, обуславливают не только атом с высокой степенью окисления, а весь анион. Ионы металлов также являются окислителями: Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и т.д.

К восстановителям относятся простые вещества, образованные элементами с низкой электроотрицательностью, т.е. все металлы и некоторые неметаллы (H_2 , B , C). Из сложных веществ к восстановителям относятся те, которые содержат атомы с низкими степенями окисления: $\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2$, $\text{Cr}_2^{+3}(\text{SO}_4)_3$, KCl^{-1} , H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 , $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут выполнять как функции окислителей, так и восстановителей, т.е. обладают **окислительно – восстановительной двойственностью**. Например: ряд соединений азота с различными степенями окисления:

N^{-3}H_3 - всегда восстановитель

$\text{N}_2^{-2}\text{H}_4$, $\text{N}^{-1}\text{H}_2\text{OH}$, N_2^0 , N_2^{+1}O , N^{+2}O , $\text{N}_2^{+3}\text{O}_3$, N^{+4}O_2 – обладают окислительно-восстановительной двойственностью

$\text{N}_2^{+5}\text{O}_5$ - всегда окислитель

Азот в степени окисления -3 может быть только восстановителем, т.е. может только повышать степень окисления.

Азот в степени окисления +5 всегда окислитель, повысить степень окисления не может, может только ее понизить.

Об окислительно–восстановительных свойствах элементов и соединений можно судить, руководствуясь периодической системой Д.И. Менделеева. Растворы кислот более сильные окислители, чем растворы их солей, причем окислительная активность кислот тем значительнее, чем выше их концентрация. Так раствор KNO_3 почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), разбавленная кислота HNO_3 является слабым окислителем, а концентрированная кислота HNO_3 – один из наиболее энергичных окислителей.

Задачи

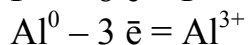
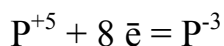
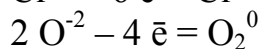
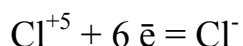
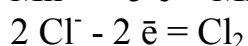
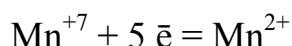
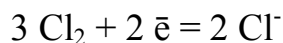
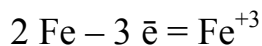
1. Определите степени окисления всех атомов в формуле ионов:

AsO_4^{3-} , MnO_4^- , ClO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, FeO_4^{2-} .

2. Определите степени окисления всех атомов в формуле кислот: HClO , HClO_4 , H_2SiO_3 , H_2S , HCl , HCN .

3. Определите степени окисления всех атомов в формуле солей: KCrO_2 , FeSO_4 , NaNO_3 , PbS , KI , NaHSO_4 .

4. Определите окислитель или восстановитель в полуреакциях:



2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В зависимости от того между какими атомами и в каких веществах происходит переход электронов все окислительно-восстановительные процессы можно разделить на 4 типа:

1) **Межмолекулярные** реакции окисления-восстановления – это реакции, в ходе которых переход электронов происходит между частицами различных веществ. Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Например:



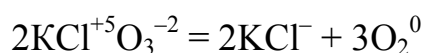
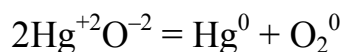
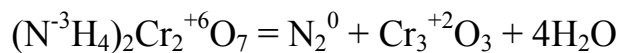
2) **Диспропорционирования (дисмутационные)** – когда атомы или ионы одного и того же элемента, содержащиеся в одной молекуле, являются и окислителем и восстановителем. Например:



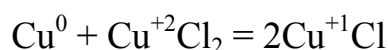
Диспропорционировать могут вещества, один из элементов которых находится в промежуточной степени окисления, т.к. степень окисления одной части атомов понижается за счет другой части таких же атомов, степень

окисления которых повышается.

3) **Внутримолекулярные** – когда окислитель и восстановитель одно и то же вещество, но изменяют степень окисления в нем атомы различных элементов. Например:



4) **Компропорционирования** – реакции, в которых участвуют два вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, например:



Задачи

Определите тип окислительно-восстановительной реакции:

5. $\text{KI} + \text{HNO}_3 = \text{KIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$
7. $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
9. $5\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
10. $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
11. $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
12. $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}$
14. $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
15. $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

3. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций и подбора стехиометрических коэффициентов используют метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций).

Метод электронного баланса является наиболее универсальным методом и применим для любых окислительно-восстановительных процессов, протекающих в любых системах (растворы, расплавы, газы). В основе этого метода лежит **следующее правило**: общее число электронов, отдаваемое атомами-восстановителями, должно совпадать с общим числом электронов, которые принимают атомы-окислители.

Пример 4. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:



Сначала определим какие из соединений являются окислителем и восстановителем, найдем их степень окисления в начале и конце реакции:



Из приведенной схемы понятно, что в процессе реакции происходит увеличение степени окисления серы с +4 до +6, таким образом, S^{+4} отдает 2 электрона и является восстановителем. Степень окисления марганца уменьшилась от +7 до +2, т.е. Mn^{+7} принимает 5 электронов и является окислителем.

Далее составляем полуреакции и находим коэффициенты при окислителе и восстановителе:



Чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, принятых окислителем, необходимо:

– число электронов, отданных восстановителем, поставить коэффициентом перед окислителем.

– число электронов, принятых окислителем, поставить коэффициентом перед восстановителем.

Таким образом, 5 электронов, принимаемых окислителем Mn^{+7} , ставим коэффициентом перед восстановителем, а 2 электрона, отдаваемых восстановителем S^{+4} коэффициентом перед окислителем:



Далее уравниваем количество атомов элементов, не изменяющих степень окисления:



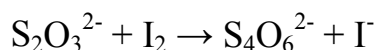
Признаком того, что коэффициенты расставлены правильно является равное количество атомов каждого из элементов в обеих частях уравнения.

Метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций)

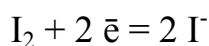
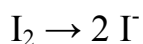
применяется для подбора коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в растворах. При этом в окислительно-восстановительном процессе принимают участие ионы или недиссоциированные молекулы. Составляя уравнение реакции можно не учитывать степень окисления данного элемента, входящего в состав молекул или ионов (например, кислорода в пероксиде водорода, марганца в перманганат-ионе, серы в сульфат-ионе), а принимать во внимание только заряд иона.

В водных растворах в реакциях окисления-восстановления могут участвовать также ионы водорода и гидроксида. Преобладание того или иного указывает, какая среда наиболее благоприятна для протекания реакции. В процессе перераспределения в системе атомов кислорода или водорода ионы водорода или гидроксида образуют воду.

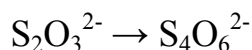
Пример 5. Составить ионно-электронное уравнение по схеме:



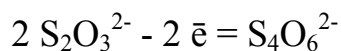
В этой схеме йод переходит в йодид-ион, приобретая электрон, следовательно, восстанавливается; тиосульфат-ион окисляется, т.е. теряет электроны. Стадия восстановления протекает следующим образом: из молекулы йода образуется два иона йода



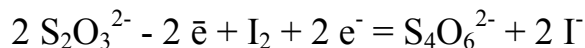
Электроны, приобретаемые атомами йода, должны быть отданы тиосульфат-ионам. Стадия окисления протекает при переходе



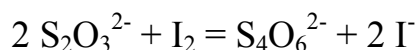
Чтобы поставить знак равенства необходимо уравнивать атомы и заряды в правой и левой частях уравнения:



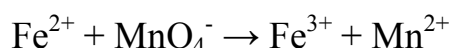
Суммарная окислительно-восстановительная реакция приобретает вид:



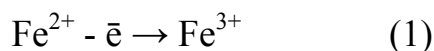
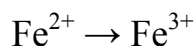
или



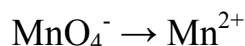
Пример 6. Составить ионно-электронное уравнение по схеме



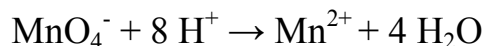
Стадия окисления очень проста:



Стадия восстановления значительно сложнее:



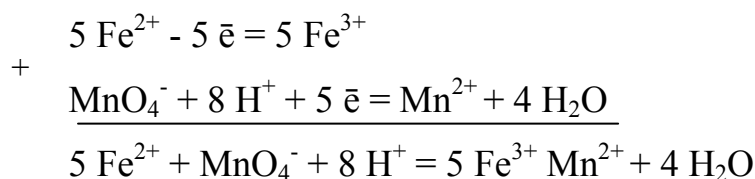
Атомы кислорода должны быть перераспределены в системе так, чтобы образовалась вода (наименее диссоциированное соединение); для этого следует в реакционную смесь ввести достаточное количество ионов водорода:



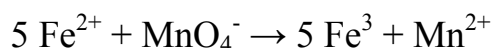
Чтобы можно было поставить знак равенства, уравниваем заряды:



Чтобы на основании уравнений (1) и (2) составить суммарное, отвечающее заданной в условии схеме, нужно принять во внимание, что в реакции (1) теряется один электрон, а в реакции (2) необходимо пять электронов; поэтому, чтобы система осталась электронейтральной, следует все члены уравнения (1) умножить на пять и после этого суммировать оба уравнения

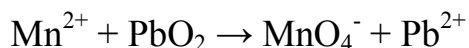


Получено ионно-электронное уравнение, отвечающее заданной схеме

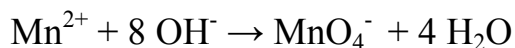
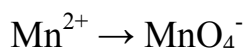


В выведенном суммарном уравнении принимают участие ионы водорода, следовательно, реакцию надо вести в кислой среде.

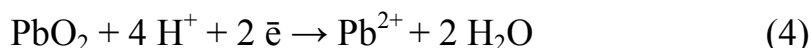
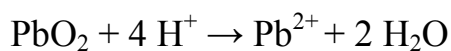
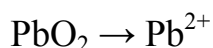
Пример 7. Вывести ионно-электронное уравнение по схеме



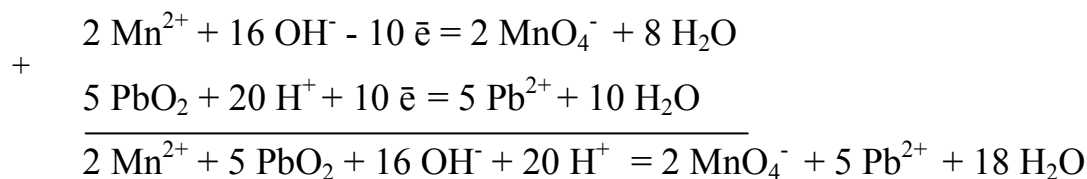
Стадия окисления:



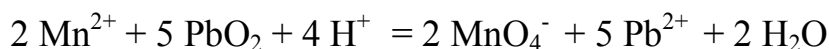
Стадия восстановления:



Для образования электронейтральной системы все члены уравнения (3) надо умножить на 2, а все члены уравнения (4) – на 5.

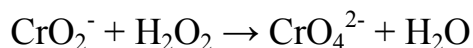


В левой части теперь находятся одновременно ионы водорода и гидроксид-ионы. Так как ионы водорода находятся в избытке, то образуется соответствующее число молекул воды, и уравнение примет вид:

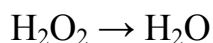


В реакциях при выводе этого окончательного уравнения участвуют ионы водорода и гидроксид-ионы, но из суммарного уравнения видно, что реакция проводится в кислой среде.

Пример 8. Составить ионно-электронное уравнение по схеме

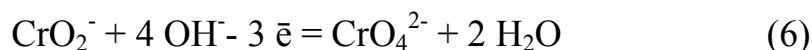
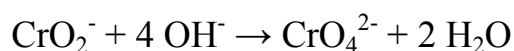
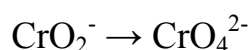


Стадия восстановления:

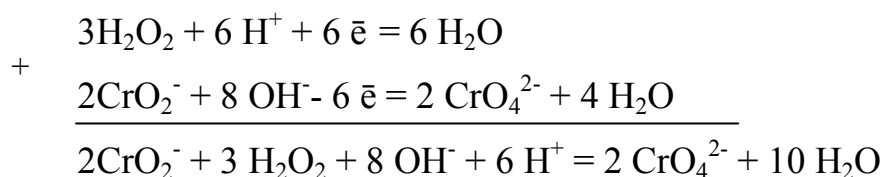




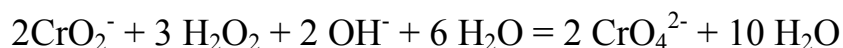
Стадия окисления:



При сопоставлении этих уравнений видим, что для электронейтральности все члены уравнения (5) надо умножить на 3, а уравнения (6) – на 2.



В левой части уравнения находятся одновременно ионы водорода и гидроксид-ионы. Так как ионы гидроксида находятся в избытке, то образуется соответствующее число молекул воды, и суммарное уравнение имеет вид



или



Реакция идет в щелочной среде.

Задачи

Составить ионно-электронные уравнения реакций, идущих по схемам

16. $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{I}_2$
17. $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$
18. $\text{S}^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + \text{I}^-$
19. $\text{Fe}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
20. $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$
21. $\text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2$
22. $\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$
23. $\text{Ag} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}$
24. $\text{VO}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{I}_2$
25. $\text{Zn} + \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Mo}^{3+}$

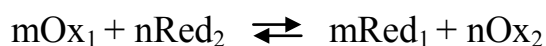
26. $\text{CuS} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S} + \text{NO}$
27. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2$
28. $\text{Bi} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{NO}$
29. $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_3^- \rightarrow \text{Cu} + \text{PO}_4^{3-}$
30. $\text{U}^{4+} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{Br}^-$
31. $\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$
32. $\text{Au}^{3+} + \text{SbH}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{Sb}^{3+}$
33. $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$
34. $\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{NO}_2^-$

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

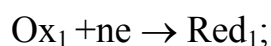
Фактор эквивалентности ($f_{\text{эКВ}}$) – число, обозначающее какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному электрону в данной окислительно-восстановительной полуреакции.

Расчет фактора эквивалента

Для окислительно-восстановительной реакции типа:

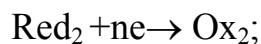


Полуреакция восстановления выражается следующим уравнением



$$f_{\text{эКВ}}(\text{Ox}_1) = 1/n;$$

Полуреакция окисления выражается следующим уравнением



следовательно,

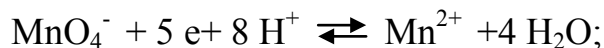
$$f_{\text{эКВ}}(\text{Red}_2) = 1/m$$

Таким образом, $f_{\text{эКВ}}$ вещества равен обратной величине числа электронов, участвующих в полуреакции окисления или восстановления.

Пример 9. Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



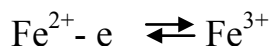
Запишем уравнения полуреакции:



С учетом количества электронов, участвующих в этой полуреакции

$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

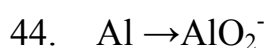
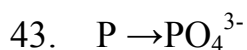
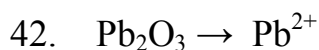
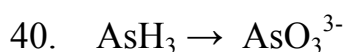
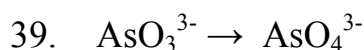
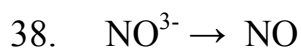
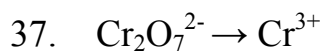
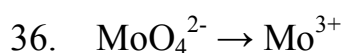
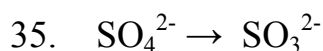
В соответствии с полуреакцией:



$$f_{\text{экв}}(\text{Fe}) = 1.$$

Задачи

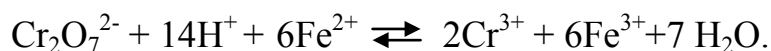
Рассчитать фактор эквивалентности для следующих полуреакций



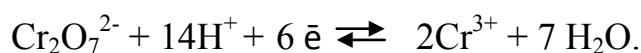
Расчет молярной массы эквивалента

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{экв}}$) вещества – масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

Пример 10. Определить молярную массу эквивалента дихромата калия в реакции с ионами железа. В ионном виде уравнение реакции имеет вид:



Уравнение полуреакции восстановления

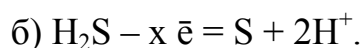
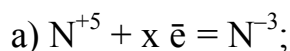


Число электронов 6, следовательно

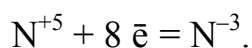
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6.$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294/6 = 49,03 \text{ г/моль} \cdot \text{ЭКВ}$$

Пример 11. Укажите число электронов в окислительных и восстановительных процессах и рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя:



а) По разности зарядов левой и правой части уравнения находим число электронов, участвующих в процессе: $n(\bar{e}) = 5 - (-3) = 8$, и уравнение восстановления N^{+5} имеет вид



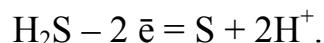
N^{+5} является окислителем, его молярная масса равна

$$M(\text{N}) = 14 \text{ г/моль}, f_{\text{ЭКВ}}(\text{N}) = 1/8.$$

Таким образом, молярная масса эквивалента азота в данном процессе составляет:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{N}) = 14/8 = 1.8 \text{ г/ моль} \cdot \text{ЭКВ}.$$

б) Число электронов, участвующих в процессе, равно $n(\bar{e}) = 0 - 2 = -2$ (полученный знак “-“ говорит о том, что в данном процессе идет отдача электронов):



H_2S - восстановитель. Его молярная масса равна

$$M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ г/моль}, f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/2.$$

Таким образом, молярная масса эквивалента восстановителя H_2S составляет:

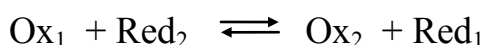
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 34/2 = 17 \text{ г/ моль} \cdot \text{ЭКВ}.$$

Задачи

Найти молярную массу эквивалента окислителей в уравнениях реакций в задачах 16-23 и восстановителей – в задачах 24-34.

5. ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ

Способность отдавать и принимать электроны у разных веществ различна. Для оценки этой способности, как и в случае любой другой химической реакции, могут служить константы равновесия реакции. Для окислительно-восстановительной реакции в общем виде



константа равновесия определяется по формуле:

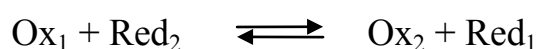
$$K = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}$$

Очевидно, чем больше численное значение константы равновесия, тем больше сдвинуто равновесие в правую сторону, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Для оценки окислительно-восстановительной способности более удобной оказалась другая термодинамическая величина – потенциал. Это связано с уникальной особенностью данного типа реакций – полуреакции окисления и восстановления можно разделить в пространстве, поскольку при переносе электронов возникает электрический ток. Следовательно, энергию химической реакции можно преобразовать в электрическую.

Энергию, затраченную или выделяемую в этом процессе, и характеризуют **окислительно-восстановительные потенциалы**. Возможность пространственного разделения полуреакций окисления и восстановления позволяет количественно описывать окислительно-восстановительные реакции не константой равновесия, а электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента – **потенциалом**.

Для самопроизвольной реакции



на электрохимическое превращение одного моля вещества затрачивается работа.

Эта работа и есть энергия Гиббса:

$$A = -\Delta G = n F E$$

где n - число электронов, F - постоянная Фарадея, E - ЭДС гальванического элемента.

Зная, что $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K^0$, получаем:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox2} a_{Red1}}{a_{Ox1} a_{Red2}}$$

При активностях всех компонентов, равных единице, второе слагаемое равно нулю

$$\text{и } E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}.$$

Величина E^0 стандартная характеристика ячейки, называемая **стандартным электродным потенциалом**.

Удобнее использовать относительные потенциалы веществ, то есть удобнее измерять ЭДС, поместив в один из сосудов компоненты какой-либо одной полуреакции, приняв ее за "точку отсчета".

В качестве такового принят **стандартный водородный электрод (СВЭ)**.

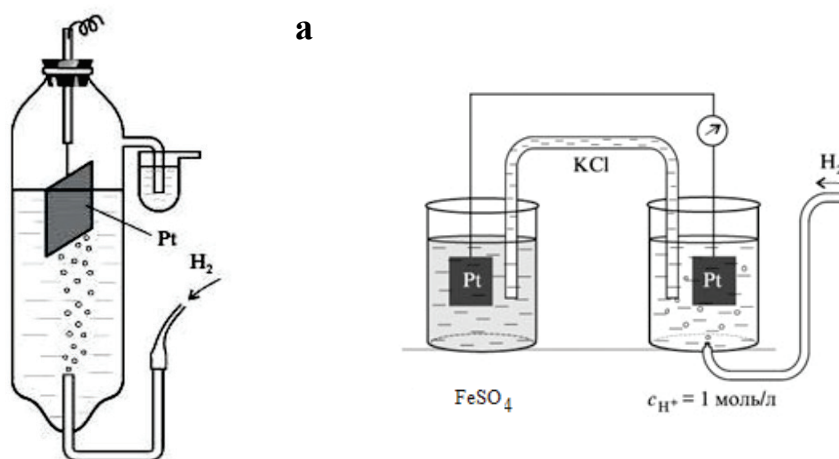


Рис. 1. Схематическое изображение стандартного водородного электрода (а) и гальванического элемента (б)

Он представляет собой платиновую пластинку, электролитически покрытую платиновой чернью, которую насыщают газообразным водородом (Рис. 1а). При погружении такого электрода в раствор соляной (или серной)

кислоты с $a_{H^+} = 1$, устанавливается равновесие: $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$. В этом случае потенциал полуреакции принят равным нулю.

Для измерения потенциала полуреакции нужно составить гальванический элемент из водородного электрода и электрода, на котором протекает интересующая нас полуреакция. При этом, в одних случаях протекает реакция восстановления H^+ , в других - окисления H_2 .

Для измерения составляют гальванический элемент (Рис. 1б). Возьмем два сосуда. В один, содержащий кислоту, опустим платиновую проволоку, электролитически покрытую платиновой чернью и насыщенную газообразным водородом – это и есть стандартный водородный электрод. В другой сосуд поместим раствор $Fe_2(SO)_4$ и опустим платиновую проволоку. Соединим между собой оба электрода.

Схематически данный гальванический элемент можно представить следующим образом:



Рассмотренный гальванический элемент состоит из двух полуэлементов. На схеме полуэлементы отделены друг от друга двумя вертикальными линиями, окисленная и восстановленная формы в каждом из полуэлементов разделены одной вертикальной линией. Результатом измерения при стандартных условиях является стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , который выражается в вольтах.

Водородный электрод может служить катодом, либо анодом, в зависимости от того, какой полуэлемент соединен с ним. За знак электродного потенциала принимают действительный знак электрода с измеренным потенциалом относительно СВЭ.

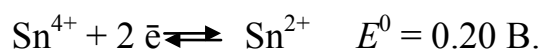
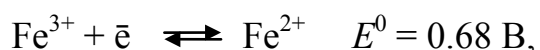
Значения стандартных окислительных потенциалов приводятся в справочных таблицах. По соглашению ИЮПАК полуреакции в таблицах всегда записывают в форме восстановления, т.е. слева записывают окисленную форму.

Стандартные потенциалы множества окислительно-восстановительных пар измерены и приводятся в таблицах. Знак потенциала указывает, самопроизвольно ли протекает реакция восстановления в паре с СВЭ.

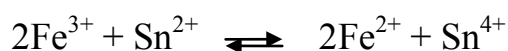
Чем больше E^0 Ох/Red, тем более сильным окислителем является форма Ох и более слабым восстановителем форма Red.

На основании сопоставления стандартных потенциалов веществ, участвующих в реакции, можно определить направления реакции окисления-восстановления.

Пример 8. Например, известно, что стандартные потенциалы приведенных ниже реакций окисления-восстановления равны:



Потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ более положителен ($E^0 = 0.68 \text{ В,}$), чем потенциал полуреакции $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ($E^0 = 0.20 \text{ В}$), поэтому ионы Fe^{3+} являются окислителями по отношению к ионам Sn^{2+} и реакция будет проходить следующим образом:



Итак, различают **стандартные и формальные (или реальные) окислительно-восстановительные потенциалы.**

Стандартный редокс-потенциал любой системы – это потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) в стандартных условиях. Потенциал СВЭ принят равным нулю. Стандартные условия: температура - 25 °С, давление - 101325 Па, концентрации растворов – 1 М.

Реальные или равновесные потенциалы процессов окисления-восстановления могут значительно отличаться от стандартных.

Зависимость равновесных потенциалов от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и других факторов описывает **уравнение Нернста:**

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \text{ где}$$

R- молярная газовая постоянная, 8.314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹

T - абсолютная температура, К

n - число электронов в полуреакции

F - постоянная Фарадея, 96500 Кл

$E^0_{Ox/Red}$ - стандартный электродный потенциал, В

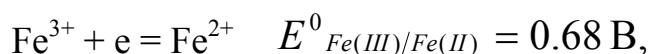
Если в уравнение ввести постоянные величины (R, F, T) и натуральный логарифм заменить десятичным (коэффициент перехода 2.3026), тогда при 25°C уравнение имеет следующий вид:

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

В практической деятельности удобнее пользоваться концентрациями, а не активностями. Активность связана с концентрацией иона зависимостью $a = f \cdot c$, где f - коэффициент активности. В разбавленных растворах коэффициент активности близок к единице, поэтому можно пользоваться другой формой уравнения Нернста:

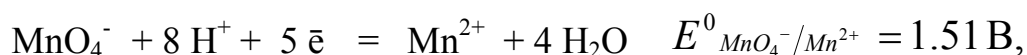
$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Пример 12.



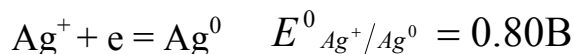
$$E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Пример 13.



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Пример 14.



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0.80 + \frac{0.059}{1} \lg[\text{Ag}^+]$$

Факторы, влияющие на редокс-потенциал

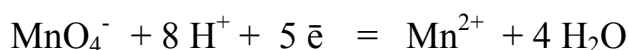
1. Влияние pH

Изменение концентрации ионов H^+ и OH^- вызывает изменение потенциала окислительно-восстановительной системы.

Пример 15.

Определить реальный потенциал системы $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ при pH 5, если $E^0 = 1.51$ В.

Запишем уравнение реакции для рассматриваемой системы:



Из уравнения видно, что реакция протекает в кислой среде. В этом случае концентрация ионов водорода входит в уравнение Нернста

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Если pH 5, то $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л, то

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E = 1.51 + 0.019 \lg [\text{H}^+]^8 = 1.51 + 0.012 \lg [10^{-5}]^8 = 1.51 - 0.47 = 1.04 \text{ В.}$$

Итак, уменьшение pH раствора от 0 до 4 приводит к уменьшению формального потенциала системы $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ от 1.51 В до 1.04 В.

2. Влияние комплексообразования

Окисленная или восстановленная форма системы могут связываться в комплексы, изменяя концентрацию участников редокс пары, тем самым изменяя значение потенциала.

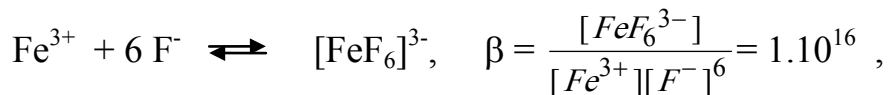
Пример 16.

Определить реальный потенциал системы $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в присутствии F^- -ионов

В отсутствие F^- -ионов:



В присутствии F^- -ионов происходит образование комплекса $[FeF_6]^{3-}$, что ведет к уменьшению концентрации Fe^{3+} -ионов



$$[Fe^{3+}] = \frac{[FeF_6^{3-}]}{\beta [F^-]^6} = \frac{1}{10^{16}} = 10^{-16}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.68 + 0.058 \lg 10^{-16} = 0.68 - 0.93 = 0.25 \text{ В}$$

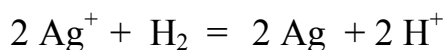
Итак, в присутствии F^- -ионов формальный потенциал системы $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ уменьшился до $E = 0.25 \text{ В}$.

3. Влияние образования малорастворимых соединений

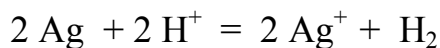
Существенное влияние на потенциал и направление реакции в редокс-системах оказывает образование малорастворимого соединения.

Пример 17.

Например, металлическое серебро не окисляется ионами водорода, т.к. $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.80 \text{ В}$, а $E^0_{2H^+/H_2} = 0.00 \text{ В}$, т.е. в отсутствие I^- -ионов протекает реакция

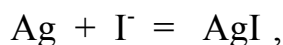


а реакция



практически не протекает.

Введение в систему I^- -ионов приводит к образованию с ионами серебра осадка AgI :



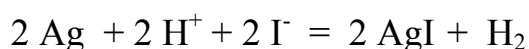
и соответственно, к уменьшению концентрации ионов Ag^+ , расчет которой осуществляется с учетом константы растворимости:

$$K_s = [Ag^+][I^-] = 10^{-16}, [Ag^+] = K_s/[I^-] = 10^{-16}/1 = 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Уравнение Нернста для системы $Ag^+ \rightarrow Ag$ имеет вид:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,058}{1} \lg[Ag^+] = 0.80 + 0.058 \lg 10^{-16} = -0.13 \text{ В}$$

Таким образом, введение Γ^- -ионов приводит к снижению потенциала системы $Ag^+ \rightarrow Ag$, который становится меньше ($E = -0.13 \text{ В}$), чем потенциал СВЭ ($E^0 = -0.0 \text{ В}$), что способствует протеканию рассматриваемой реакции в другом направлении:



Задачи

Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал систем:

45. AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} при pH 8 ($E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0.57 \text{ В}$).
46. $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ при концентрации $[Cr_2O_7^{2-}] = 0.1 \text{ моль/л}$, $[Cr^{3+}] = 0.05 \text{ моль/л}$ и pH равном 3 ($E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1.35 \text{ В}$).
47. MnO_4^-/Mn^{2+} в растворе объемом 300 мл, в котором содержится 0.07 моль/л $KMnO_4$, 0.03 моль/л $MnSO_4$ и pH которого равен 2 ($E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 \text{ В}$).
48. $Cu^{2+}, I^-/CuI$, если известен стандартный потенциал системы $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.16 \text{ В}$.
49. Fe^{3+}/Fe^{2+} в 2 М растворе фторида аммония ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 \text{ В}$).
50. Cu^{2+}/Cu^+ в присутствии 1 моль/л NH_3 ($E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.17 \text{ В}$).

Таблица 1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакции	E^0 , В
$F_2 + 2 e^- \rightarrow 2 F^-$	2,87
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Pb + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,45
$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,35
$2 NO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow N_2 + 6 H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2 H_2O + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2 I^-$	0,54
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3 e^- \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0
$Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0,25

Полуреакции	E^0 , В
$\text{Co}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{S} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,45
$\text{Cr}^{3+} + 3 \bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,71
$\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,05
$\text{Al}^{3+} + 3 \bar{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{Mg}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,34
$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}$	-2,9
$\text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Rb}$	-2,99
$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,02

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Основная литература

1. Основы аналитической химии: в 2 томах: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химическим направлениям / под ред. акад. Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер.. – М.: Академия, 2012. – Т. 1. – 383 с.
2. Основы аналитической химии. В 2 т. / Под ред. Золотова Ю.А. - 6-е изд., – М.: Академия, 2014. – Т. 1. – 400 с.
3. Кристиан, Г. Аналитическая химия: в 2 томах / Г. Кристиан; пер. с англ. А.В. Гармаша [и др.]; вступ. ст. акад. РАН Ю.А. Золотова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – Т. 1. – 623 с.
4. <http://chemistry-chemists.com/forum/viewtopic.php?f=9&t=18&p=1928#p1928>

Дополнительная литература

1. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 томах. / Под ред. Р. Кельнера – М.: Мир, АТС, 2004. – Т. 1. – 608 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии – М.: Мир, 2001. – 267 с.
4. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под. ред. В.Ф. Тороповой. – Казань: Изд-во Каз. ун-та, 1987. - 254 с.

Учебное издание

Шайдарова Лариса Геннадиевна
Челнокова Ирина Александровна
Гедмина Анна Владимировна
Ильина Марина Андреевна

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Учебно-методическое пособие
по аналитической химии**

Подписано в печать 12.10.2017.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 1,62.
Тираж 100 экз. Заказ 146/10

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28