

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»

Кафедра «Общая и неорганическая химия»

# **ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

Методические указания к лабораторным и практическим занятиям по курсу  
общей химии для студентов химических и нехимических специальностей  
дневных, вечерних и заочных форм обучения

Составители: А.Д. Самсонова, А.Л.Галкин, Т.В.Сазонтьева

УДК 54 (07)

Окислительно-восстановительные реакции: методические указания к лабораторным и практическим занятиям по курсу общей химии для студентов химических и нехимических специальностей дневных, вечерних и заочных форм обучения/ НГТУ им. Р.Е. Алексеева сост.: А.Д. Самсонова, А.Л.Галкин, Т.В.Сазонтьева. Н.Новгород, 2012. 36 с.

Предложены теоретическая часть, вопросы и задачи для домашних и практических занятий, а также описание лабораторных работ по теме «Окислительно-восстановительные реакции»

Научный редактор Паничева Г.А.

Редактор Э. Б. Абросимова

Подп. к печ. 10.09.2012 Формат 60x84 1/16. Бумага газетная. Печать  
офсетная. Печ. л. 2,25. Уч.-изд. л. . Тираж 1500 экз. Заказ

Нижегородский государственный технический университет  
Типография НГТУ. 603950, Н.Новгород, ул. Минина, 24.

© Нижегородский государственный технический  
университет, им. Р.Е. Алексеева, 2012

## Теоретическая часть

### ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции можно разделить на два типа. К первому относятся реакции, которые идут без изменения степени окисления атомов реагирующих веществ. В таких реакциях взаимодействие электронных оболочек у реагирующих частиц сводится к образованию общих молекулярных орбиталей. Все электроны остаются общей принадлежностью этих частиц, между которыми возникает ковалентная связь.

Ко второму типу относятся реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. В таких реакциях столкновение частиц сопровождается переходом электронов от одного из реагентов к другому. Эти реакции получили название «ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ». В отечественной литературе часто используется сокращение ОВР, а в иностранной REDOX от латинских восстановление-окисление. Окислительно-восстановительная реакция – это единый процесс, состоящий из двух полуреакций: полуреакции окисления и полуреакции восстановления, которые идут одновременно.

*Окисление* – это процесс потери электронов атомом, молекулой или ионом.

*Восстановление* – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Частица, отдающая свои электроны, в ходе реакции окисляется. Ее принято называть ВОССТАНОВИТЕЛЕМ (обозначим ее как ВОС):



Частица, которая эти электроны присоединяет, в ходе реакции восстанавливается. Ее принято называть ОКИСЛИТЕЛЕМ (обозначим ее как ОК):



Например, в реакции  $\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+2}{\text{CuSO}}_4 \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+2}{\text{ZnSO}}_4$

$\overset{0}{\text{Zn}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{\text{Zn}}$  (полуреакция окисления)  
Восстановитель      окисленная форма

$\overset{+2}{\text{Cu}} + 2\bar{e} = \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}}$  (полуреакция восстановления)  
Окислитель      восстановленная форма

Окислительно-восстановительные реакции очень широко распространены в природе. К ним относятся реакции фотосинтеза у растений, дыхание живых организмов, процессы горения и коррозии металлов и многие другие.

### СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Для характеристики окислительно-восстановительной способности частиц важное значение имеет такое понятие, как степень окисления. **СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ** – это заряд, который мог бы возникнуть у атома в молекуле или ионе, если бы все его связи с другими атомами оказались разорваны, а общие электронные пары ушли с более электроотрицательными элементами.

В отличие от реально существующих зарядов у ионов, степень окисления показывает лишь условный заряд атома в молекуле. Она может быть отрицательной, положительной и нулевой. Например, степень окисления атомов в простых веществах равна «0» ( $\overset{0}{\text{H}}_2$ ,  $\overset{0}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{0}{\text{S}}$ ,  $\overset{0}{\text{N}}_2$ ). В химических соединениях атомы могут иметь постоянную степень окисления или переменную. У металлов главных подгрупп I, II и III групп Периодической системы в химических соединениях степень окисления, как правило, постоянна и равна соответственно  $\text{Me}^{+1}$ ,  $\text{Me}^{+2}$  и  $\text{Me}^{+3}$  ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ). У атома фтора всегда -1. У хлора в соединениях с металлами всегда -1. В подавляющем числе соединений кислород имеет степень окисления -2 (кроме пероксидов, где его степень окисления -1), а водород +1 (кроме гидридов металлов, где его степень окисления -1).

Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона. Эта взаимосвязь позволяет рассчитывать степени окисления атомов в сложных соединениях.

В молекуле серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  атом водорода имеет степень окисления +1, а атом кислорода -2. Так как атомов водорода два, а атомов кислорода четыре, то мы имеем два «+» и восемь «-». До нейтральности не хватает шесть «+». Именно это число и является степенью окисления серы -

$\text{H}_2\overset{+1}{\text{S}}\overset{+6}{\text{O}}_4^{-2}$ . Молекула дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  состоит из двух атомов калия, двух атомов хрома и семи атомов кислорода. У калия степень окисления всегда +1, у кислорода -2. Значит, мы имеем два «+» и четырнадцать «-». Оставшиеся двенадцать «+» приходятся на два атома хрома, у каждого из которых степень окисления равна +6 ( $\overset{+1}{\text{K}}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\overset{-2}{\text{O}}_7$ ).

### ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Из определения процессов восстановления и окисления следует, что, в принципе, в роли окислителей могут выступать простые и сложные вещества, содержащие атомы, которые находятся не в низшей степени окисления и поэтому могут понижать свою степень окисления. Аналогично в роли восстановителей могут выступать простые и сложные вещества, содержащие атомы, которые находятся не в высшей степени окисления и поэтому могут повышать свою степень окисления.

К наиболее сильным окислителям относятся:

- 1) простые вещества, образуемые атомами, имеющими большую электроотрицательность, т.е. типичные неметаллы, расположенные в главных подгруппах шестой и седьмой групп периодической системы: F, O, Cl, S (соответственно  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S);
- 2) вещества, содержащие элементы в высших и промежуточных

положительных степенях окисления, в том числе в виде ионов, как простых, элементарных ( $\text{Fe}^{3+}$ ), так и кислородосодержащих, оксоанионов (перманганат-ион -  $\text{MnO}_4^-$ );

3) перекисные соединения.

Конкретными веществами, применяемыми на практике в качестве окислителей, являются кислород и озон, хлор, бром, перманганаты, дихроматы, кислородные кислоты хлора и их соли (например,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_4$ ), азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ), концентрированная серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), диоксид марганца ( $\text{PbO}_2$ ), пероксид водорода и пероксиды металлов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).

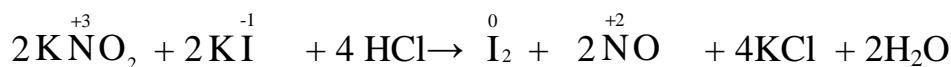
К наиболее сильным восстановителям относятся:

- 1) простые вещества, атомы которых имеют низкую электроотрицательность («активные металлы»);
- 2) катионы металлов в низких степенях окисления ( $\text{Fe}^{2+}$ );
- 3) простые элементарные анионы, например, сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$ ;
- 4) кислородосодержащие анионы (оксоанионы), соответствующие низшим положительным степеням окисления элемента (нитрит  $\text{NO}_2^-$ , сульфит  $\text{SO}_3^{2-}$ ).

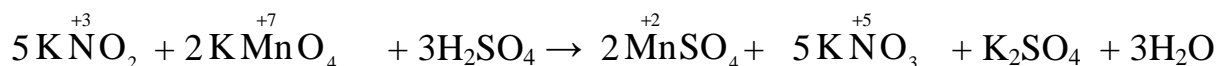
Конкретными веществами, применяемыми на практике в качестве восстановителей, являются, например, щелочные и щелочноземельные металлы, сульфиды, сульфиты, галогенводороды (кроме  $\text{HF}$ ), органические вещества – спирты, альдегиды, формальдегид, глюкоза, щавелевая кислота, а также водород, углерод, монооксид углерода ( $\text{CO}$ ) и алюминий при высоких температурах.

В принципе, если в состав вещества входит элемент в промежуточной степени окисления, то эти вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Все зависит от

«партнера» по реакции: с достаточно сильным окислителем оно может реагировать как восстановитель, а с достаточно сильным восстановителем – как окислитель. Так, например, нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  в кислой среде выступает в роли окислителя по отношению к иону  $\text{I}^-$ :



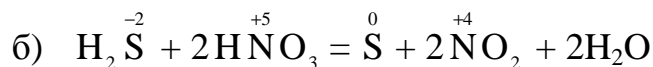
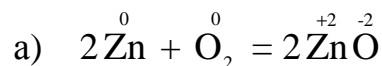
и в роли восстановителя по отношению к перманганат-иону  $\text{MnO}_4^-$



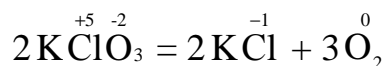
## КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Основой для классификации ОВР служит местоположение окислителя и восстановителя.

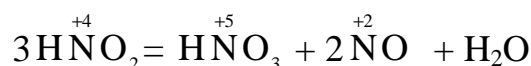
1. **Межатомные** (а) или **межмолекулярные** (б) ОВР. Окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ.



2. **Внутримолекулярные ОВР.** Окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества.



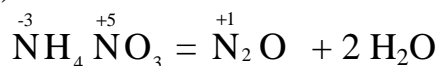
3. **Реакции диспропорционирования** (дисмутации, самоокисления-самовосстановления). Окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящиеся в промежуточной степени окисления и входящие в состав одного вещества. Часть атомов повышает свою степень окисления, а другая часть ее понижает.



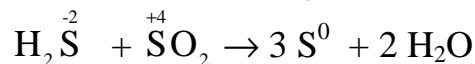
4. **Реакции конпропорционирования** – это реакции, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления, переходят к промежуточной степени окисления.

Реакции конпропорционирования могут быть:

а) *внутримолекулярными* (в соединении имеется элемент с разными степенями окисления):



б) *межмолекулярными* (в разных соединениях имеется один и тот же элемент с разными степенями окисления)



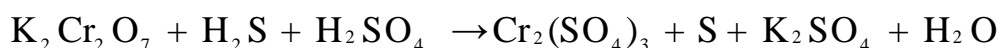
## СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

При составлении уравнений ОВР нужно учесть, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

В химии условный заряд электрона принят за «-1» и обозначается  $\bar{e}$ . Для подбора стехиометрических коэффициентов можно использовать несколько методов, из которых наиболее распространены два: метод электронного баланса и метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций).

**1.Метод электронного баланса** является наиболее универсальным методом, и применим для любых окислительно-восстановительных процессов, протекающих в любых системах (растворы, расплавы, газы). В основе метода лежит принцип сравнения степеней окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции с последующим составлением схемы электронного баланса.

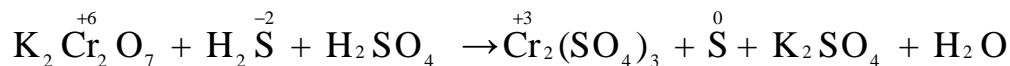
В качестве примера рассмотрим реакцию взаимодействия дихромата калия с сероводородом в кислой среде:



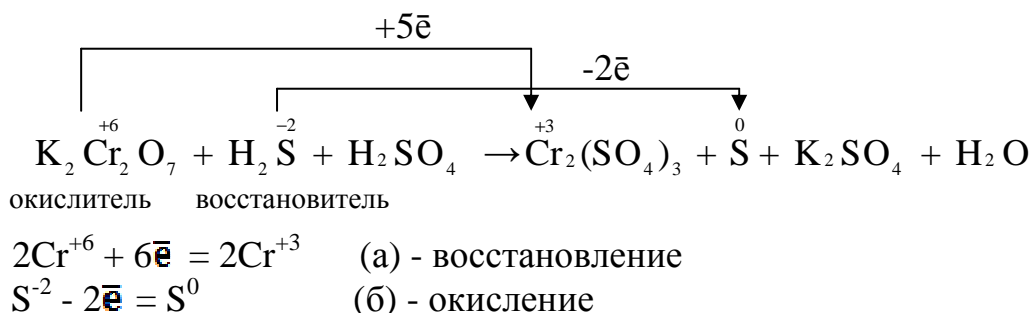
Для расстановки коэффициентов выполняем следующие действия.

1.1. Определяем элементы, атомы которых изменяют степень окисления:





1.2. Находим окислитель и восстановитель в данной ОВР, составляем схему перехода электронов от восстановителя к окислителю и пишем отдельно электронные уравнения процессов окисления и восстановления, с учетом того, что количество атомов, входящих в соединение, должно сохраняться. Например, в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  имеется два атома Cr, следовательно, в схеме они должны присутствовать:



1.3. Уравниваем число электронов в процессе окисления и восстановления (электронный баланс). В приведенной схеме необходимо уравнение (б) умножить на 3, тогда будет принято и отдано по 6 электронов. После умножения уравнения складываются как обычные алгебраические, а электроны сокращаются.

$$\begin{array}{r}
 + \left\{ \begin{array}{l} 2\text{Cr}^{+6} + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{+3} \\ \text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0 \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array} \right. \\
 \hline
 2\text{Cr}^{+6} + 3\text{S}^{-2} = 2\text{Cr}^{+3} + 3\text{S}^0
 \end{array}$$

1.4. Полученные коэффициенты называют основными. Они переносятся в молекулярную схему реакции и ставятся перед соответствующими веществами. Так как в молекулах дихромата калия и сульфата хрома содержится по два атома хрома, двойки перед этими веществами опускаются.



1.5. Окончательно уравниваем число атомов каждого элемента в обеих частях молекулярного уравнения. Продукты реакции ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ),

имеющие коэффициенты по единице, содержат **4** моль сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), которые содержатся в серной кислоте, следовательно, перед ней ставится коэффициент **4**. Чтобы количество атомов водорода было одинаково в левой и правой части уравнения, перед водой ставится коэффициент **7**:



Проверка количества остальных атомов показывает, что все коэффициенты подобраны.

**2. Метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций)** применяется для подбора коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в растворах. Метод оперирует с реально существующими в растворах частицами и позволяет учитывать влияние среды раствора (т.е. pH) на процессы окисления и восстановления частиц. В качестве частиц среды в водных растворах могут принимать участие следующие частицы.

Таблица 1

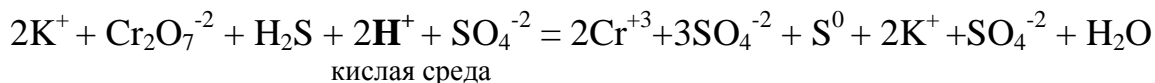
Кислотность (pH)	Исходные частицы	Продукты
Кислая среда (pH < 7)	$\text{H}^+$ и $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ и $\text{OH}^-$
Нейтральная среда (pH = 7)	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+$ и $\text{OH}^-$
Щелочная среда (pH > 7)	$\text{H}_2\text{O}$ и $\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$ и $\text{OH}^-$

В качестве примера рассмотрим ту же реакцию.

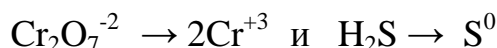
2.1. Молекулярная схема реакции:



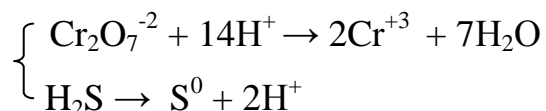
2.2. Записываем это уравнение в ионно-молекулярной форме. Для этого необходимо все сильные электролиты представить в виде ионов, а слабые электролиты, газы и малорастворимые вещества оставляем в виде молекул. К сильным электролитам относятся все хорошо растворимые соли, часть кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.), щелочи ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.). Степень окисления атомов не используют, а учитывают заряды реальных ионов и характер среды, в которой идет окислительно-восстановительный процесс.



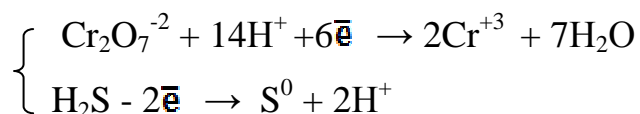
2.3. Определяем частицы, изменившие свой заряд или состав:



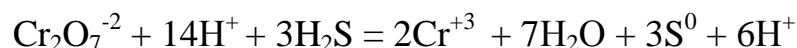
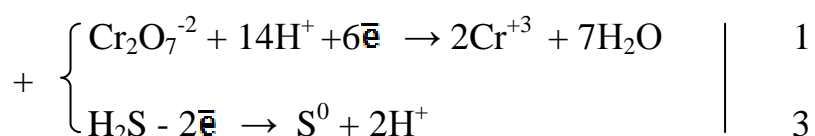
2.4. На основании этих превращений составляем полуреакции окисления и восстановления с участием частиц среды (см. табл.1). Анион дихромата потерял 7 моль атомов кислорода, которые в кислой среде связываются 14 моль ионами водорода и превращаются в воду. Молекула сероводорода потеряла 2 моль ионов водорода.



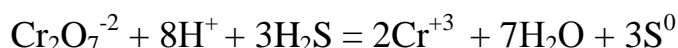
2.5. Полученные полуреакции необходимо уравнивать по зарядам. В первом уравнении слева суммарный заряд равен (+12), а справа – (+6), значит, дихромат-ион присоединил 6 электронов и восстанавливается. Во втором уравнении слева (0), а справа – (+2). Молекула сероводорода потеряла 2 электрона и окислилась.



2.6. Для соблюдения электронного баланса второе уравнение необходимо умножить на 3, после чего просуммировать уравнения.



После сокращения подобных частиц в левой и правой частях уравнения получим суммарное ионно-молекулярное уравнение, которое отражает смысл произошедшей реакции.



Перенос полученных коэффициентов в молекулярную схему реакции позволяет получить ее полное уравнение:

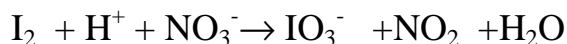


Иногда в реакции окислитель является одновременно и средой. Например, в реакции:

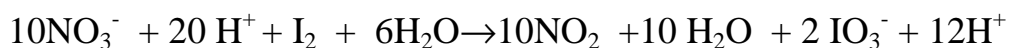
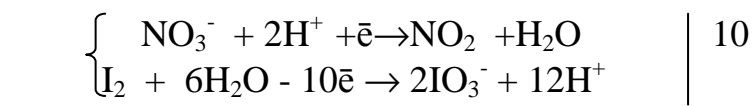


азотная кислота  $\text{HNO}_3$  одновременно содержит окислитель ион  $\text{NO}_3^-$  и создает кислую среду (наличие ионов  $\text{H}^+$ ).

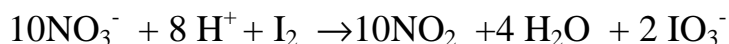
Представим молекулярное уравнение в ионно-молекулярном виде:



Далее составим полуреакции окисления и восстановления с участием частиц среды (см.табл.1) и для соблюдения электронного баланса умножим первое уравнение на 10, а затем полуреакции просуммируем :



После сокращения подобных частиц в левой и правой частях уравнения получим суммарное ионно-молекулярное уравнение:



Затем полученные коэффициенты перенесем в молекулярную схему реакции. Учитывая, что ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$  входят в состав одного и того же соединения, а количество их разное, перед  $\text{HNO}_3$  ставится максимальный коэффициент, так как часть азотной кислоты расходуется на создание кислой среды. Таким образом, полное уравнение:



Метод полуреакций позволяет определить коэффициенты перед всеми веществами, участвующими в реакции, что значительно упрощает подбор дополнительных коэффициентов.

## НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Направление самопроизвольного протекания ОВР определяется так же, как и у всех других реакций – по знаку изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$ ). Если в результате реакции свободная энергия системы убывает, то такая реакция термодинамически разрешена ( $\Delta G_{\text{x.p.}}^0 < 0$ ).

Для окислительно-восстановительных реакций существует взаимосвязь между изменением свободной энергии и электродвижущей силой (ЭДС):

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = -nF\Delta E \quad (1)$$

В этом уравнении  $n$ -число электронов, участвующих в ОВР,  $F \approx 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{час/моль}$  – число Фарадея (эту величину часто называют одним фарадеем),  $\Delta E$  – ЭДС окислительно-восстановительной системы.

Для стандартных условий:  $\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = -nF\Delta E^0$ .

Условие самопроизвольности реакции  $\Delta G_{\text{x.p.}}^0 < 0$ . В ур. (1)  $n$  и  $F$  – константы, следовательно, окислительно-восстановительная реакция термодинамически разрешена, если  $\Delta E > 0$ .

В свою очередь, ЭДС рассчитывается как разность потенциала окислителя ( $E_{\text{ок}}$ ) и восстановителя ( $E_{\text{восс}}$ ):  $\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восс}} > 0$ . Из этого соотношения следует, что ОВР будет протекать самопроизвольно в прямом направлении, если  $E_{\text{ок}} > E_{\text{восс}}$ .

Реальные ОВР начинают протекать самопроизвольно с заметной скоростью, если ЭДС системы превышает 0,4 В.

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Величина окислительно-восстановительного потенциала (ОВ-потенциала) зависит от химической природы материала электрода, температуры, концентрации и природы потенциалопределяющих частиц в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^x_{\text{окисл}}}{a^y_{\text{восст}}} \quad (2)$$

В этом уравнении  $E$  – электродный потенциал (В);  $E^0$  – стандартный электродный потенциал (В);  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура (К);  $n$  – число моль электронов в полуреакции;  $F$  – число Фарадея;  $a_{\text{окисл}}$  – активность окисленной формы потенциалоопределяющих частиц (моль/л);  $a_{\text{восст}}$  – активность восстановленной формы потенциалоопределяющих частиц (моль/л).

Введем несколько упрощений:

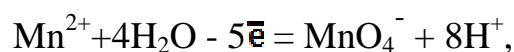
1) при стандартной температуре 298К и переходе к десятичным логарифмам, получим  $\frac{2,303RT}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500} = 0,059$  В;

2) для разбавленных растворов активности с достаточным приближением могут быть заменены концентрациями ( $a_{\text{окисл}} = [\text{окисл}]$ ,  $a_{\text{восст}} = [\text{восст}]$ ). В результате для стандартной температуры уравнение принимает следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]^x}{[\text{восст}]^y} \quad (3)$$

где « $x$ » и « $y$ » коэффициенты перед окисленной и восстановленной формой потенциалоопределяющих частиц в ОВ-полуреакции.

Например, для полуреакции окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$



в которой слева – восстановленная форма потенциалоопределяющих частиц, а справа – окисленная форма, уравнение Нернста для стандартной температуры будет иметь следующий вид:

$$E = +1,507 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Подлогарифмическое выражение является константой равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}, \text{ поэтому уравнение (3) может быть представлено в}$$

следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K. \quad (4)$$

Если электродная система состоит из металлического электрода, опущенного в раствор, содержащий одноименные ионы  $Me^0 - n\bar{e} = Me^{+n}$ , то уравнение Нернста при стандартной температуре приобретает следующий

вид:

$$E = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{+n}] \quad (5)$$

Для окислительно-восстановительных реакций исходя из соотношения  $\Delta G_{x.p}^0 = -nF\Delta E$  и  $\ln K = -\Delta G_{x.p}^0 / RT$  можно вычислить значения константы равновесия:

$$\ln K = \frac{nF(E_{ок} - E_{восс})}{RT} \quad (6)$$

$E_{ок}$  – потенциал окислителя,  $E_{восс}$  – потенциал восстановителя.

Для стандартной температуры и десятичных логарифмов:

$$\lg K = \frac{(E_{ок}^0 - E_{восс}^0)n}{0,059}. \quad (7)$$

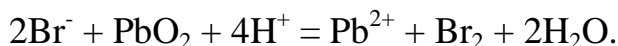
### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

ПРИМЕР 1 Для реакции

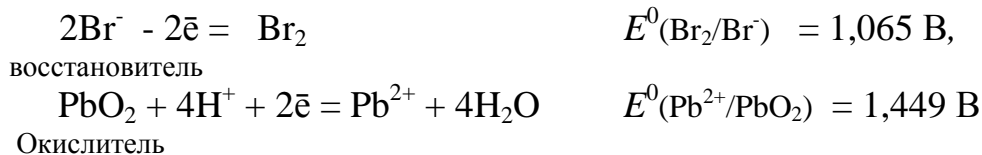


установить направление возможного протекания ее при стандартных условиях.

РЕШЕНИЕ. Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



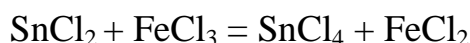
Затем представим его в виде полуреакций, с указанием табличных значений ОВ-потенциалов:



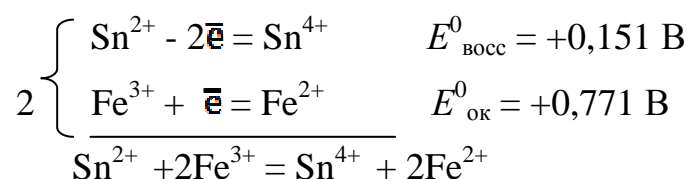
Потенциал окислителя  $E^0_{\text{ок}}$  больше, чем потенциал восстановителя  $E^0_{\text{восс}}$ , следовательно, приведенная реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

ПРИМЕР 2. \_ Могут ли в стандартных условиях одновременно находиться в растворе хлориды двухвалентного олова и трехвалентного железа?

РЕШЕНИЕ. Представим данную систему в виде реакции

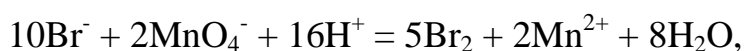


Определим по таблице значения стандартных электродных потенциалов полуреакций.



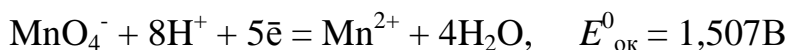
В данном примере  $E_{\text{ок}} > E_{\text{восс}}$ , т.е. реакция в стандартных условиях будет протекать самопроизвольно в прямом направлении и, следовательно, указанные хлориды будут реагировать между собой, поэтому одновременное нахождение их в растворе невозможно.

ПРИМЕР 3. Рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной системы при стандартных условиях:



если  $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,065\text{В}$ ;  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,507\text{В}$ .

РЕШЕНИЕ. Представим данную реакцию в виде полуреакций окисления и восстановления:



Константа равновесия  $K$  окислительно-восстановительной реакции с окислительно-восстановительными потенциалами связана следующим соотношением:



$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0)n}{0,059}$$

Окислителем в данной реакции является  $\text{MnO}_4^-$ , а восстановителем –  $\text{Br}^-$ . В окислительно-восстановительном процессе участвуют 10 электронов. Отсюда:

$$\lg K = \frac{(1,507 - 1,065)10}{0,059} = 76,27,$$

$$K = 1,86 \cdot 10^{76}.$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция  $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ , если  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$  моль/л, а  $\text{pH} = 5$ .

РЕШЕНИЕ. Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяем по уравнению:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{PbO}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Концентрация  $[\text{PbO}_2]$  (как твердого вещества) и  $[\text{H}_2\text{O}]$  принимаются постоянными и включены в  $E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 = +1,449$  В,  $n=2$  – число электронов. С учетом этого,

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

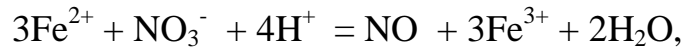
Исходя из того, что  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  или  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ , данное уравнение принимает вид:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-\text{pH}})^4}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

Подставляя значения  $E^0$  и концентраций ионов, получаем

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,449 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-5})^4}{0,1} = 1,449 + \frac{0,059}{2} (-19) = 0,889 \text{ В}$$

ПРИМЕР 5. Рассчитайте ЭДС окислительно-восстановительной системы



если  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1}$  моль/л, а  $\text{pH} = 3$ .

РЕШЕНИЕ. Выразим данную ОВ-систему в виде окислительно-восстановительных полуреакций с указанием стандартных ОВ-потенциалов:



Для реакции (а) определим ОВ-потенциал по уравнению (3):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 0,83 \text{ В}$$

Для реакции (б) используем уравнение Нернста с учетом pH-среды:

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{[\text{NO}][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Имея ввиду, что активности  $[\text{NO}]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  являются постоянными и включены в значение  $E^0$ , а  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ , рассчитаем ОВ-потенциал реакции

(б) по уравнению:

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4 = 0,96 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-1} (10^{-3})^4 = 0,704 \text{ В}.$$

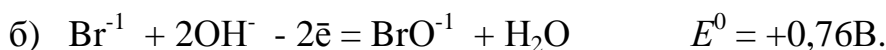
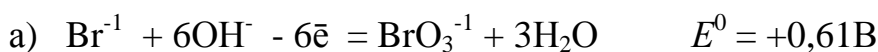
Затем рассчитаем ЭДС приведенной окислительно-восстановительной системы:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{окс}} - E_{\text{восст}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,704 - 0,83 = -0,126 \text{ В}$$

Так как  $\Delta E < 0$ , следовательно, реакция в прямом направлении протекать не может.

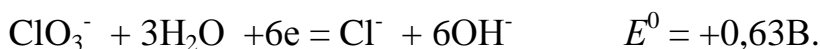
ПРИМЕР 6. Могут ли в стандартных условиях  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KBr}$  одновременно находиться в щелочном растворе? Если нет, то укажите возможные продукты окисления и восстановления.

РЕШЕНИЕ. В бромиде калия  $\text{KBr}$  бром имеет низшую степень окисления  $-1$  ( $\text{Br}^{-1}$ ), следовательно, он может проявлять только восстановительные свойства. В щелочной среде возможны следующие реакции окисления  $\text{Br}^{-1}$ :

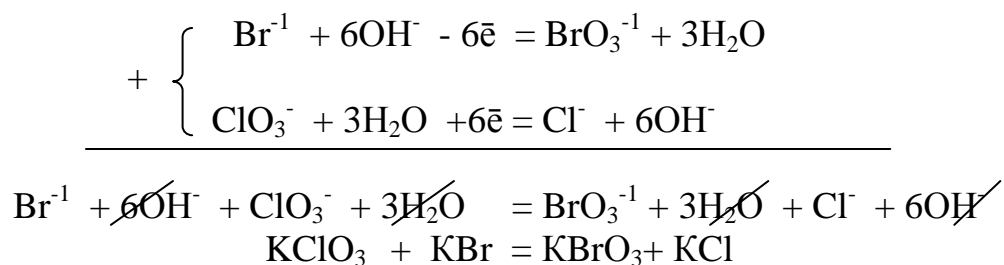


В ионе  $\text{ClO}_3^-$  хлор находится в промежуточной степени окисления +5. В случае совместного нахождения в растворе с восстановителем (KBr),  $\text{KClO}_3$  будет проявлять только окислительные свойства.

В щелочном растворе возможно восстановления  $\text{ClO}_3^-$  по реакции:



Сравнивая потенциалы окислителя и восстановителя, можно сделать вывод, что реакция окисления  $\text{Br}^-$  по реакции (б) не может протекать, потому что  $E_{\text{ок}} < E_{\text{восс}}$ . Окисление же  $\text{Br}^-$  в присутствии  $\text{KClO}_3$  по реакция (а) возможно:



Таким образом,  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KBr}$  одновременно находиться в щелочном растворе не могут, а вероятные продукты реакции -  $\text{KCl}$  и  $\text{KBrO}_3$ .

**ПРИМЕР 7.** Может ли пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявлять окислительные и восстановительные свойства? На основании стандартных электродных потенциалов привести примеры возможных реакций.

**РЕШЕНИЕ.** Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет в своем составе кислород в промежуточной степени окисления (-1), поэтому он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например, в кислой среде восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает по реакции:



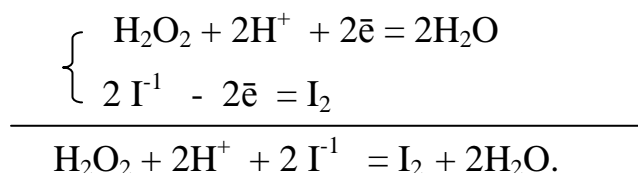
Окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает по реакции:



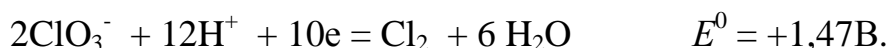
Чтобы в ОВ-реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявлял окислительные свойства, надо по окислительно-восстановительным потенциалам выбрать восстановитель, у которого потенциал был меньше 1,776 В. Например, ион  $\text{I}^-$  для которого:



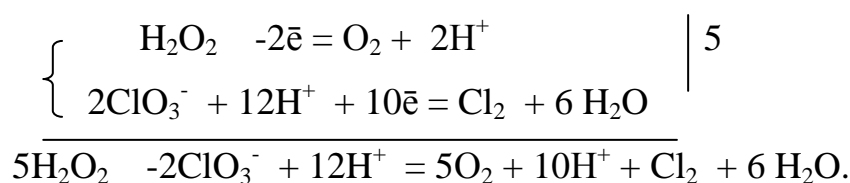
Таким образом:



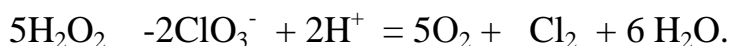
Чтобы в ОВ-реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявлял восстановительные свойства, надо по окислительно-восстановительным потенциалам выбрать окислитель, у которого потенциал был больше 0,682 В. Например, ион  $\text{ClO}_3^-$  для которого:



Таким образом:

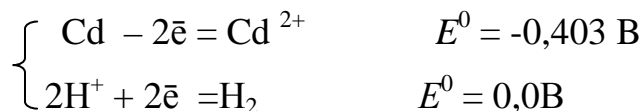
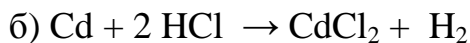
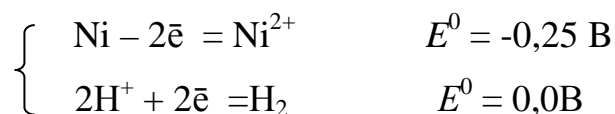
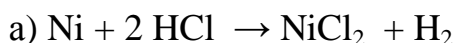


Сократив в правой части ионы водорода ( $\text{H}^+$ ), получаем:



**ПРИМЕР 8.** Какой из металлов никель или кадмий легче взаимодействует с разбавленной  $\text{HCl}$ ?

**РЕШЕНИЕ.** Запишем уравнения реакции взаимодействия этих металлов с  $\text{HCl}$ :



Рассчитаем для обеих реакций изменение свободной энергии Гиббса по формуле

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = -nF(E^0_{\text{окс}} - E^0_{\text{восст}}).$$

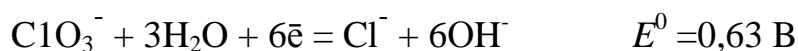
Для реакции (а)  $\Delta G_{\text{x.p.}} = -2.96500.(0,0 + 0,25) = -48250\text{ Дж}.$

Для реакции (б)  $\Delta G_{\text{x.p.}} = -2.96500.(0,0 + 0,403) = -77779\text{ Дж}.$

Так как в реакции (б) убыль свободной энергии Гиббса больше, чем в реакции (а), следовательно, кадмий легче взаимодействует с HCl.

ПРИМЕР 9. На основании окислительно-восстановительных потенциалов реакций восстановления иона  $\text{ClO}_3^-$  определите, в какой среде, нейтральной или кислой,  $\text{ClO}_3^-$  проявляет более сильные окислительные свойства.

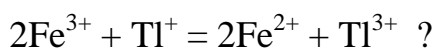
РЕШЕНИЕ. Представим возможные реакции восстановления иона  $\text{ClO}_3^-$  в нейтральной и кислой средах:



Процесс протекает тем глубже, чем отрицательнее  $\Delta G_{xp}$ . Из соотношения  $\Delta G_{xp}^0 = -nF(E_{ок}^0 - E_{восс}^0)$  следует: чем выше потенциал окислителя, тем меньше  $\Delta G_{xp}^0$ . В кислой среде ОВ-потенциал иона  $\text{ClO}_3^-$  больше, значит, в кислой среде он проявляет более сильные окислительные свойства.

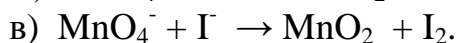
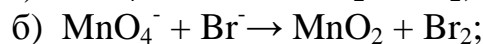
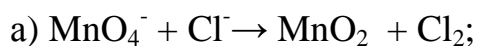
### Задания

1. Можно ли при стандартных условиях восстановить ионы  $\text{Fe}^{3+}$  ионами таллия  $\text{Tl}^+$  по реакции



2. Могут ли при стандартных условиях находиться одновременно в растворе селенистая кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и йодистоводородная HI ?

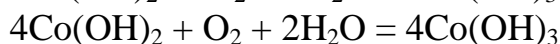
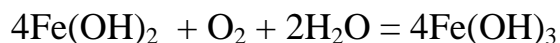
3. Какие из приведенных реакций могут самопроизвольно протекать в нейтральном водном растворе?



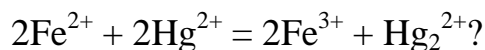
4. Можно ли при стандартных условиях окислить хлором сульфат железа (II) в сульфат железа (III)?

5. Можно ли металлическим цинком восстановить хлорид железа (III) в хлорид железа (II)?

6. Сопоставьте устойчивость растворов гидроксидов железа (II) и кобальта (II) к окислению кислородом воздуха по реакциям:



7. Может ли при стандартных условиях идти реакция



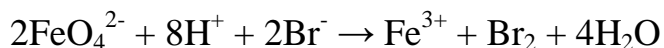
8. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях



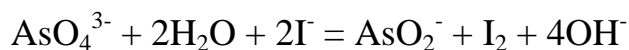
9. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях



10. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях



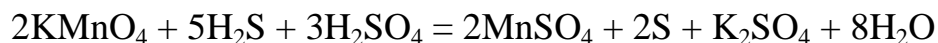
11. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях



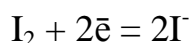
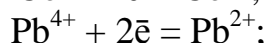
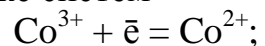
12. Вычислите константу равновесия реакции



13. Определите направление реакции при стандартных условиях



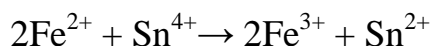
14. Какие из приведенных ниже систем



будут восстановителем, если в качестве окислителя использовать кислый раствор  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{pH}=1$ )  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

15. Может ли  $\text{KNO}_2$  быть восстановителем? окислителем? Используя таблицу значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, приведите схемы возможных реакций.

16. Можно ли в стандартных условиях окислить ионы двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ионами  $\text{Sn}^{4+}$  по схеме



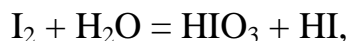
17. Вычислите константу равновесия реакции



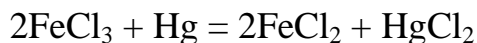
Можно ли считать это равновесие практически полностью смещенным вправо?

18. Какой из металлов (цинк, марганец или хром) легче взаимодействует с разбавленной  $\text{HCl}$ ? Ответ дайте на основании расчета.

19. Определите направление процессов при стандартных условиях.



20. В водном растворе концентрация  $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л. В каком направлении реакция



протекает самопроизвольно?

21. Можно ли восстановить хлорид олова (IV) в хлорид олова (II) по реакциям

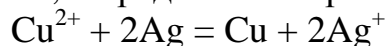


Обоснуйте ответ расчетом констант равновесия реакций.

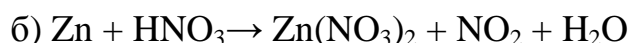
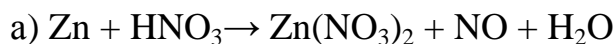
22. Рассчитайте при стандартных условиях константу равновесия реакции



23. Пользуясь величинами  $E^0$ , определите направление реакции



24. Растворение цинка в разбавленной азотной кислоте может идти так:



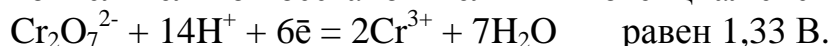
Пользуясь величинами  $E^0$  указать, какой процесс более выгоден в стандартных условиях?

25. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой зависит от pH среды, напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала для этой реакции.

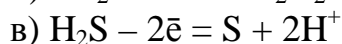
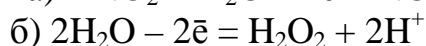
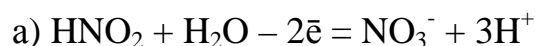
26. Можно ли в качестве окислителя в кислой среде использовать  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в следующих процессах при стандартных условиях:



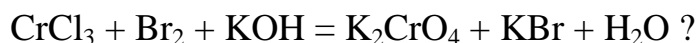
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы



27. Можно ли  $\text{KMnO}_4$  использовать в качестве окислителя в следующих процессах при стандартных условиях:



28. В каком направлении будет протекать реакция



29. Возможна ли реакция между  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KmnO}_4$  в кислой среде?

30. Какой из окислителей ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) является наиболее эффективным по отношению к  $\text{HCl}$  с целью получения  $\text{Cl}_2$ ?



31. Можно ли при стандартных условиях окислить в кислой среде  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью дихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )?

32. Можно ли действием хлората (V) калия ( $\text{KClO}_3$ ) в нейтральной среде окислить:

- а)  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$
- б)  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- в)  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$
- г)  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$
- д)  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$
- е)  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

33. Окислительно-восстановительный потенциал реакции



равен +1,33 В. Какие из следующих процессов возможны, если в качестве окислителя использовать кислый раствор дихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )?

- а)  $2\text{Br}^- - 2\bar{e} = \text{Br}_2$
- б)  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$
- в)  $\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{S}$
- г)  $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5\bar{e} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$
- д)  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$

34. Будет ли протекать реакция, в которой  $\text{Cr}^{3+}$  окисляется до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а разбавленная  $\text{HNO}_3$  восстанавливается до  $\text{NO}$ ?

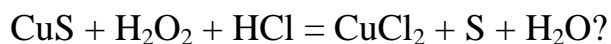
35. При окислении соляной кислоты диоксидом марганца или перманганатом калия образуется хлор. Процессы идут по схеме:



В каком случае получится больше хлора, если для той и другой реакции взять равные количества соляной кислоты?

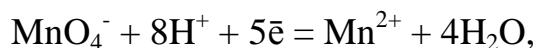
36. На основании значений окислительно-восстановительных потенциалов процессов восстановления перманганата-иона  $\text{MnO}_4^-$  в кислой, нейтральной и щелочной средах укажите: в каком случае ион  $\text{MnO}_4^-$  проявляет более высокую окислительную способность.

37. В каком направлении будет протекать реакция



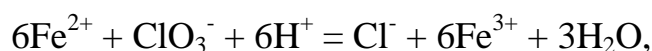
38. Можно ли при стандартных условиях окислить хлористый водород до  $\text{Cl}_2$  с помощью серной кислоты?

39. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы



если  $[\text{MnO}_4^-]=10^{-5}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]=10^{-2}$ ,  $[\text{H}^+]=0,1$  моль/л.

40. Рассчитайте ЭДС окислительно-восстановительной системы



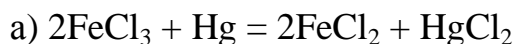
если  $\text{pH} = 3$ , а концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно равны моль/л:  $10^{-2}$ ;  $10^{-1}$ ;  $1,0$ ;  $2,0$ .

41. Вычислите при стандартных условиях ЭДС окислительно-восстановительной системы, состоящей из электродов:  $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ .

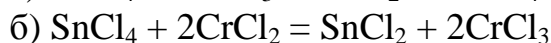
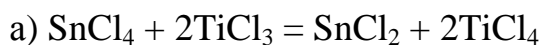
Напишите уравнение протекающей реакции.

42. В подкисленный раствор смеси  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$  прибавлен раствор  $\text{KMnO}_4$ . Какие галогенид-ионы могут быть окислены до свободного состояния действием перманганат-иона? Составить уравнения протекающих реакций.

43. В водном растворе концентрация  $[\text{Hg}^{2+}]=0,01$  моль/л,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,01$  моль/л,  $[\text{Fe}^{2+}]=0,001$  моль/л. Какая из указанных реакций будет протекать:



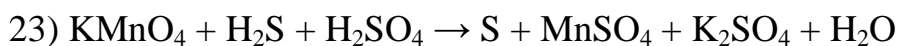
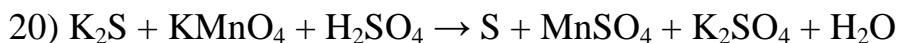
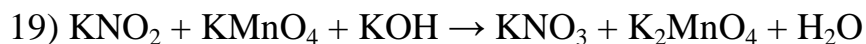
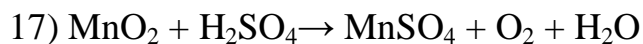
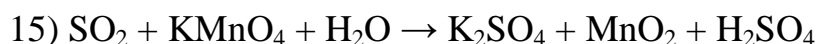
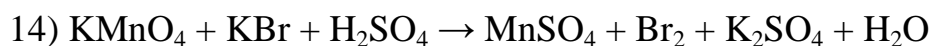
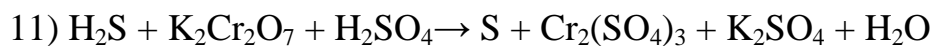
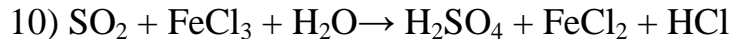
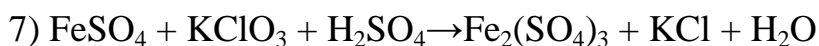
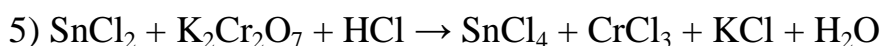
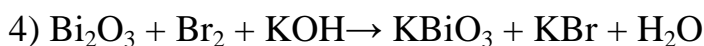
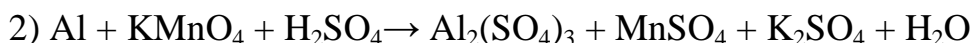
44. Вычислите константы равновесия для реакций:



В какой из двух систем достигается более полное восстановление  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Sn}^{2+}$ ?

45. Какая кислота выполняет в реакции  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$  функцию окислителя, а какая – восстановителя ?

46. Методом ионно-электронных уравнений подберите коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях. Укажите окислитель и восстановитель. Какой из элементов окисляется, какой восстанавливается?



- 24)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 25)  $\text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 26)  $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 27)  $\text{Al}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$   
 28)  $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 29)  $\text{Cl}_2 + \text{KI} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 30)  $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$

47. Методом электронно-ионных уравнений составьте полные уравнения реакций, учитывая, что либо окислитель, либо восстановитель являются также и средой. Обоснуйте на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов возможность протекания данных реакций.

- 1)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 2)  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 3)  $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 4)  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 5)  $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 6)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 7)  $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 8)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 9)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 10)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 11)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 12)  $\text{HCl}/\text{конц}/ + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 13)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 14)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 15)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 16)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 17)  $\text{FeS} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 18)  $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 19)  $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 20)  $\text{MnS} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 21)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 22)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 23)  $\text{Mg} + \text{HNO}_3/\text{очень разб.}/ \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 24)  $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 25)  $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$   
 26)  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 27)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3/\text{разб.}/ \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 28)  $\text{Sn} + \text{HNO}_3/\text{конц}/ \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 29)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{конц}/ \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 30)  $\text{K}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

48. Окислительно-восстановительная реакция выражается ионным уравнением. Укажите, какой ион является окислителем, какой – восстановителем. Составьте ионно-электронные и молекулярные уравнения.

- 1)  $\text{Bi} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{+3} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{Fe}^{+2} + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{Cr}^{+3} + \text{BiO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{+3} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{SO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Cl}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8)  $\text{Br}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 10)  $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 11)  $\text{H}_2\text{S} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 13)  $\text{Mg} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

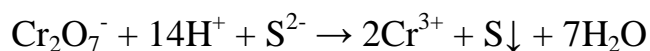
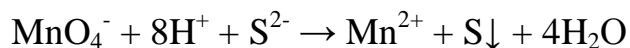
- 14)  $\text{ClO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 15)  $\text{NO}_2^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 16)  $\text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 17)  $\text{Sn}^{+2} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Sn}^{+4} + \text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{Cu} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 19)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$
- 20)  $\text{Br}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
- 21)  $\text{Pb} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 22)  $\text{Mn}^{+2} + \text{ClO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 23)  $\text{Bi} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 24)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 25)  $\text{CrO}_2^- + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 26)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
- 27)  $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 28)  $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 29)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
- 30)  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

ОПЫТ 1. К 1 мл раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) добавьте 1 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1М) и 1 мл раствора иодида калия (KI). Докажите выделение йода реакцией с крахмалом. *Запишите уравнение реакции, если  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{MnSO}_4$ . Подберите коэффициенты, укажите окисленные и восстановленные формы веществ. Рассчитайте константу равновесия реакции. К каким веществам по своей окислительно-восстановительной активности относится  $\text{KMnO}_4$ ? Ответ обоснуйте.*

ОПЫТ 2. В одну пробирку налейте 1мл 0,1 М раствора  $\text{KMnO}_4$ , в другую столько же 0,05М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В каждую из пробирок добавьте по 1мл 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по 1мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (под тягой!). *Объясните наблюдения. Рассчитайте  $\Delta G^0_{\text{x.p}}$  и сравните окислительную способность  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на основе стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Схемы реакций:*



*Составьте полные уравнения реакций, используя ионно-электронный метод. Сделайте вывод о свойстве сульфид-иона  $\text{S}^{2-}$ .*

ОПЫТ 3. В пробирку налейте 1 мл свежеприготовленного раствора сульфата железа (II) (соль Мора-  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Добавьте 1 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1М) и 1 мл 5% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наблюдайте изменение окраски раствора. Проверьте наличие в растворе ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Одной из качественных реакций на ионы  $\text{Fe}^{3+}$  служит образование кроваво-красного раствора  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Для этого к содержимому пробирки добавьте 2 капли раствора  $\text{KSCN}$ . Если произошла реакция, то цвет раствора должен измениться на красный. *Составьте полные уравнения реакций, используя ионно-электронный метод.*

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

ОПЫТ 4. Нагрейте в пробирке небольшое количество нитрата свинца (II) до появления бурого газа  $\text{NO}_2$ , образования монооксида свинца и кислорода. *Составьте полное уравнение, используя метод электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.*

ОПЫТ 5. В сухую пробирку поместите 0,5 г бихромата аммония. Нагрейте соль пламенем горелки до начала реакции. Наблюдайте образование темно-зеленого порошка оксида хрома (III). В реакции также выделяется свободный азот. *Составьте полное уравнение, используя метод электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.*

ОПЫТ 6. Нагрейте в пробирке (под тягой!) 1г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Соль сначала обезвоживается (теряет окраску), затем разлагается на  $\text{CuO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Отметьте происходящие изменения. *Составьте полное уравнение, используя метод электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.*

ОПЫТ 7. Налейте в пробирку 2 мл 0,5М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и столько 0,5 М раствора тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Объясните появление в растворе желтой мути.

*Составьте полное уравнение реакции, используя метод электронно-ионных уравнений. Укажите окислитель и восстановитель.*

### РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

ОПЫТ 8. В пробирку насыпать несколько кристаллов  $\text{KNO}_2$  и добавить 2мл воды до полного растворения соли. К полученному раствору добавить 1мл 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдайте выделение бурого газа. Запишите уравнения реакций взаимодействия нитрита калия и серной кислоты с образованием азотистой кислоты ( $\text{HNO}_2$ ) и реакцию последующего разложения  $\text{HNO}_2$  на  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и воду. *Какая из этих реакций является окислительно-восстановительной? Составьте полные уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.*



ОПЫТ 9\_. Поместить в пробирку несколько кристаллов йода и обработать его небольшим объемом 20% раствора NaOH. Перемешать содержимое пробирки до полного растворения йода. Обратите внимание на обесцвечивание раствора. Самоокисление-самовосстановление йода происходит в щелочной среде.

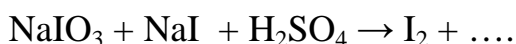
**(Содержимое пробирки оставить для опыта 10.)**

*Составьте уравнение реакции:*  $I_2 + NaOH \rightarrow NaIO_3 + \dots$

*Используя метод электронно-ионных уравнений, подберите коэффициенты в уравнении. Укажите окислитель и восстановитель.*

### РЕАКЦИИ КОНПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

ОПЫТ 10\_. К содержимому пробирки ( из опыта 9) прибавить 2 мл 1М раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, доказать, что бурая окраска вызвана процессом образования свободного иода:



К раствору добавить несколько капель бензола (толуола). Пробирку встряхнуть и наблюдать изменение окраски бензольного кольца, обусловленного экстракцией иода (переход иода из водной фазы в органическую).

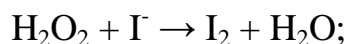
*Составьте полное уравнение, используя метод ионно-электронных уравнений, укажите окислитель и восстановитель.*

ОПЫТ 11\_. К 1 мл раствора сульфата марганца ( $MnSO_4$ ) прибавить по каплям раствор перманганата калия ( $KMnO_4$ ). Наблюдать образование бурого осадка  $MnO_2$ .

*Составьте полное уравнение реакции, используя метод ионно-электронных уравнений, укажите окислитель и восстановитель.*

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ ВЕЩЕСТВ

ОПЫТ 12. В одну пробирку налейте 3-5 капель 1 М KI и столько же 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а в другую – 2-3 капли 1 М KMnO<sub>4</sub> и 2-3 капли концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В каждую пробирку добавьте по 3-5 капель пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Что наблюдаете? Схемы реакций:



*Составьте полные уравнения реакций, используя ионно-электронный метод. Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

ОПЫТ 13. *Какие окислительно-восстановительные свойства характерны для нитрита натрия NaNO<sub>2</sub>? Может ли он быть восстановителем? Если да, выберите на основании стандартных электродных потенциалов в ряду веществ подходящий окислитель: KMnO<sub>4</sub>, KI, KNO<sub>3</sub>. Налейте в пробирку 2мл раствора NaNO<sub>2</sub>, добавьте 1 мл разбавленной серной кислоты и добавьте раствор выбранного восстановителя. Опыт проводите под тягой. Объясните свои наблюдения. Составьте полные уравнения реакций, используя ионно-электронный метод.*

*Может ли NaNO<sub>2</sub> быть окислителем? Если да, выберите на основании стандартных электродных потенциалов в ряду веществ подходящий восстановитель: FeCl<sub>3</sub>, KI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В пробирку налейте 2 мл раствора выбранного восстановителя, добавьте 1 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и несколько кристаллов соли NaNO<sub>2</sub>. Опыт проводите под тягой. Объясните свои наблюдения. Составьте полные уравнения реакций, используя ионно-электронный метод.*

## ВЛИЯНИЕ pH НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

ОПЫТ 14. Налейте в две пробирки по 1 мл раствора бихромата калия

$K_2Cr_2O_7$ , в первую добавьте 3-5 капель разбавленной серной кислоты, а во вторую – 3-5 капель разбавленного раствора NaOH. Обратите внимание на изменение цвета во второй пробирке (бихромат переходит в хромат). Добавьте в обе пробирки по несколько кристаллов соли  $KNO_2$ . Объясните наблюдаемое. Запишите уравнения реакций, считая, что бихромат переходит в соединения хрома (III), а хромат (вторая пробирка) взаимодействует по схеме



*Составьте полные уравнения реакций, используя ионно-электронный метод. Определите окислитель и восстановитель.*

ОПЫТ 15 . Налейте в 3 пробирки по 3-4 капли водного раствора  $KMnO_4$ , добавьте в одну разбавленной серной кислоты, во вторую – концентрированный раствор щелочи NaOH) (20%), в третью – немного дистиллированной воды. Затем в каждую пробирку добавьте несколько кристаллов сульфита натрия  $Na_2SO_3$ . Объясните свои наблюдения, если в кислой среде ионы  $MnO_4^-$  восстанавливаются до  $Mn^{2+}$ , в нейтральной – до  $MnO_2$ , в щелочной – до  $MnO_4^{2-}$ . *Выпишите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов этих процессов. В какой среде окислительные свойства  $MnO_4^-$  выражены сильнее?*

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Вариант	Задачи	Вариант	Задачи
1	1, 45, 46(1), 47(1), 48(1)	16	16, 40, 46(16), 47(16), 48(16)
2	2, 44, 46(2), 47(2), 48(2)	17	17, 32, 46(17), 47(17), 48(17)
3	3, 43, 46(3), 47(3), 48(3)	18	18, 39, 46(18), 47(18), 48(18)
4	4, 39, 46(4), 47(4), 48(4)	19	19, 34, 46(19), 47(19), 48(19)
5	5, 41, 46(5), 47(5), 48(5)	20	20, 38, 46(20), 47(20), 48(20)
6	6, 42, 46(6), 47(6), 48(6)	21	21, 37, 46(21), 47(21), 48(21)
7	7, 36, 46(7), 47(7), 48(7)	22	22, 36, 46(22), 47(22), 48(22)
8	8, 33, 46(8), 47(8), 48(8)	23	23, 33, 46(23), 47(23), 48(23)
9	9, 40, 46(9), 47(9), 48(9)	24	24, 40, 46(24), 47(24), 48(24)
10	10, 35, 46(10), 47(10), 48(10)	25	25, 41, 46(25), 47(25), 48(25)
11	11, 36, 46(11), 47(11), 48(11)	26	26, 43, 46(26), 47(26), 48(26)
12	12, 37, 46(12), 47(12), 48(12)	27	27, 37, 46(27), 47(27), 48(27)
13	13, 43, 46(13), 47(13), 48(13)	28	28, 35, 46(28), 47(28), 48(28)
14	14, 39, 46(14), 47(14), 48(14)	29	29, 45, 46(29), 47(29), 48(29)
15	15, 31, 46(15), 47(15), 48(15)	30	30, 44, 46(30), 47(30), 48(30)