

Лабораторная работа №1.

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции»

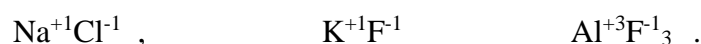
Цель работы: изучение понятий окисления и восстановления, а также правил составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Окислители и восстановители и реакции между ними

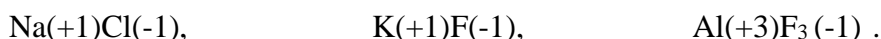
Многие химические реакции сопровождаются переносом или смещением электронов от одного реагента к другому. Такие реакции называются **окислительно-восстановительными**. По существу **окисление** представляет собой кажущуюся потерю электронов атомом, ионом или молекулой, а **восстановление** – кажущееся приобретение электронов. Полное число электронов, отдаваемых одним веществом при окислении, всегда должно быть равно полному числу электронов, приобретаемых в процессе восстановления, которым обязательно сопровождается первый процесс. Эта закономерность определяет взаимосвязь между реагентами в окислительно-восстановительной реакции и позволяет найти способ составления их уравнений.

Чтобы определить число электронов, теряемых или приобретаемых реагентами, каждому атому в молекуле, ионе или в свободном состоянии приписывают особое число, называемое **степенью окисления** или **окислительным числом**. Это число указывает состояние окисления атома и представляет собой всего лишь удобную основу для учета переноса электронов: его не следует рассматривать как истинный заряд, которым обладает атом в молекуле. Изменение состояния окисления атома в окислительно-восстановительной реакции определяет число теряемых или приобретаемых электронов. Для нахождения окислительных чисел атомов можно пользоваться следующими правилами:

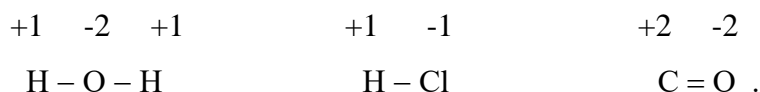
1. В веществах, имеющих ионную связь, окислительные числа элементарных ионов равны их зарядам:



Окислительные числа можно ставить над атомами, а также в тексте – рядом с соответствующим атомом, например Na (+1):



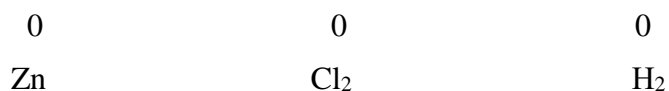
2. В веществах, имеющих ковалентные связи, каждый смещенный от атома электрон придает ему окислительное число +1, а каждый смещенный к атому электрон придает ему окислительное число –1, причем, в каждой ковалентной связи электрон атома менее электроотрицательного элемента смещен к атому более электроотрицательного элемента¹:



3. Степень окисления атомов простых веществ равна нулю:

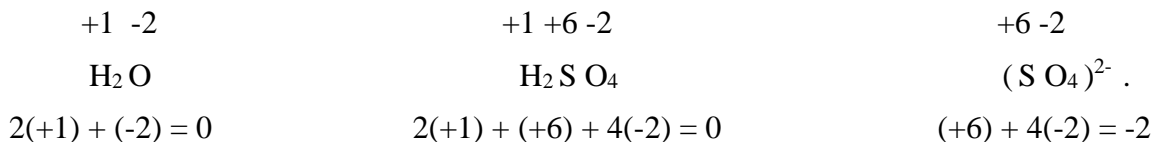
¹) Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых элементов:

F	O	N	Cl	Br	C	S	I	Se	H	P	As	...	Cs
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,5	2,5	2,4	2,4	2,1	2,1	2,0	...	0,7



(например, относительная электроотрицательность атомов Cl в Cl₂ одинакова, поэтому нет смещения электронов от атома к атому).

4. Сумма окислительных чисел всех атомов химического соединения равна нулю, а сложного иона – его заряду:



5. Степень окисления всегда одинакова:

- у атомов водорода +1, за исключением гидридов металлов, в которых степень окисления атомов водорода –1:



- у атомов кислорода –2, за исключением пероксидов, в которых степень окисления атомов кислорода –1:



- у атомов металлов первой группы главной подгруппы +1:



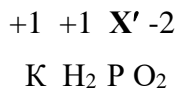
- у атомов металлов второй группы главной подгруппы +2:



- у атомов алюминия +3:



Учитывая эти правила, определим степень окисления атома фосфора x' в дигидрогипофосфите калия и атома цинка x'' в его нитрате:

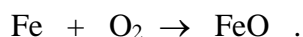


$$(+1) + 2(+1) + x' + 2(-2) = 0, \quad \text{откуда } x' = +1;$$

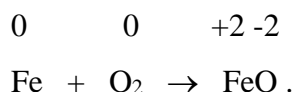
Zn(NO₃)₂ - это соль азотной кислоты, заряд нитрат-иона в которой равен –1, следовательно Zn ^{x''} (NO₃)₂^{–1}, откуда получим

$$x'' + 2(-1) = 0 \quad \text{и} \quad x'' = +2.$$

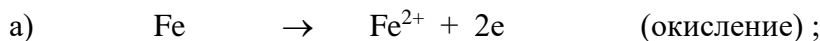
Рассмотрим далее на примере реакции окисления железа кислородом основные понятия и принципы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:



Расставим вначале окислительные числа к атомам реагентов и продуктам реакции:



Отдельно для атомов железа и кислорода запишем полуреакции изменения их степени окисления вследствие отдачи ими и принятия электронов:



восстановитель



окислитель

Полуреакция (а) называется **окислением**. Вещества, атомы которых отдают электроны, называются **восстановителями** (Fe). В процессах окисления степень окисления атомов восстановителей возрастает (в данном случае $+2 > 0$).

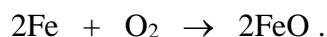
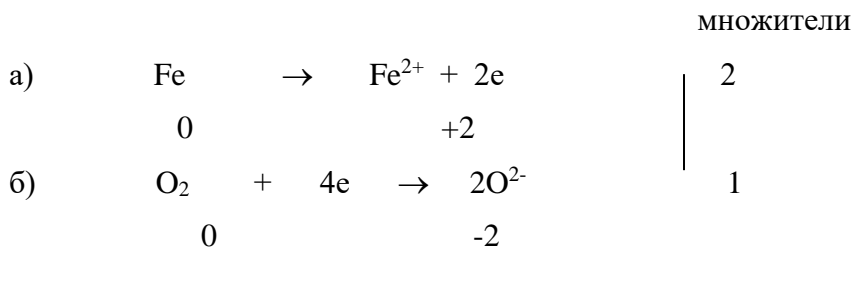
Полуреакция (б) называется **восстановлением**. Вещества, атомы которых принимают электроны, называются **окислителями** (O_2). В процессах восстановления степень окисления атомов окислителей уменьшается (в данном случае $-2 < 0$).

При написании полуреакций должны быть выполнены следующие принципы: во-первых, необходимо уравнять числа атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций (материальный баланс);

во-вторых, необходимо уравнять суммарные числа зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой или правой частям полуреакций необходимое число электронов ($0 = 0$ в (а), $-4 = -4$ в (б));

в-третьих, подобрать множители для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении (электронный баланс).

С учетом найденных множителей складываются полуреакции, а коэффициенты суммарной реакции ставятся в основную реакцию:

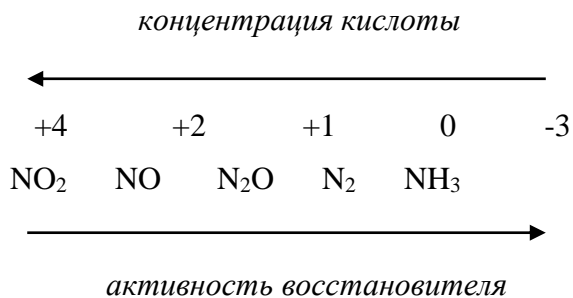


Типичными восстановителями являются металлы, а также некоторые неметаллы, такие как водород, углерод, кремний. Восстановительная способность атомов элементов в простых веществах, характеризуемая энергией ионизации, увеличивается в периодах справа налево, а в группах - сверху вниз. Например, калий является более активным восстановителем, чем кальций, так как расположен в одном и том же периоде левее его; барий - более сильный восстановитель, чем стронций, так как стоит в одной и той же группе ниже стронция (его энергия ионизации меньше). Восстановительными свойствами

обладают анионы бескислородных кислот и их солей (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), атомы металлов и неметаллов в низших степенях окисления (Fe^{2+} , Cu^+ , Sn^{2+} и др.) и гидриды металлов (NaNH_2 , CaH_2 и др. за счет иона H^-).

Окислительными свойствами обладают типичные неметаллы, например, галогены и кислород. Сравнить окислительную способность элементарных веществ можно по их расположению в таблице Менделеева. В пределах периодов окислительная способность, характеризуемая энергией сродства к электрону, нарастает слева направо, а в пределах групп – снизу вверх. Например, сера является более сильным окислителем, чем фосфор, так как расположена в периоде правее фосфора, а хлор – более сильный окислитель, чем бром, так как расположен выше него. Типичными окислителями являются кислородсодержащие кислоты и их соли: HMnO_4 , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (конц.), KClO_3 и т.д. В качестве окислителей могут выступать также протоны и катионы металлов в высших степенях окисления (H^+ , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} и др.). Следует отметить, что металлы окислительными свойствами не обладают.

Состав продуктов восстановления окислителя зависит от активности восстановителя и концентраций окислителя и восстановителя. Так например, азотная кислота проявляет в реакциях окислительные свойства благодаря атому азота в степени окисления +5. В зависимости от условий протекания процессов продуктами реакций могут быть:



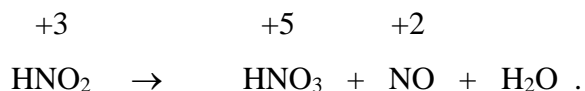
Чем менее активен восстановитель и выше концентрация кислоты, тем меньшее число электронов принимает окислитель.

Некоторые соединения могут проявлять как окислительные свойства в случае взаимодействия с активными восстановителями, так и восстановительные свойства в случае взаимодействия с сильными окислителями. Как правило, это вещества, в составе которых находятся элементы переменной валентности, имеющие промежуточную степень окисления между высшим и низшим ее значениями. Например, вещества могут содержать атомы серы или марганца, обладающие различными окислительно-восстановительными свойствами, в следующих степенях окисления:

+6		+4	0		-2
S		S	S		S
+7		+6	+4	+2	0
Mn		Mn	Mn	Mn	Mn

только окислители и окислители, и восстановители только восстановители

В особую группу входят реакции самоокисления - самовосстановления веществ, в которых атомы одного и того же элемента проявляют функции как окислителя, так и восстановителя. Одни атомы отдают электроны, переходя в состояние более высокой степени окисления, а другие атомы принимают электроны, переходя в состояние с более низкой степенью окисления, например:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций по методу учета степеней окисления

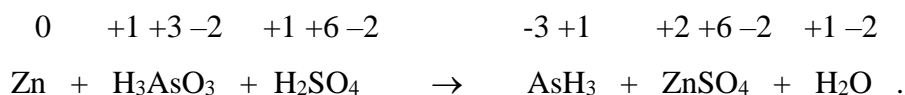
Составление уравнений по этому методу осуществляется в несколько стадий:

1. Записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами-реагентами и продуктами – без коэффициентов.
2. Указывают степень окисления всех атомов каждого вещества.
3. Находят атомы (окислитель и восстановитель), степень окисления которых в ходе реакции изменяется.
4. Определяют числа принятых и отданных электронов в процессах восстановления и окисления. Эти числа удобно показывать над стрелками, которыми соединяют соответствующие атомы в левой и правой частях уравнения. Если в состав реагента или продукта входит несколько атомов элемента, степень окисления которых изменяется, то это учитывают умножением числа этих атомов на число соответствующих электронов.
5. Подбирают множители к числам отданных и принятых электронов (по их наименьшему общему кратному) таким образом, чтобы соответствующие произведения были равны (электронный баланс). Эти множители в виде коэффициентов ставят в обе части уравнения к продуктам и реагентам, содержащим окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы.
6. Уравнивают числа катионов металлов в левой и правой частях уравнения.
7. Если реакция протекает в кислой среде, то уравнивают числа кислотных остатков.
8. Уравнивают числа протонов.
9. Проверяют правильность расставленных коэффициентов по равным числам атомов кислорода левой и правой частей уравнения. В тех случаях, когда у кислорода изменяется степень окисления, проверку проводят по числу атомов других элементов.

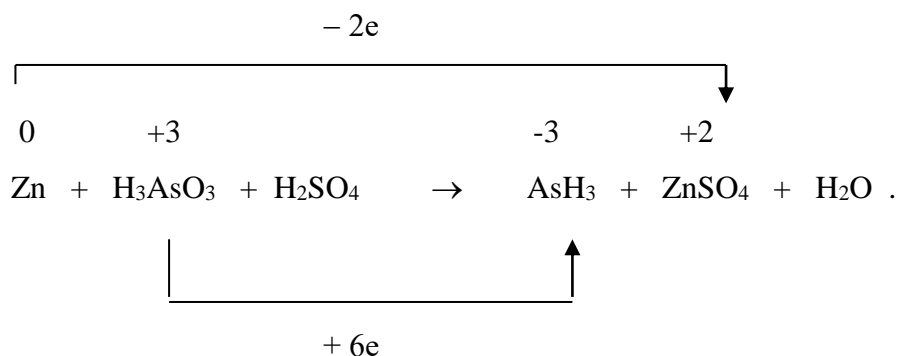
Пример 1. Найти коэффициенты несбалансированного уравнения реакции:



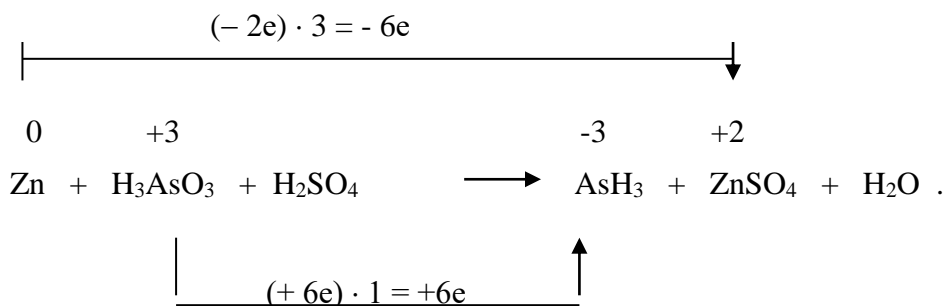
Во-первых, расставим окислительные числа ко всем атомам веществ данной реакции:



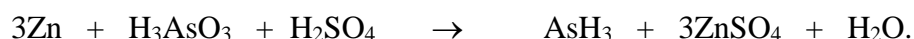
Атомы, степень окисления которых изменяется, – это атомы цинка и мышьяка. Соединим их стрелками:



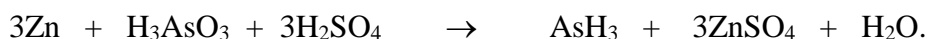
Атом цинка $\text{Zn}(0)$ отдает 2 электрона и приобретает положительную степень окисления $\text{Zn}(+2)$ в сульфате цинка; цинк - восстановитель. Ортомышьяковистая кислота (H_3AsO_3) - окислитель, атом мышьяка которой $\text{As}(+3)$, принимая 6 электронов, образует арсин AsH_3 , степень окисления атома мышьяка в котором -3. Уравняем числа отданных и принятых электронов: $2e \cdot x = 6e \cdot y$. Наименьшим общим кратным чисел 2 и 6 является 6. Следовательно, множителями чисел отданных и принятых электронов будут соответственно $x = 3$ и $y = 1$, а общее число принятых электронов ($+6e$) будет равно числу отданных электронов ($-6e$).



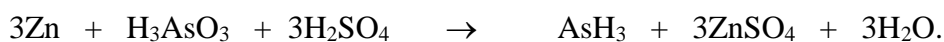
Подставим найденные множители в виде коэффициентов в обе части уравнения к веществам, содержащим атомы As и Zn:



Так как справа оказалось три кислотных остатка, то и в левой части уравнения поставим коэффициент 3 к серной кислоте:



Далее уравняем числа атомов водорода, подставив в правую часть коэффициент 3 к воде:

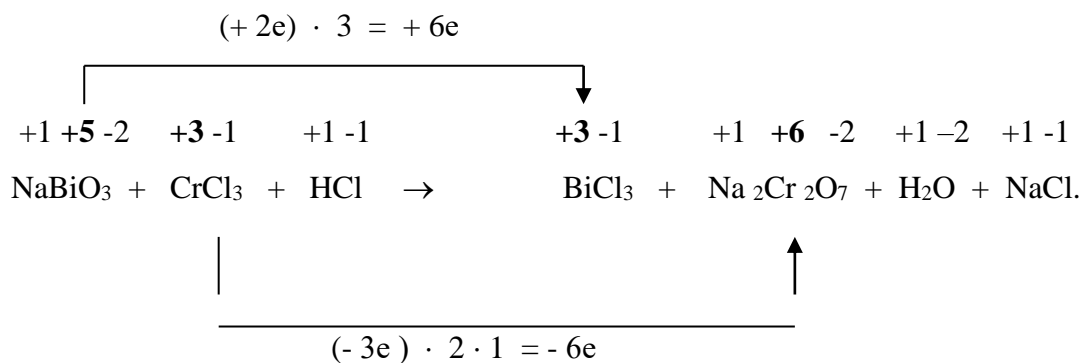


Проверим правильность расставленных коэффициентов по количеству атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:

$$3 + 3 \cdot 4 = 3 \cdot 4 + 3 ; \quad 15 = 15.$$

Пример 2. Найти коэффициенты несбалансированного уравнения реакции:





Степень окисления изменяется у атомов висмута и хрома. Окислитель в этой реакции - висмутат натрия. В нем $\text{Bi}(+5)$ восстанавливается до $\text{Bi}(+3)$, принимая $2e$. Восстановитель - хлорид хрома. В нем $\text{Cr}(+3)$, отдавая $3e$, окисляется до $\text{Cr}(+6)$. Окисленные атомы хрома входят в состав дихромата натрия в количестве двух атомов, поэтому число отданных одним атомом хрома электронов надо умножить на два. Учитывая это, уравнием числа принятых (x) и отданных (y) электронов: $2e \cdot x = 3e \cdot 2 \cdot y$. Наименьшим общим кратным чисел 2 и 6 является 6. Следовательно, множителями чисел принятых и отданных электронов будут соответственно $x = 3$ и $y = 1$, а общее число принятых электронов ($+6e$) будет равно общему числу отданных электронов ($-6e$).

Найденные множители используем как коэффициенты: 3 - для веществ, содержащих атом висмута, а 1 - для дихромата натрия. Учитывая, что в дихромате натрия два атома хрома, коэффициент 2 поставим к хлориду хрома:



Так как и слева и справа оказалось по три катиона натрия, то их специально уравнивать уже не надо. Далее уравниваем числа кислотных остатков (Cl^-) обеих частей уравнения: в левой части их 7, а в правой 10, поэтому поставим коэффициент 4 к хлороводороду (HCl):

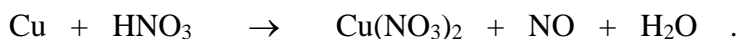


В последнем уравнении протонов (H^+) оказалось слева 4, а справа 2, поэтому в правой части поставим к H_2O коэффициент 2, тогда протонов в обеих частях уравнения окажется по 4:



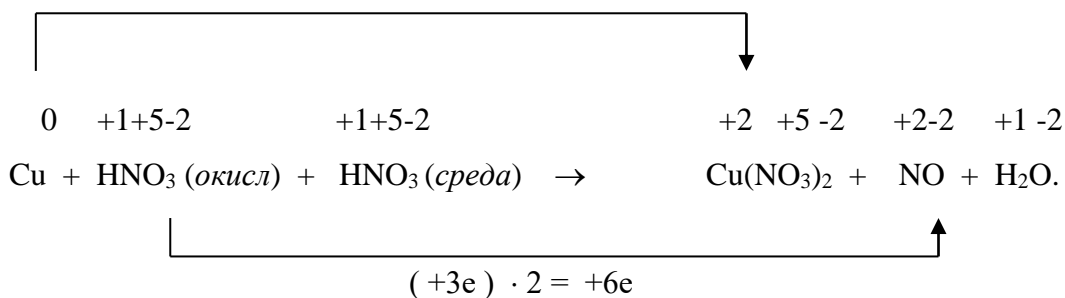
Остается проверить правильность расставленных коэффициентов по кислороду - его атомов слева 9 и справа 9, следовательно уравнение сбалансировано, и коэффициенты расставлены правильно.

Пример 3. Найти коэффициенты несбалансированного уравнения реакции:



В данном случае азотная кислота выполняет функции окислителя и среды. Уравнение можно записать следующим образом:

$$(-2e) \cdot 3 = -6e$$



Степень окисления изменяется у меди и азота. Окислитель в этой реакции – азотная кислота. В ней N(+5), принимая 3e, восстанавливается до N(+2). Восстановитель – медь. Ее атомы Cu(0), отдавая 2e, окисляются до Cu(+2). Уравняем числа отданных и принятых электронов:

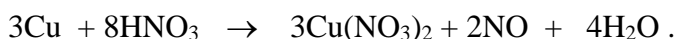
$2e \cdot x = 3e \cdot y$. Наименьшим общим кратным чисел 2 и 3 является 6. Следовательно, множителями чисел отданных и принятых электронов будут соответственно $x = 3$ и $y = 2$, а общее число принятых электронов (+6e) будет равно общему числу отданных электронов (-6e). Найденный коэффициент 3 можно поставить в уравнение к восстановителю и его окисленной форме Cu(NO₃)₂, а коэффициент 2 – к окислителю и его восстановленной форме NO:



Далее уравняем числа кислотных остатков, поставив коэффициенты 6 к азотной кислоте, выполняющей роль среды, а для уравнивания протонов поставим коэффициент 4 к молекуле воды:



Равенство чисел атомов кислорода в левой и правой частях уравнения указывает на то, что коэффициенты уравнения расставлены правильно. Окончательное уравнение реакции будет следующим:



Эквивалентом окислителя или восстановителя называется частица вещества или ее доля, на которую в окислительно-восстановительной реакции приходится один присоединенный или отданный электрон. Следовательно, массу эквивалента окислителя или восстановителя в реакции (в а.е.м.) можно определить, разделив соответствующую молекулярную или атомную массу на число отданных или принятых электронов. Так, в реакции (3) эквивалент восстановителя – цинка будет $1/2 \text{ Zn}$ (пол-атома цинка), а его масса и молярная масса эквивалентов (или эквивалентная масса) будут соответственно равны:

$$m^\circ_{\text{Э}}(\text{Zn}) = M(\text{Zn}) / 2 = 65 \text{ а.е.м.} / 2 = 32,5 \text{ а.е.м.},$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Zn}) = 32,5 \text{ г/ моль}.$$

Эквивалент окислителя будет $1/6 \text{ H}_3\text{AsO}_3$ и, соответственно, масса и эквивалентная масса окислителя будут равны:

$$m^\circ_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{AsO}_3) = M(\text{H}_3\text{AsO}_3) / 6 = 126 \text{ а.е.м.} / 6 = 21 \text{ а.е.м.};$$

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 21 \text{ г/ моль}.$$

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Окислительные свойства дихромата калия - $K_2Cr_2O_7$

Определим степень окисления хрома в данном соединении:

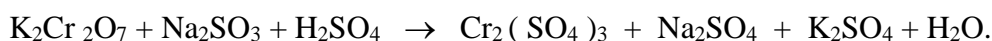
$$+1 \quad x \quad -2$$

$$K_2 Cr_2 O_7 ; \quad 2(+1) + 2x + 7(-2) = 0; \quad x = +6.$$

Степень окисления +6 для хрома является наивысшей. Дихромат калия - окислитель, и в кислой среде Cr (+6), принимая 3e, восстанавливается до Cr (+3). С учетом двух атомов хрома в дихромате калия число электронов, участвующих в реакции восстановления, удваивается и становится равным 6:



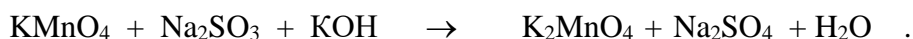
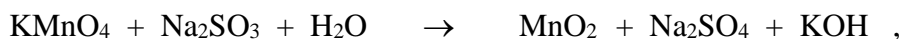
В пробирку до 1/5 объема налить раствор $K_2Cr_2O_7$, добавить такой же объем раствора серной кислоты (H_2SO_4) и столько же раствора сульфита натрия (Na_2SO_3). Отметить, как изменится окраска растворов. Найти коэффициенты уравнения реакции и рассчитать эквивалентную массу окислителя:



Опыт 2. Окислительные свойства перманганата калия - $KMnO_4$

В перманганате калия атом марганца имеет максимальную положительную степень окисления +7, поэтому данное соединение является окислителем. В зависимости от среды, в которой протекает окислительно-восстановительная реакция, марганец восстанавливается до разных продуктов: в кислой среде - до Mn^{2+} (+2), в нейтральной и слабоосновной - до MnO_2 (+4), в сильноосновной - до манганат-иона MnO_4^{2-} (+6).

В каждую из трех пробирок до 1/5 объема налить раствор перманганата калия. В первую пробирку добавить такое же количество раствора серной кислоты H_2SO_4 , во вторую пробирку - воды, в третью пробирку - раствора гидроксида калия (KOH). Затем во все три пробирки добавить раствора сульфита натрия. Отметить изменение цвета растворов и цвет выпавшего осадка во второй пробирке. Расставить коэффициенты в уравнениях реакций и рассчитать эквивалентные массы окислителя в каждой реакции:



Опыт 3. Восстановительные свойства йодида калия - KI

В йодиде калия атом йода имеет низшую степень окисления (-1), поэтому это соединение является восстановителем. В окислительно-восстановительных реакциях I^{-1} отдает один электрон и образует простое вещество - йод. С учетом того, что молекула йода состоит из двух атомов, число электронов, участвующих в реакции окисления, равно 2:



В пробирку до 1/5 объема налить раствор KI, добавить такое же количество раствора серной кислоты и столько же раствора перманганата калия. Отметить изменение цвета растворов. Найти коэффициенты уравнения реакции и рассчитать эквивалентную массу восстановителя:



Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Дайте определение понятию «степень окисления». Укажите валентность и степень окисления атомов кислорода в пероксиде водорода H–O–O–H .
3. Почему степень окисления атомов простых веществ равна нулю?
4. Как определить высшую и низшую степень окисления атомов элемента по его положению в периодической таблице Д.И.Менделеева? Укажите высшую и низшую степень окисления атомов хлора, серы, марганца.
5. Сформулируйте понятия об окислителях и восстановителях.
6. Какие процессы называются окислением, а какие - восстановлением?
Укажите процесс окисления:



7. Объясните, почему перманганат калия является окислителем, а иодид калия – восстановителем.
8. Какие из следующих веществ могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства: Ca, S, NaNO₂, KBr, K₂CrO₄, Na₂SO₃ ?
9. Какое вещество обладает большей окислительной способностью: мышьяк или селен? Ответ поясните.
10. Какой металл более активен: рубидий или цезий? Ответ поясните.