

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 11.02.2021 20:23:14

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

## МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра химии



### **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ.**

Методические указания к лабораторной работе  
для студентов нехимических специальностей по дисциплине  
“Химия”

Курск 2013

УДК 546

Составитель И.В. Савенкова

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Ф. Ф. Ниязи*

**Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах:** методические указания к лабораторной работе для студентов нехимических специальностей по дисциплине Химия”/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И.В.Савенкова, Л.А. Егельская. Курск, 2013. 20 с.: табл. 2. Библиогр.: с. 4.

Содержатся краткие теоретические сведения к лабораторной работе, методики выполнения опытов, примеры составления окислительно-восстановительных реакций контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов по теме "Окислительно-восстановительные реакции". Предназначены для студентов технических специальностей.

Текст печатается в авторской редакции.

Подписано в печать                      Формат 60x84 1/16.

Усл.печ. л.    . Уч.-изд. л.    Тираж 100 экз. Заказ. Бесплатно.

Юго–Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Дайте понятие степени окисления (с. о.)?
2. Как определить с.о. для элементов, входящих в состав молекул или сложных ионов? Приведите примеры.
3. Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным реакциям?
4. Дайте понятие процессов окисления и восстановления. Приведите примеры.
5. Что называется окислителем? Какие элементы или их соединения с точки зрения строения электронной оболочки атома проявляют окислительные свойства? Где в ПСЭ располагаются такие элементы?
6. Что называется восстановителем? Какие элементы или их соединения с точки зрения строения электронной оболочки атома проявляют восстановительные свойства? Где в ПСЭ располагаются такие элементы?
7. Дайте понятие окислительно-восстановительной двойственности.
8. Что происходит с окислителем и восстановителем во время окислительно-восстановительных процессов?
9. Какие окислительно-восстановительные реакции можно отнести к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления? Приведите примеры.
10. Какие окислительно-восстановительные реакции можно отнести к реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления? Приведите примеры.
11. Какие окислительно-восстановительные реакции относятся к реакциям диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)? Приведите примеры.
12. Какой баланс должен выдерживаться в окислительно-восстановительных реакциях? Как это достигается?
13. Дайте понятие методу электронных уравнений.
14. Дайте понятие метода электронно-ионных уравнений (полуреакций)
15. Как рассчитывается эквивалентная масса окислителя и восстановителя? Приведите примеры.
16. Какие свойства проявляют свободные металлы в окислительно-восстановительных реакциях?

17. Какая величина служит количественной характеристикой восстановительной активности металла в водном растворе?
18. Какие выводы о восстановительной активности металла позволяет сделать его положение в ряду напряжений металлов?
19. Как определить термодинамическую возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции в растворе в заданном направлении (при стандартных условиях)?
20. Что представляет собой явление пассивации металла? За счет чего она может произойти в агрессивном растворе?
21. Чем отличаются "кислоты-неокислители" от "кислот-окислителей"? Приведите примеры взаимодействия этих кислот с металлами.
22. Что представляют собой амфотерные оксиды и гидроксиды металлов? Как они ведут себя в растворах кислот и щелочей? Приведите примеры.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2007 г.
2. Задачи и упражнения по общей химии/ Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2004 г.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-прес, 2002 г.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2006 г.

**Степень окисления (с.о.)** – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения о чисто ионном характере химической связи.

Степень окисления может иметь положительное и отрицательное значение, которое обозначают арабскими цифрами со знаком "+" или "-" и ставят над символом элемента.

Например:  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3$ .

Для ряда элементов степень окисления атомов в соединениях постоянна (см. таблицу 1).

Таблица 1

Элемент	С. О.
Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (IA группа), H (кроме гидридов)	+1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba (IIA группа)	+2
Al, Sc	+3
Галогены в галлидах ( $\text{MeГх}^{-1}$ ); водород в гидридах ( $\text{MeHx}$ ); кислород в пероксидах ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	-1
O (кроме пероксидов)	-2

Нейтральные атомы и молекулы имеют нулевую степень окисления, например,  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{H}_2^0$ .

Пользуясь этими сведениями, можно вычислять степень окисления других атомов в соединениях, учитывая следующее правило:

*Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.*

**ПРИМЕР 1:** Определите степень окисления атома Mn в молекуле  $\text{KMnO}_4$ .

Решение. Обозначим с.о. атома Mn через X. Зная, что с.о. атома кислорода равна -2, атома калия +1, а алгебраическая сумма с.о. всех атомов равна нулю, составим уравнение:  $+1+X+4(-2)=0$ .  $X=+7$ , т.е. с.о. атома Mn равна +7.

**ПРИМЕР 2:** Определите степень окисления атома азота в ионе  $\text{NO}_3^-$ .

Решение. Обозначим с.о. атома N через Y. Зная, что с.о. атома кислорода равна -2, а алгебраическая сумма с.о. всех атомов равна

заряду иона, т.е. равна -1, составим уравнение:  $Y + 3(-2) = -1$ .  $Y = +5$ , т.е. с.о. атома азота равна +5.

**Реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.**

Отдача атомом электронов, которая сопровождается повышением его степени окисления, называется *процессом окисления*. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется *восстановителем*.

Например,  $\text{Na}^0 - 1e = \text{Na}^+$  - процесс окисления; Na - восстановитель

Присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления, называется *восстановлением*. Вещество, в состав которого входит восстанавливающийся элемент, называется *окислителем*.

Например,  $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$  - процесс восстановления;  $\text{Mn}^{+7}$  - окислитель.

### ОКИСЛИТЕЛИ

Окислительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в высшей степени окисления (высшая степень окисления элементов соответствует номеру группы ПСЭ):

1) Кислородсодержащие кислоты и их соли, в которых кислотообразующий элемент находится в высшей степени окисления ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

2) Ионы металлов в высшей степени окисления ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ).

Также к окислителям относятся простые вещества - типичные неметаллы,  $\text{O}_2$ , галогены в свободном виде ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ).

### ВОССТАНОВИТЕЛИ

Восстановительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в низшей степени окисления (для металлов низшая степень окисления соответствует номеру группы ПСЭ; для неметаллов с.о.=№гр.ПСЭ - 8):

1) Бескислородные кислоты и их соли, в молекулах которых носителями восстановительных свойств являются анионы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

2) Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов содержащие ион водорода  $\text{H}^-$  ( $\text{NaN}$ ,  $\text{CaH}_2$ ).

Также типичными восстановителями являются простые вещества: металлы (IA группа, IIA группа),  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$  (в виде угля или кокса),  $\text{P}$ ,  $\text{Si}$

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

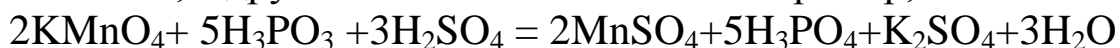
Атом элемента, находящийся в промежуточной степени окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например,  $\text{Fe}^{+2} - 1e = \text{Fe}^{+3}$ ; ион  $\text{Fe}^{+2}$  проявляет восстановительные свойства.

$\text{Fe}^{+2} + 2e = \text{Fe}^0$ ; ион  $\text{Fe}^{+2}$  проявляет окислительные свойства.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три типа:

1) Межмолекулярное окисление-восстановление – реакции, в которых обмен электронами происходит между разными молекулами или ионами, при этом, одно вещество является окислителем, а другое – восстановителем. Например,

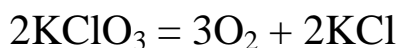


восстановитель  $5 | \text{P}^{+3} - 2e = \text{P}^{+5}$ , процесс окисления

окислитель  $2 | \text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$ , процесс

восстановления

2) Внутримолекулярное окисление-восстановление – реакции, в которых окислительные и восстановительные свойства проявляют атомы, входящие в состав одного и того же вещества. Например,

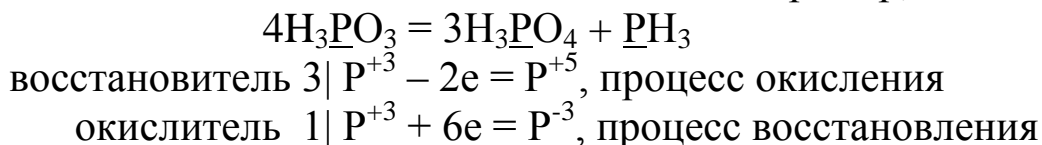


окислитель  $2 | \text{Cl}^{+5} + 6e = \text{Cl}^-$ , процесс восстановления

восстановитель  $3 | 2\text{O}^{-2} - 4e = \text{O}_2$ , процесс окисления

3) Самоокисление-самовосстановление (диспропорционирование) – реакции, в которых восстановителем и окислителем является

элемент с переменной (промежуточной) степенью окисления, входящий в состав одного и того же вещества. Например,



Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса, который выводят: а) из электронных уравнений; б) из электронно-ионных уравнений.

### Метод электронных уравнений

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций этим методом рекомендуется придерживаться следующего порядка:

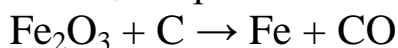
1. Запишите схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, определите элементы, которые изменяют в результате реакции степень окисления, найдите окислитель и восстановитель.

2. Составьте электронные уравнения исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

3. Подберите множители (основные коэффициенты) для электронных уравнений так, чтобы *число электронов, отданных при окислении, было равно числу электронов, полученных при восстановлении.*

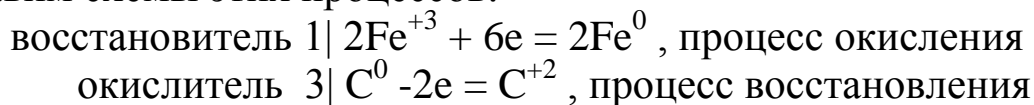
4. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

**ПРИМЕР 3:** Составить уравнение реакции восстановления оксида железа (III) углеродом. Реакция протекает по схеме:



Решение: Железо восстанавливается, понижая степень окисления от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2.

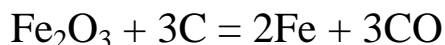
Составим схемы этих процессов.



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем. Найдя наименьшее общее кратное между числами 2 и 6,



определяем, что молекул восстановителя должно быть три, а молекул окислителя - две, т.е. находим соответствующие коэффициенты в уравнении реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления.. Уравнение будет иметь вид:



### **Метод электронно-ионных уравнений (полуреакций).**

При составлении электронно-ионных уравнений учитывают форму существования веществ в растворе (простой или сложный ион, атом или молекула нерастворимого или труднодиссоциирующего в воде вещества). Чтобы составить уравнения окислительно-восстановительных реакций данным методом, рекомендуется придерживаться следующего порядка:

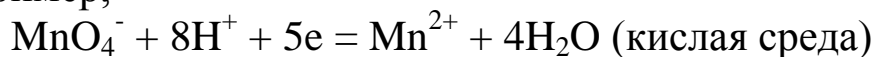
1. Составьте схему реакции с указанием исходных веществ и продуктов реакции, отметьте ионы, изменяющие в результате реакции степень окисления, определите окислитель и восстановитель.

2. Составьте схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся в условиях реакции ионов или молекул.

3. Уравняйте число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы воды, ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

*Следует помнить, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному, в зависимости от рН среды. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов.*

Например,

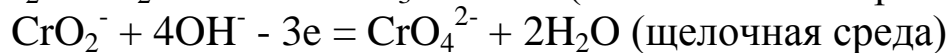
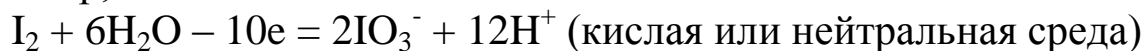


$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$  (нейтральная или щелочная среда).

*Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с*

образованием ионов водорода, а в щелочной среде – за счет гидроксид ионов с образованием молекул воды.

Например,



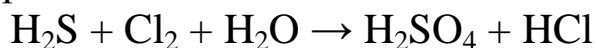
4. Уравняйте суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавьте к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.

5. Подберите множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.

6. Сложите уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.

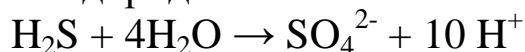
7. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

ПРИМЕР 4: Составить уравнение окисления сероводорода хлорной водой. Реакция протекает по схеме:

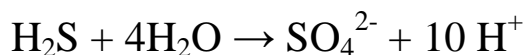


Решение. Восстановлению хлора соответствует следующее уравнение полуреакции:  $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ .

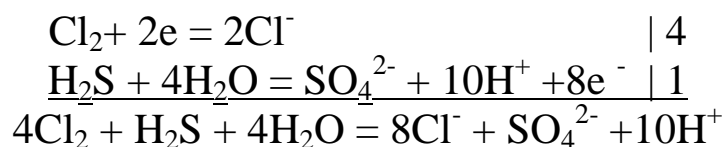
При составлении уравнения полуреакции окисления серы исходим из схемы:  $H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$ . В ходе этого процесса атом серы связывается с четырьмя атомами кислорода, источником которых служат молекулы воды. При этом образуются восемь ионов  $H^+$ ; кроме того, два иона  $H^+$  высвобождаются из молекулы  $H_2S$ . Всего образуются 10 ионов водорода:



Левая часть схемы содержит только незаряженные частицы, а суммарный заряд ионов в правой части схемы равен +8. Следовательно, в результате окисления высвобождаются восемь электронов:



Поскольку отношение чисел электронов, принятых при восстановлении хлора и отданных при окислении серы, равно 8:2 или 4:1, то, складывая уравнения полуреакций восстановления и окисления, надо первое из них умножить на 4, а второе – на 1. Получаем:



В молекулярной форме полученное уравнение имеет следующий вид:



Одно и то же вещество в различных условиях может окисляться или восстанавливаться до разных степеней окисления соответствующего элемента, поэтому величина эквивалента окислителя и восстановителя также может иметь различные значения.

*Эквивалентная масса окислителя равна его молярной массе деленной на число электронов  $n$ , которые присоединяет одна молекула окислителя в данной реакции.*

Например, в реакции восстановления  $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ .  $n=2$   
Следовательно, эквивалентная масса  $\text{Cl}_2$  равна  $M/2$ , т.е.  $71/2=35,5\text{г/моль}$ .

*Эквивалентная масса восстановителя равна его молярной массе деленной на число электронов  $n$ , которые отдает одна молекула восстановителя в данной реакции.*

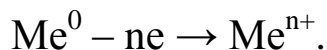
Например, в реакции окисления  

$$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8e = \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$$
 $n=8$ . Следовательно, эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{S}$  равна  $M/8$ , т.е.  $34,08/8=4,26\text{г/моль}$ .

### **Поведение металлов в агрессивных средах.**

Под агрессивной средой мы должны понимать: 1) воду; 2) растворы кислот: а) кислоты-неокислители; б) кислоты-окислители; 3) растворы щелочей.

Металлы в агрессивных средах могут проявлять только свойства восстановителя, т.к.  $\text{Me}^0$  находится в низшей степени окисления:



Соответственно среда содержит окислитель.

Термодинамическим условием осуществления любого химического процесса служит уменьшение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). При отрицательном значении величины  $\Delta G$ , процесс идет самопроизвольно в данных условиях.

$$\Delta G = -n\Delta EF,$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,

$\Delta E$  – ЭДС окислительно-восстановительного процесса,

$F$  – электрохимическая константа (число Фарадея).

Отсюда видно, что термодинамическим условием осуществления такого окислительно-восстановительного процесса является положительное значение электродвижущей силы (ЭДС), возникающей за счет различия окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}}$$

### ***Взаимодействие металла с водой и кислотой-неокислителем***

Схема процесса взаимодействия металла с водой:

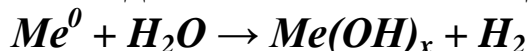
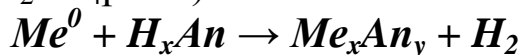


Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-неокислителем (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>разб.):



Окислительное действие воды и кислот-неокислителей осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0 ( $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0\text{В}$ ). Отсюда следует, что ЭДС окислительно-восстановительного процесса взаимодействия металла с водой и кислотой-неокислителем – положительно в тех случаях, когда стандартный окислительно-восстановительный потенциал металла ( $E_{\text{Me}^0/\text{Me}}^0$ ) больше нуля.

Практическое осуществление подобных реакций возможно, если при взаимодействии металла, стоящего в ряду напряжения до водорода, с водой или кислотой-неокислителем образуются соответственно растворимый гидроксид или растворимая соль.

**ПРИМЕР 5:** Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе **ЦИНК И ВОДА**. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных

условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Окислительное действие воды осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$ .

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = E^0(\text{H}^+/\text{H}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - (-0,76) = +0,76\text{В}.$$

ЭДС больше нуля значит с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия цинка с водой при обычных условиях осуществима.

Однако, реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии воды на металл в качестве такого продукта образуются гидроксиды металлов. Гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  малорастворим и при образовании пленки этого продукта на поверхности цинка реакция практически прекращается. При обычных условиях цинк в воде не растворим.

**ПРИМЕР 6:** Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *ЦИНК И СОЛЯНАЯ КИСЛОТА*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

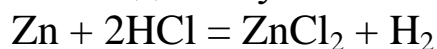
Решение. Окислительное действие соляной кислоты (кислота-неокислитель) осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$ .

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = E^0(\text{H}^+/\text{H}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - (-0,76) = +0,76\text{В}.$$

ЭДС больше нуля, значит с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия цинка с соляной кислотой при обычных условиях осуществима.

Однако, реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При

действии кислоты-неокислителя на металл в качестве такого продукта образуются соли. Хлорид цинка  $ZnCl_2$  растворим и при обычных условиях цинк взаимодействует с соляной кислотой.

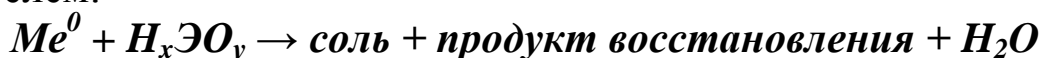


восстановитель  $1 | Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; процесс окисления

окислитель  $1 | 2H^+ + 2e = H_2$ ; процесс восстановления

### ***Взаимодействие металла с кислотой-окислителем***

Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-окислителем:



К кислотам-окислителям (окислительные свойства проявляет анион кислотного остатка) относятся  $HClO_4$ ,  $HClO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  (только концентрированная), царская водка (смесь соляной и азотной кислот). Для определения термодинамической возможности растворения металлов в подобных кислотах необходимо вычислить ЭДС реакции как разность между стандартными окислительно-восстановительными потенциалами для процессов восстановления ее анионов (или недиссоциированных молекул) и окисления металла.

Продуктами восстановления сульфат-ионов  $SO_4^{2-}$  могут быть оксид серы (IV)  $SO_2$ , нейтральная сера  $S$  или сероводород  $H_2S$ , а нитрат-ионов  $NO_3^-$  – оксид азота (IV)  $NO_2$ , оксид азота (II)  $NO$ , оксид азота (I)  $NO$ , молекулярный азот  $N_2$ , аммиак  $NH_3$  или нитрат аммония  $NH_4NO_3$ . Состав продукта восстановления зависит от условий протекания реакции: от концентрации кислоты, степени чистоты металла, однородности его структуры, наличии примесей и т.п.

Как правило, для учебных целей, применяют следующие допущения:

ТАБЛИЦА 2

Название кислоты	Активность металла	Продукты восстановления
$H_2SO_4$ (концентр.)	Активные металлы ( $E_{Me/Me}^0 < -1,7 \text{ В}$ )	$H_2S$
	Средней активности металлы ( $-1,7 \text{ В} < E_{Me/Me}^0 < 0$ )	$S$
	Малоактивные металлы ( $E_{Me/Me}^0 > 0 \text{ В}$ )	$SO_2$

HNO <sub>3</sub> (разбавленн ая)	Активные металлы ( $E^0_{\text{Me/Me}} < -1,7 \text{ В}$ )	NH <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )
	Средней активности металлы ( $-1,7 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$ )	N <sub>2</sub>
	Малоактивные металлы ( $E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$ )	N <sub>2</sub> O (NO)
HNO <sub>3</sub> (концентр.)	Активные металлы ( $E^0_{\text{Me/Me}} < -1,7 \text{ В}$ )	NO (N <sub>2</sub> O)
	Средней активности металлы ( $-1,7 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$ )	
	Малоактивные металлы ( $E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$ )	NO <sub>2</sub>

Однако практическая возможность любого процесса определяется не только термодинамическим фактором, но и растворимостью продуктов реакции. Так гетерогенные процессы окисления металла в агрессивных средах могут тормозиться за счет образования на поверхности металла нерастворимой пленки продукта этого взаимодействия (*пассивация*), препятствующей проникновению частиц окислителя к поверхности металла. **Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо, кобальт, никель, алюминий, хром, титан.**



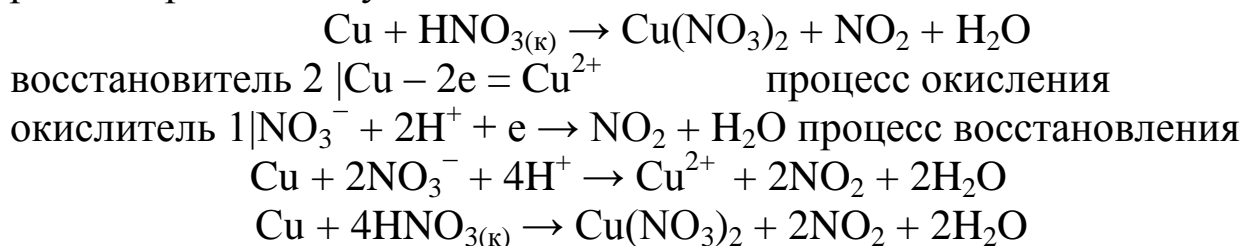
**ПРИМЕР 7:** Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *МЕДЬ И АЗОТНАЯ КИСЛОТА КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Окислительное действие азотной кислоты (кислота-окислитель) осуществляется за счет нитрат-ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Состав продуктов восстановления кислоты зависит от активности металла и концентрации кислоты (см. таблицу 2). В рассматриваемом случае взаимодействия малоактивного металла меди с концентрированной азотной кислотой продуктом восстановления будет оксид азота (IV) NO<sub>2</sub>. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}_2) = +0,78 \text{ В}$ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя  $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$ .

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}_2) - E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,78 - 0,34 = +0,44\text{В.}$$

ЭДС больше нуля, значит, с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия меди с концентрированной азотной кислотой при обычных условиях осуществима.

Однако реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии конц. азотной кислоты на медь продуктами реакции будут  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В связи с хорошей растворимостью нитрата меди, пассивации поверхности металла не происходит, и реакция реально осуществима:

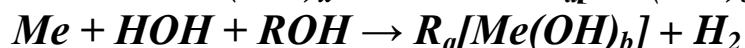


### ***Взаимодействие металла с водным раствором щелочи.***

В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды (за счет ионов  $\text{H}^+$ ). Поэтому термодинамическая возможность окисления металлов в этих случаях определяется, как и при действии воды, положением металла в ряду напряжений относительно водорода. А практическую возможность осуществления данной реакции определяет растворимость полученного гидроксида в щелочах. ***В щелочах растворяются гидроксиды, проявляющие амфотерные свойств (гидроксиды бериллия, цинка, олова(II), алюминия, хрома (III) и т.д.),***



*если амфотерный гидроксид, то*



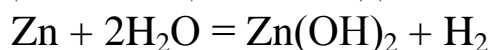
ПРИМЕР 8: Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе ***ЦИНК И РАСТВОР ГИДРОКСИДА НАТРИЯ.*** Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость



продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

Решение. Взаимодействие металла с раствором щелочи состоит из двух этапов. На первом этапе взаимодействует металл с водой, и если образуется амфотерный гидроксид, то на втором этапе он взаимодействует со щелочью.

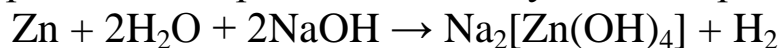
В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды (за счет ионов  $H^+$ ). Поэтому термодинамическая возможность окисления металлов в этих случаях определяется, как и при действии воды (см. пример 5). В данном случае есть термодинамическая возможность осуществления взаимодействия цинка с водой.



Образовавшийся гидроксид цинка амфотерный, следовательно взаимодействует со щелочью, т.е. практически реакция осуществима.



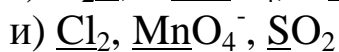
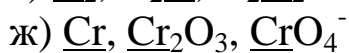
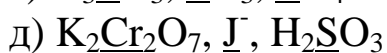
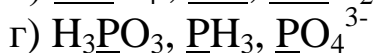
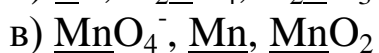
Суммарно процесс взаимодействия цинка с раствором гидроксида натрия можно представить следующим образом:



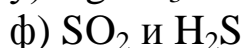
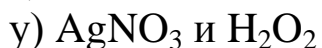
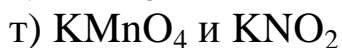
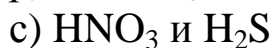
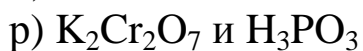
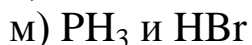
восстановитель $1 Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$	процесс окисления
окислитель $1 2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	процесс восстановления

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1.1. Исходя из степени окисления подчеркнутого элемента, определите, какое соединение или ион является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.



1.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами, приведенными ниже? Почему? Ответ мотивируйте рассмотрев степень окисления подчеркнутых элементов.



2. Пользуясь методом электронного баланса (или методом полуреакций), расставьте коэффициенты в данном уравнении реакции. Укажите, какое вещество является окислителем, какое-восстановителем. Рассчитайте эквивалентную массу окислителя. Окислительно-восстановительная реакция выражается схемой



- б)  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$   
 в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$   
 г)  $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ж)  $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 з)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 и)  $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KBr}$   
 к)  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 л)  $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 м)  $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 н)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 о)  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 п)  $\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 р)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 с)  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 т)  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 у)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ф)  $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системах, приведенных ниже.

Проанализируйте практическую возможность этого взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция протекает, составьте уравнение методом электронного баланса.

- а) алюминий в концентрированной серной кислоте и цинк в растворе NaOH.  
 б) цинк в концентрированной серной кислоте и алюминий в растворе NaOH  
 в) медь в концентрированной азотной кислоте и олово в растворе KOH  
 г) висмут в концентрированной азотной кислоте и цинк в растворе KOH  
 д) магний в концентрированной серной кислоте и медь в растворе NaOH  
 е) медь в разбавленной азотной кислоте и олово в растворе NaOH

- ж) медь в концентрированной серной кислоте и галлий в растворе KOH
- з) магний в разбавленной азотной кислоте и хром в растворе NaOH
- и) цинк в концентрированной серной кислоте и бериллий в растворе KOH
- к) висмут в концентрированной серной кислоте и золото в растворе NaOH
- л) цинк в разбавленной серной кислоте и хром в растворе KOH
- м) медь в концентрированной соляной кислоте и алюминий в растворе NaOH
- н) кобальт в разбавленной азотной кислоте и серебро в растворе KOH
- о) марганец в концентрированной серной кислоте и галлий в растворе KOH
- п) висмут в концентрированной азотной кислоте и медь в растворе NaOH
- р) кобальт в концентрированной азотной кислоте и цинк в растворе NaOH
- с) цинк в концентрированной азотной кислоте и алюминий в растворе KOH
- т) марганец в концентрированной соляной кислоте и олово в растворе KOH
- у) медь в концентрированной азотной кислоте и галлий в растворе NaOH
- ф) магний в разбавленной серной кислоте и бериллий в растворе KOH