

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Емельянов Сергей Геннадьевич
Должность: ректор
Дата подписания: 19.09.2024 09:44:10
Уникальный программный ключ:
9ba7d3e34c012eba476ffd2d064cf2781953be730df2374d16f3c0ce536f0fc6

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов технических (нехимических) направлений подготовки

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах: методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов технических (нехимических) направлений подготовки / Юго-Зап. гос. ун-т ; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2024. – 26 с. – Библиогр.: с. 24.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов технических (нехимических) направлений подготовки.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.

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

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение | 4 |
| Окислительно-восстановительные реакции. Понятие окислителя, восстановителя | 4 |
| Поведение металлов в агрессивных средах | 12 |
| Вопросы для самопроверки | 18 |
| Лабораторная работа | 20 |
| Индивидуальные задания | 22 |
| Список рекомендуемой литературы. | 24 |
| Приложение 1. | 25 |
| Приложение 2. | 26 |

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах» и выполнения самостоятельной работы по теместудентам технических (нехимических) направлений подготовки. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ПОНЯТИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ, ВОССТАНОВИТЕЛЯ

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

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

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

Таблица 1

Степени окисления некоторых элементов

| Элемент | Степень окисления |
|--|-------------------|
| Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (IA группа), H (кроме гидридов) | +1 |
| Be, Mg, Ca, Sr, Ba (IIА группа) | +2 |
| Al, Sc | +3 |
| Галогены в галлидах (MeГx^{-1}); водород в гидридах (MeHx); кислород в пероксидах (H_2O_2) | -1 |
| O (кроме пероксидов) | -2 |

Нейтральные атомы и молекулы имеют нулевую степень окисления, например, Mg^0 , 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 марганца в молекуле KMnO_4 .

РЕШЕНИЕ. Обозначим с.о. атома марганца 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 NO_3^- .

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

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

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; Mn^{+7} – окислитель.

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

1) кислородсодержащие кислоты и их соли, в которых кислотообразующий элемент находится в высшей степени окисления (H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.).

2) ионы металлов в высшей степени окисления (Fe^{+3} , Cr^{+6} , Mn^{+7} и др.).

3) также к окислителям относятся простые вещества - типичные неметаллы, O_2 , галогены в свободном виде (F_2 , Cl_2 , Br_2).

Восстановительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в низшей степени окисления. Для металлов низшая степень окисления соответствует номеру группы периодической системы, для неметаллов низшая степень окисления определяется как номер группы минус 8). К восстановителям относятся:

1) бескислородные кислоты и их соли, в молекулах которых носителями восстановительных свойств являются анионы (HCl , HI , Na_2S и др.);

2) гидриды щелочных и щелочноземельных металлов содержащие ион водорода H^- (NaH , CaH_2 и др.).

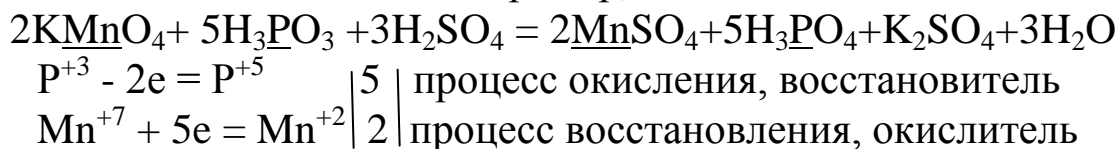
3) также типичными восстановителями являются простые вещества: металлы (IA группа, IIA группа), H_2 , C (в виде угля или кокса), P, Si.

Атом элемента, находящийся в промежуточной степени окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Это называется **окислительно-восстановительной двойственностью**.

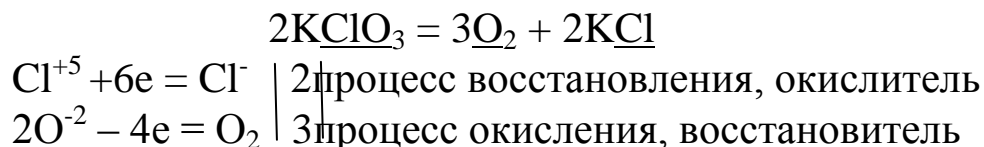
Например, ион железа Fe^{2+} может проявлять как окислительные ($Fe^{+2} + 2e = Fe^0$), так восстановительные ($Fe^{+2} - 1e = Fe^{+3}$) свойства.

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,

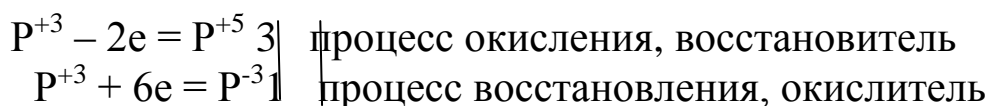


2) **Внутримолекулярное окисление-восстановление** – реакции, в которых окислительные и восстановительные свойства проявляют атомы, входящие в состав одного и того же вещества. Например,



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. Записываем схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, определяем элементы, которые изменяют в результате реакции степени окисления.

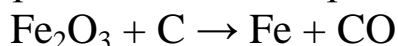
2. Составляем электронные уравнения исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

3. Проводим баланс. Для этого указываем количество отданных и принятых электронов (**а**), затем находите для этих чисел наименьшее общее кратное (**б**), после чего делим наименьшее общее кратное на количества отданных и принятых электронов (**в**). Получившиеся числа будут коэффициентами в уравнении реакции перед веществами, атомы элементов которых меняют степени окисления. Указываем процесс (окисление, восстановление) и название веществ (окислитель, восстановитель) (**г**).

4. Расставляем коэффициенты в уравнении реакции, сначала используя числа из электронного баланса (**в**), затем методом подбора.

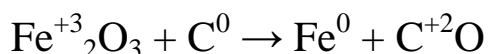
Рассмотрим разбор ОВР методом электронных уравнений на конкретном примере.

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

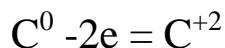


РЕШЕНИЕ.

1. Определяем степени окисления элементов, определяем элементы, которые меняют степени окисления в ходе реакции.

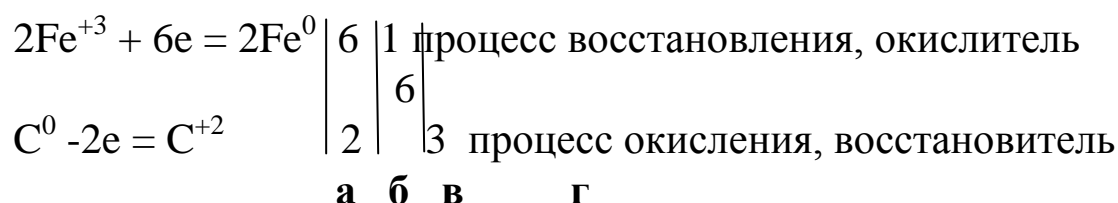


2. Железо восстанавливается, понижая степень окисления от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2.

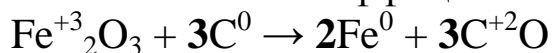


Перед железом до знака равно и после него ставим коэффициент «2», т.к. молекула исходного вещества – оксида железа (III) содержит два атома железа.

3. Проводим электронный баланс. Указываем процесс (окисление, восстановление) и название веществ (окислитель, восстановитель) (г).



4. Расставляем коэффициенты.



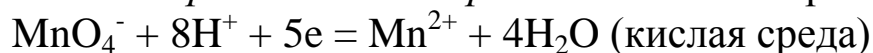
Метод электронно-ионных уравнений (полуреакций)

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. 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 H^+ или OH^- .

Следует помнить, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному, в зависимости от pH 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).

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

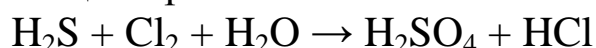
4. Подберите множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении (см. п.3 предыдущего метода).

5. Составьте суммарное ионное уравнение реакции, сложив уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов в электронном балансе.

6. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

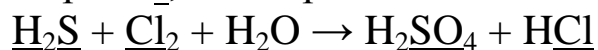
Рассмотрим разбор ОВР методом полуреакций на конкретном примере.

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



РЕШЕНИЕ.

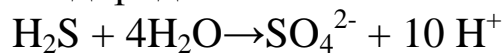
1. Определяем частицы, в которых элементы изменяют степени окисления. Степени окисления изменяют сера и хлор, которые находятся до реакции в молекуле сероводорода $\underline{\text{H}_2\text{S}}$ и молекулярном хлоре $\underline{\text{Cl}_2}$, после реакции – в ионах $\underline{\text{SO}_4^{2-}}$ и $\underline{\text{Cl}^-}$.



2. Составляем полуреакции. Восстановлению хлора соответствует следующая схема: $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$.

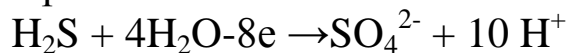
При составлении уравнения полуреакции окисления серы исходим из схемы: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. В ходе этого процесса атом серы связывается с четырьмя атомами кислорода, источником которых

служат молекулы воды. При этом образуются восемь ионов H^+ ; кроме того, два иона H^+ высвобождаются из молекулы H_2S . Всего образуются 10 ионов водорода:

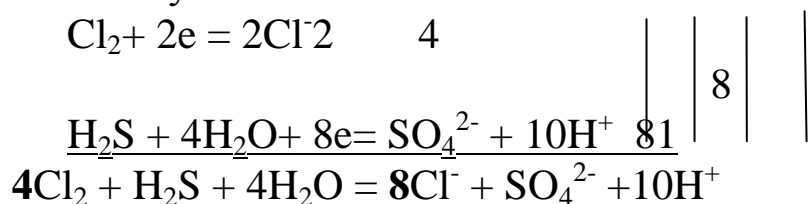


3. Расставляем в полуреакции отданные и принятые электроны. Восстановлению хлора соответствует следующая уравнение полуреакции: $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$.

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



4. и 5. Проводим электронный баланс и составляем суммарное ионное уравнение. Получаем:



6. Переносим коэффициенты из ионного уравнения в молекулярное:



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.

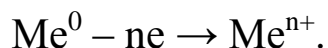
Эквивалентная масса окислителя (восстановителя) равна его молярной массе, деленной на число электронов n , которые присоединяет (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции.

Например, в реакции восстановления $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$, молекула хлора принимает 2 электрона. Следовательно, эквивалентная масса Cl_2 равна $M/2$, т.е. $71/2 = 35,5\text{г/моль}$.

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Под агрессивной средой понимают воду; растворы кислот и растворы щелочей.

Металлы в ОВР, в том числе в агрессивных средах, проявляют только свойства восстановителя:



Соответственно среда содержит окислитель.

Термодинамическим условием осуществления любого химического процесса служит уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). При отрицательном значении величины ΔG , процесс идет самопроизвольно в данных условиях.

$$\Delta G = -nEF,$$

где n – число электронов, участвующих в реакции,

ΔE – ЭДС окислительно-восстановительного процесса,

F – электрохимическая константа (число Фарадея), $F = 96450$ Кл.

Отсюда видно, что термодинамическим условием осуществления такого окислительно-восстановительного процесса является положительное значение электродвижущей силы ($E > 0$), возникающей за счет различия окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

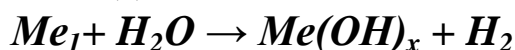
$$E^0 = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0$$

где $\varphi_{\text{окисл.}}^0, \varphi_{\text{восст.}}^0$ – стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя.

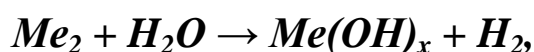
Значения потенциалов представлены в справочниках, полуреакции и окислительно-восстановительные потенциалы, необходимые для выполнения индивидуальных заданий приведены в приложении.

Взаимодействие металла с водой и кислотой-неокислителем

Схема процесса взаимодействия металла с водой:



или

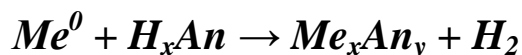


где Me_1 – активные металлы, Me_2 – металлы средней активности.

Активные металлы имеют потенциалы меньше $-0,75\text{В}$, то есть в ряду напряжения находятся левее цинка, включая последний. Ме-

таллы средней активности имеют потенциалы больше $-0,75\text{В}$, но меньше нуля, то есть стоят после цинка и до водорода.

Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-неокислителем (НГ (HF, HCl, HBr, HI), фосфорные кислоты, H_2SO_4 разб.):



Окислительное действие *воды* и *кислот-неокислителей* осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0 ($\varphi^0=0\text{В}$). Отсюда следует, что ЭДС окислительно-восстановительного процесса взаимодействия металла с водой и кислотой-неокислителем – положительно в тех случаях, когда стандартный окислительно-восстановительный потенциал металла ($\varphi^0_{\text{Me}/\text{Me}}$) 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 $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$.

$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}, \quad E^0 = \varphi^0(\text{H}^+/\text{H}) - \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^0 = 0 - (-0,76) = +0,76\text{В}.$$

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 $Zn(OH)_2$ 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.

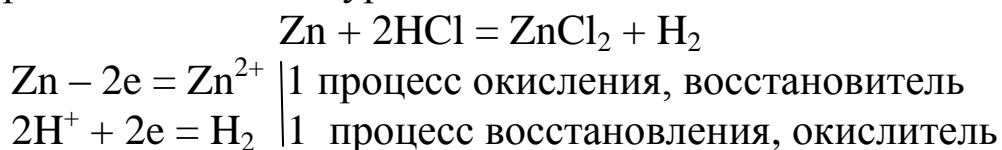
РЕШЕНИЕ. Окислительное действие соляной кислоты (кислота-неокислитель) осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя $\varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$.

$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}, E^0 = \varphi^0(H^+/H) - \varphi^0(Zn^{2+}/Zn)$$

$$E^0 = 0 - (-0,76) = +0,76V.$$

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

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. Реакция протекает согласно уравнению:



Взаимодействие металла с кислотой-окислителем

Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-окислителем:



К *кислотам-окислителям*, в которых 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) и др.

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 . Полуреакции восстановления сульфат – и нитрат ионов приведены в приложении.

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

Продукты восстановления кислот – окислителей
разными металлами

| Название кислоты | Активность металла | Продукты восстановления |
|-------------------------------------|---|---|
| H_2SO_4 (концентр.) | Активные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} < -0,76 \text{ В}$) | H_2S |
| | Средней активности металлы ($-0,76 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$) | S |
| | Малоактивные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$) | SO_2 |
| HNO_3 (разбавленная) | Активные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} < -0,76 \text{ В}$) | $\text{NH}_3, (\text{NH}_4\text{NO}_3)$ |
| | Средней активности металлы ($-0,76 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$) | N_2 |
| | Малоактивные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$) | $\text{N}_2\text{O} (\text{NO})$ |
| HNO_3 (концентр.) | Активные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} < -0,76 \text{ В}$) | $\text{NO} (\text{N}_2\text{O})$ |
| | Средней активности металлы ($-0,76 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$) | |
| | Малоактивные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$) | NO_2 |

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, препятствующей проникновению частиц окислителя к поверхности металла. Такой процесс называется **пассивацией**.

Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо, кобальт, никель, алюминий, хром, титан. Уравнения пассивации представлены ниже:



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.

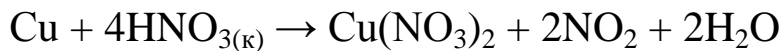
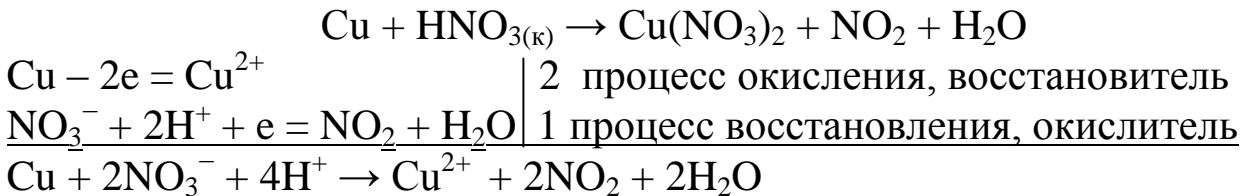
Окислительное действие азотной кислоты (кислота-окислитель) осуществляется за счет нитрат-ионов NO_3^- . Состав продуктов восстановления кислоты зависит от активности металла и концентрации кислоты (см. таблицу 2). В рассматриваемом случае взаимодействия малоактивного металла меди с концентрированной азотной кислотой продуктом восстановления будет оксид азота (IV) NO_2 . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi^0(NO_3^-/NO_2) = +0,78В$. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя $\varphi^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34В$.

$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}, E^0 = \varphi^0(NO_3^-/NO_2) - \varphi^0(Cu^{2+}/Cu)$$

$$E^0 = 0,78 - 0,34 = +0,44В.$$

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 концентрированной азотной кислоты на медь продуктами реакции будут $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 и H_2O . В связи с хорошей растворимостью нитрата меди, пассивации поверхности металла не происходит, и реакция реально осуществима:



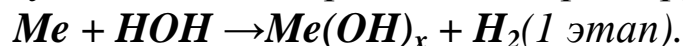
Взаимодействие металла с водными растворами щелочей

С водными растворами щелочей реагируют металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды.

В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды. Поэтому термодинамическая возможность окисления металлов в этих случаях определяется, как и при действии воды, положением металла в ряду напряжений относительно водорода. Практическую возможность осуществления данной реакции определяет растворимость полученного гидроксида в щелочах.

В щелочах растворяются гидроксиды, проявляющие амфотерные свойства (гидроксиды бериллия, цинка, олова(II), алюминия, хрома (III) и т.д.).

Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей складывается из двух этапов. На первом металл реагирует с водой:



На втором этапе амфотерный гидроксид (оксид) реагирует со щелочью:

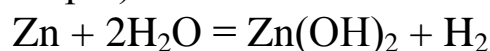


Суммарное уравнение: $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{R}_a[\text{Me}(\text{OH})_b] + \text{H}_2$.

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.

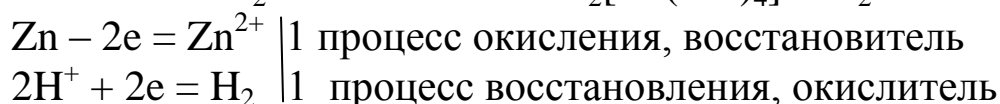
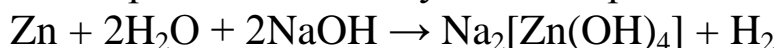
В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды. Данная реакция термодинамически разрешима, т.к. $E^0 > 0$ (см. пример 5):



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:



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дайте понятие степени окисления?
2. Как определить степени окисления 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 к ним относятся?
6. Что называется восстановителем? Какие элементы или их соединения к ним относятся?
7. Что такое окислительно-восстановительная двойственность.

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? 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.
15. Как рассчитывается эквивалентная масса окислителя и восстановителя?
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» и «кислот-окислители»?
22. Особенности взаимодействия металлов с водными растворами щелочей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Влияние pH среды на окислительно-восстановительные реакции

В три пробирки налейте по 3мл раствора перманганата калия KMnO_4 . В первую пробирку прилейте 2мл 1М раствора серной кислоты, во вторую – 2мл воды, в третью – 2мл 2М раствора гидроксида калия. В каждую пробирку добавьте по 3мл раствора сульфата натрия Na_2SO_3 . Запишите наблюдения, составьте уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций и объясните результаты опыта.

Учтите, что фиолетовая окраска характерна для ионов MnO_4^- , слабо-розовая – для ионов Mn^{2+} , зеленая – для ионов MnO_4^{2-} , бурый цвет имеют осадки MnO_2 и $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства нитрит – иона NO_2^-

К подкисленному раствору иодида калия KI (опыт проводить под тягой!) добавьте несколько капель раствора нитрита натрия NaNO_2 и несколько капель раствора крахмала. Что наблюдаете?

К подкисленному раствору перманганата калия KMnO_4 добавьте до обесцвечивания раствор нитрита натрия. Запишите наблюдения.

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Объясните, какова функция NaNO_2 в опытах 1 и 2.

Опыт 3. Взаимодействие железа с кислотами

Налейте в четыре пробирки по пять капель кислот: 2М HCl , 1М H_2SO_4 , концентрированной H_2SO_4 , 2М HNO_3 . В каждую пробирку внесите кусочек железной стружки.

Пробирку с концентрированной серной кислотой нагрейте. Затем добавьте во все растворы по капле 0,01М раствора роданид калия (KNCS) или аммония (NH_4NCS), которые образуют с ионами железа (III) соль $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, окрашенную в красный цвет. В каких пробирках образовались ионы Fe^{3+} ?

Роданид ион является качественным реагентом на ионы Fe^{3+} . Аналитическим признаком служит появление кроваво-красного окрашивания.

Напишите уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

Опыт 4. Восстановительные свойства меди

В три пробирки внесите по кусочку меди и по 5 – 6 капель 1М растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью азотной. (**опыт проводить под тягой!**).

Во всех ли пробирках появилось голубое окрашивание, характерное для ионов меди Cu^{2+} ? Напишите уравнения реакций взаимодействия меди с азотной кислотой, принимая во внимание, что азотная кислота восстановилась преимущественно до оксида азота NO.

Слейте разбавленные кислоты, оставив в пробирках кусочки меди. Ополосните пробирки и внесите в них по 5 – 6 капель концентрированных растворов тех же кислот (**опыт проводить под тягой!**) Проследите сначала при комнатной температуре, потом при осторожном нагревании, во всех ли пробирках протекает реакция. Напишите уравнения протекающих реакций.

Обратите внимание на запах диоксида серы SO_2 и на окраску диоксида азота NO_2 .

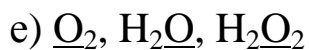
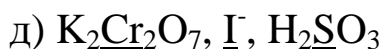
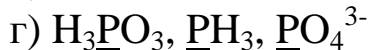
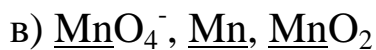
Опыт 5. Растворение цинка в кислотах и щелочах

Поместите в пробирку 4 – 5 капель 2М раствора серной кислоты, добавьте один микрошпатель цинковой пыли и подогрейте. Какой газ выделяется? Тоже проделайте с концентрированной серной кислотой. Какой газ выделяется?

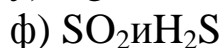
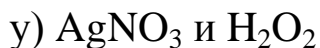
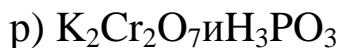
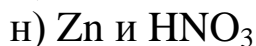
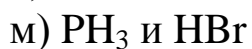
Проверьте растворимость цинка в 2М растворах соляной кислоты и едкой щелочи. Напишите уравнения всех проделанных реакций и объясните результаты опыта.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1.1. Исходя из степени окисления подчеркнутого элемента, определите, какое соединение 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

- а) $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 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) $\text{As} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системах, приведенных ниже. Ответ подтвердите расчетом ЭДС.

Проанализируйте практическую возможность этого взаимодействия, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция протекает, составьте уравнение, используя метод полуреакций:

- а) алюминий в серной кислоте (конц.) и цинк в растворе NaOH;
 б) цинк в серной кислоте (конц.) и алюминий в растворе NaOH;
 в) медь в азотной кислоте (конц.) и олово в растворе KOH;
 г) висмут в азотной кислоте (конц.) и цинк в растворе KOH;
 д) магний в серной кислоте (конц.) и медь в растворе NaOH;
 е) медь в разбавленной азотной кислоте и олово в растворе NaOH;
 ж) медь в серной кислоте (конц.) и галлий в растворе KOH;
 з) магний в разбавленной азотной кислоте и хром в растворе NaOH;
 и) цинк в серной кислоте (конц.) и бериллий в растворе KOH;
 к) висмут в серной кислоте (конц.) и золото в растворе NaOH;

л) цинк в разбавленной серной кислоте и хром в растворе КОН;
м) медь в соляной кислоте (конц.) и алюминий в растворе NaOH;
н) кобальт в азотной кислоте(разбав.) и серебро в растворе КОН;
о) марганец в серной кислоте (конц.) и галлий в растворе КОН;
п) висмут в азотной кислоте (конц.) и медь в растворе NaOH;
р) кобальт в азотной кислоте (конц.) и цинк в растворе NaOH;
с) цинк в азотной кислоте (конц.) и алюминий в растворе КОН;
т) марганец в соляной кислоте (конц.) и олово в растворе КОН;
у) медь в азотной кислоте (конц.) и галлий в растворе NaOH;
ф) магний в разбавленной серной кислоте и бериллий в растворе КОН.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Стандартные потенциалы металлических электродов

| Электрод | Электродная реакция | E^0 , В |
|------------------------------------|---|---------------|
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ + e = Li | -3,045 |
| K ⁺ /K | K ⁺ + e = K | -2,925 |
| Cs ⁺ /Cs | Cs ⁺ + e = Cs | -2,923 |
| Ba ²⁺ /Ba | Ba ²⁺ + 2e = Ba | -2,906 |
| Ca ²⁺ /Ca | Ca ²⁺ + 2e = Ca | -2,866 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ + e = Na | -2,714 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ + 2e = Mg | -2,363 |
| Be ²⁺ /Be | Be ²⁺ + 2e = Be | -1,847 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ + 3e = Al | -1,662 |
| Ti ²⁺ /Ti | Ti ²⁺ + 2e = Ti | -1,628 |
| V ²⁺ /V | V ²⁺ + 2e = V | -1,186 |
| Mn ²⁺ /Mn | Mn ²⁺ + 2e = Mn | -1,180 |
| Cr ²⁺ /Cr | Cr ²⁺ + 2e = Cr | -0,913 |
| Zn²⁺/Zn | Zn²⁺ + 2e = Zn | -0,763 |
| Cr ³⁺ /Cr | Cr ³⁺ + 3e = Cr | -0,744 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ + 2e = Fe | -0,440 |
| Cd ²⁺ /Cd | Cd ²⁺ + 2e = Cd | -0,403 |
| Co ²⁺ /Co | Co ²⁺ + 2e = Co | -0,277 |
| Ni ²⁺ /Ni | Ni ²⁺ + 2e = Ni | -0,250 |
| Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ + 2e = Sn | -0,136 |
| Pb ²⁺ /Pb | Pb ²⁺ + 2e = Pb | -0,126 |
| Fe ³⁺ /Fe | Fe ³⁺ + 3e = Fe | -0,036 |
| H⁺/H₂ | H⁺ + e = 1/2H₂ | +0,000 |
| Bi ³⁺ /Bi | Bi ³⁺ + 3e = Bi | +0,215 |
| Cu ²⁺ /Cu | Cu ²⁺ + 2e = Cu | +0,337 |
| Ag ⁺ /Ag | Ag ⁺ + e = Ag | +0,799 |
| Hg ²⁺ /Hg | Hg ²⁺ + 2e = Hg | +0,854 |
| Pd ²⁺ /Pd | Pd ²⁺ + 2e = Pd | +0,987 |
| Pt ²⁺ /Pt | Pt ²⁺ + 2e = Pt | +1,190 |
| Au ³⁺ /Au | Au ³⁺ + 3e = Au | +1,498 |
| Au ⁺ /Au | Au ⁺ + e = Au | +1,691 |

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

| Полуреакция | Потенциал, В |
|--|--------------|
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,800 |
| $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ | +0,870 |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,960 |
| $2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ | +1,116 |
| $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,240 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +0,149 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,170 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | +0,200 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +0,311 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +0,357 |
| $\text{Br}_2 (\text{p-p}) + 2\text{e} = 2 \text{Br}^-$ | +1,087 |
| $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,520 |
| $\text{Cl}_2 (\text{вод}) + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$ | +1,395 |
| $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ | +0,360 |
| $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1,450 |
| $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cl}_2 (\text{вод}) + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,463 |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1,510 |
| $\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$ | +0,560 |
| $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | +0,600 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ | -0,125 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$ | -0,165 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | -0,276 |
| $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,449 |
| $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 0,201 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1,333 |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,560 |
| $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$ | +0,240 |

