

Лабораторная работа

Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы

Закрепление теоретических основ составления уравнений окислительно-восстановительных реакций различного типа методом ионно-электронного баланса и проведение качественных опытов, раскрывающих окислительно-восстановительные свойства отдельных веществ в различных средах (кислой, нейтральной, щелочной).

Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.

Теоретические положения

Окислительно-восстановительные реакции являются наиболее распространенными химическими реакциями, и играют большую роль в природе и технике. Сжигание топлива, электрохимическое осаждение металлов, получение ценных химических продуктов (аммиака, азотной и серной кислот, щелочей и т.д.), коррозионные процессы, превращение химической энергии в электрическую – в гальванических элементах и аккумуляторах, основаны на окислительно-восстановительных реакциях. Окислительно-восстановительные реакции являются основой жизнедеятельности, так как с ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, фотосинтез у растений и многие другие процессы.

Окислительно-восстановительные реакции всегда характеризуются перемещением электронов от одних веществ (атомов, молекул или ионов) к другим и сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов.

Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Степень окисления характеризует валентность и электроотрицательность атома в молекуле. Степенью окисления называется заряд вычисленный из предположения, что соединение состоит только из ионов. Для расчета степеней окисления элемента в его соединениях выработаны простые и удобные эмпирические правила:

- 1) в простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю;
- 2) в сложных соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисления. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1), щелочноземельные элементы (+2), фтор (-1). Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления (+1), а в его

соединениях с s-элементами и в некоторых других соединениях она равна (-1). Степень окисления кислорода равна (-2); к важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения (-1), и фторид кислорода (+2);

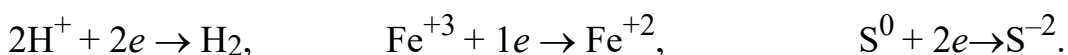
3) сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю;

4) степень окисления иона элемента равна заряду иона.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух взаимосвязанных и пространственно неразделенных реакций: реакции окисления и реакции восстановления.

Окисление – это отдача веществом электронов, в результате которой степень окисления вещества повышается. Вещество, отдающее электроны в реакции, называется восстановителем, при этом вещество из восстановленной устойчивой формы превращается в окисленную форму. Рассмотрим реакцию окисления кальция: $\text{Ca} - 2e = \text{Ca}^{+2}$. Нейтральный атом кальция, отдавая два электрона, превращается в двух-зарядный положительный ион, степень окисления которого повышается от 0 до +2. В этом случае кальций является восстановителем.

Восстановление – это присоединение электронов к веществу, в результате чего степень окисления вещества понижается. Вещество, принимающее электроны, называется окислителем, оно из окисленной формы переходит в восстановленную. Например, реакции восстановления ионов H^+ , Fe^{3+} и нейтрального атома S^0 :



В этих реакциях ионы H^+ , Fe^{3+} и нейтральный атом серы, принимая электроны, понижают степень окисления от +1 до 0, от +3 до +2 и от 0 до -2 соответственно, они являются окислителями.

Окислители – простые вещества, элементы которых обладают высокой электроотрицательностью, т.е. неметаллы: F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 . Особенно сильно их окислительная способность проявляется, когда такие вещества находятся в атомарном состоянии.

Соединения высшей степени окисления, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисления элемента может в этом случае

только понижаться ($\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}\overset{+7}{\text{2O}}_7$, KMnO_4 , $\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{+5}{\text{O}}_4$, HNO_3 и т. д.).

Ионы металлов (и водорода) также являются окислителями, восстанавливаясь в свободные металлы или ионы промежуточного заряда: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$.

Восстановители – простые вещества, образованные элементами с низкой электроотрицательностью, т.е. все металлы и некоторые неметаллы (H_2 , В, С и др.).

Соединения низшей степени окисления могут быть только восстановителями, степень окисления может только повышаться ($H_2 \overset{-2}{S}$).

Если же элемент в соединении находится в промежуточной степени окисления, то соединения обладают окислительно-восстановительной двойственностью – способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями.

Все реакции окисления-восстановления делятся на три типа: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

В первом случае в реакции участвуют различные вещества одно из которых является восстановителем, другое окислителем. Например, реакции горения. Горением называется окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся выделением теплоты и света.

Во втором случае атомы одной и той же молекулы могут быть окислителями, другие восстановителями.

В реакциях диспропорционирования одни и те же атомы могут быть одновременно и окислителем и восстановителем.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют метод электронно-ионного баланса или метод электронного баланса.

Метод электронно-ионного баланса применим для реакций протекающих в растворах. Он основан на уравнивании в левой и правой частях уравнения суммарного числа зарядов реальных ионов, существующих в растворе, с помощью прибавления или вычитания необходимого числа электронов. В получающихся электронно-ионных уравнениях слабодиссоциирующие, летучие и малорастворимые вещества записывают в молекулярном виде. Более сложными уравнениями описывают окислительно-восстановительные реакции, результат которых зависит от рН раствора. В молекулярной и ионной схемах процесса указывают частицу, определяющую рН раствора: H^+ , H_2O или OH^- .

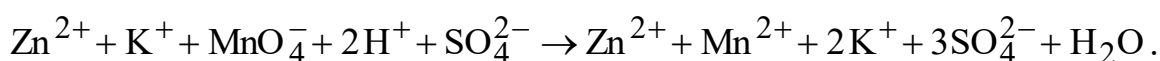
При составлении электронно-ионных уравнений с участием среды необходимо учитывать:

1) на один атом кислорода, теряемый частицей (молекулой ионом) окислителя, в кислой среде затрачивается два иона H^+ и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной среде затрачивается одна молекула H_2O и образуется два иона OH^- ;

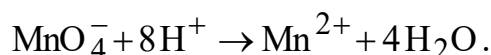
2) на один атом кислород, присоединяющийся к частице восстановителя, затрачивается в кислой и нейтральной среде одна молекула H_2O и освобождаются два иона H^+ ; в щелочной среде – два иона OH^- и освобождается одна молекула H_2O . Приведем примеры использования метода электронно-ионного баланса при составлении окислительно-восстановительных реакций.

Пример 1. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с перманганатом калия в кислой среде.

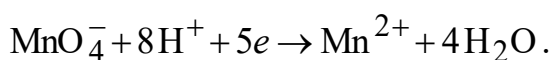
1. Запишем схему уравнения реакции в молекулярной и ионной формах:



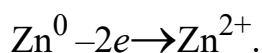
2. Обозначим ионы одного и того же элемента, изменяющиеся в ходе реакции и запишем для них полуреакции восстановления и окисления. Полуреакция восстановления имеет вид:



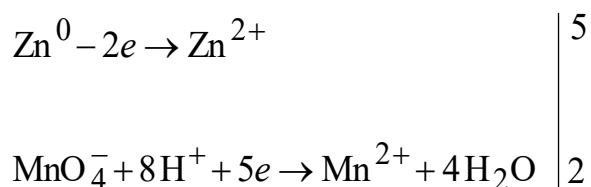
Материальный баланс соблюден (схема уравнена по числу атомов). Далее уравниваем левую и правую часть полуреакции по числу зарядов. Сумма зарядов левой части равна (7+). Сумма зарядов правой части равна (2+). Для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:



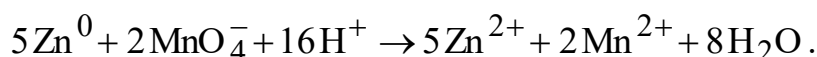
3. Составляем уравнение второй полуреакции – полуреакции окисления цинка:



4. Находим наименьшее общее кратное для числа отданных и принятых электронов и основные коэффициенты (множители) для исходных окислителя и восстановителя и продуктов окисления-восстановления:



5. Умножаем обе части каждой полуреакции на соответствующие коэффициенты и суммируем левые и правые части:



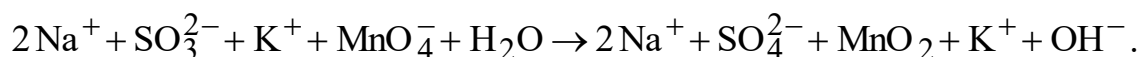
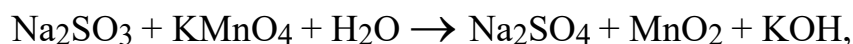
Строго говоря, это уравнение и отражает все изменения, происходящие в растворе в результате окисления цинка перманганатом калия и среду в которой этот процесс возможен.

6. Уравнение в молекулярной форме имеет вид:

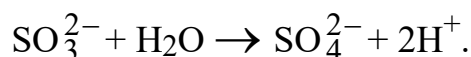


Пример 2. Составьте уравнение реакции окисления сульфит-иона перманганатом калия в нейтральной среде.

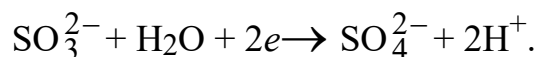
1. Запишем схему уравнения реакции в молекулярном и ионном виде:



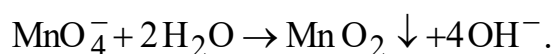
2. Составим уравнения полуреакций восстановления и окисления. С учетом нейтральной среды, количества атомов кислорода при сере (в левой части число атомов кислорода меньше, чем в правой), баланса атомов в левой и правой частях полуреакцию окисления запишем в виде:



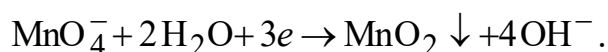
Для уравнивания по числу зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона:



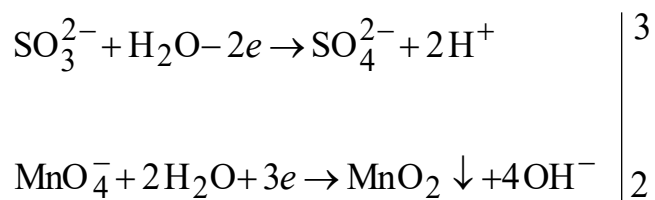
3. Уравнение второй полуреакции составляем, учитывая, что MnO_2 малорастворимое в воде соединение, и его надо включить в уравнение полуреакции восстановления как самостоятельную фазу:



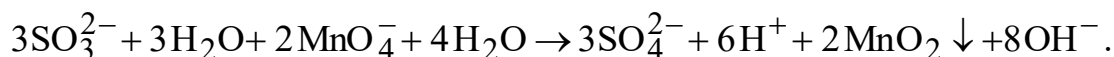
Для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить три электрона:



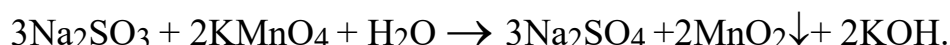
4. Подбираем коэффициенты для полуреакций:



5. Суммируем полуреакции:

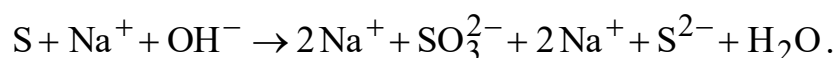


6. От ионной формы записи уравнения переходим к молекулярной:

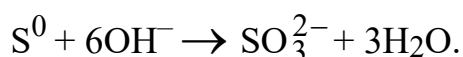


Пример 3. Составьте уравнение реакции диспропорционирования серы при кипячении с раствором щелочи.

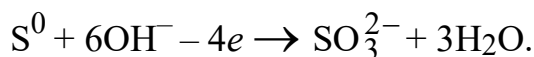
1. Схема уравнения реакции в молекулярном и ионном виде:



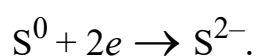
2. Запишем схему уравнения полуреакции окисления учитывая, что среда щелочная и, значит, недостающее количество кислорода пополняется за счет гидроксид-ионов щелочи:



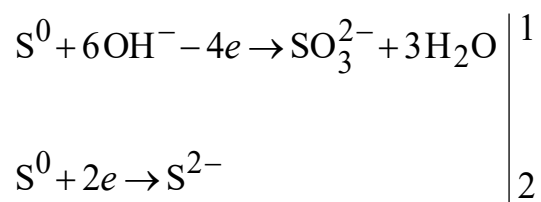
Для уравнивания по числу зарядов надо от левой части схемы отнять четыре электрона:



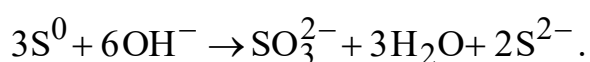
3. Уравнение второй полуреакции с соблюдением материального и зарядового балансов имеет вид:



4. Определяем соответствующие множители (коэффициенты) на которые умножаются уравнения полуреакций:



5. Суммируем левые и правые части уравнений полуреакций:



6. В молекулярной форме уравнение имеет вид:



Метод электронного баланса применяют для реакций между газообразными, твердыми или жидкими (расплавленными) веществами, протекающих без электролитической диссоциации. Он основан на уравнивании в левой и правой частях уравнения сумм степеней окисления атомов тех элементов, которые их меняют, с помощью прибавления или вычитания необходимого числа электронов.

Итак, в окислительно-восстановительных реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим (изменение степени

окисления элементов). Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют методы ионно-электронного баланса и электронного баланса. Можно предсказать направление окислительно-восстановительных реакций, если известно изменение энергии Гиббса этой реакции.

Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Изучить теоретические положения по рекомендуемой литературе [1, 2].
2. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.
3. Освоить методику составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.
4. Подготовить ответы на следующие вопросы:
 - 4.1. Какие вещества называются окислителями, восстановителями?
 - 4.2. Как изменяется степень окисления атомов при восстановлении, окислении?
 - 4.3. Как изменяется количество электронов в атоме элемента при окислении, при восстановлении?

Оборудование и реактивы

В работе используются растворы солей, кислот и щелочей: KMnO_4 , H_2SO_4 , Na_2SO_3 , NaOH , NaNO_2 , NaI . Для выполнения работы также потребуется мерный цилиндр, пробирки, штатив для пробирок.

Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- подготовить химическую посуду (промыть водой) для проведения опытов;
- провести окислительно-восстановительные реакции в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной);
- определить тип всех реакций окисления – восстановления;
- определить изменяющиеся степени окисления элементов в соединениях участвующих в окислительно-восстановительных реакциях;
- составить уравнения окислительно-восстановительных реакций с учетом рН среды и количества атомов кислорода, используя метод ионно-электронного баланса.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт №1. Восстановление перманганата калия сульфитом натрия

В три пробирки налейте по 3 мл раствора перманганата калия. Раствор KMnO_4 в первой пробирке подкислите 2 мл 1 М раствора серной кислоты ($\text{pH} < 7$), во вторую добавьте 2 мл 1 М раствора NaOH ($\text{pH} > 7$), в третью – 2 мл дистиллированной воды ($\text{pH} = 7$). В каждую пробирку внесите раствор Na_2SO_3 : в первую – 3 мл; во вторую – 1 мл; в третью – 2.

Перемешайте растворы в пробирках, запишите наблюдаемое изменение окраски раствора в каждом случае и объясните результаты опыта.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что фиолетовая окраска характерна для иона MnO_4^- , слабо-розовая, почти бесцветная – для иона Mn^{2+} , зеленая – для иона MnO_4^{2-} , осадок бурого цвета характеризует диоксид марганца (IV) – MnO_2 .

Для каждой реакции укажите окислители и восстановители.

Опыт №2. Восстановление перманганата калия нитритом натрия в кислой среде

В пробирку налейте 2 мл раствора KMnO_4 и добавьте по 10 капель растворов H_2SO_4 и NaNO_2 . Размешайте содержимое пробирки.

Пронаблюдайте за изменением цвета раствора, объясните причину изменения и составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции. Укажите окислитель, восстановитель.

Опыт №3. Окисление иодида натрия нитритом натрия в кислой среде

В пробирку налейте 2 мл раствора NaI и добавьте 10 капель 1 М раствора H_2SO_4 и 2 капли раствора нитрита натрия. Перемешайте раствор в пробирке. К смеси добавьте 1–2 капли крахмального клейстера. Объясните изменение цвета раствора. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя электронно-ионный метод. Определите окислитель, восстановитель.

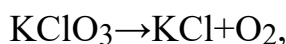
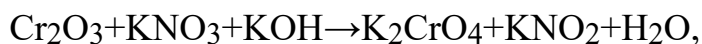
Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие теоретические введения, определения следующих понятий: окислитель, восстановитель, окисление, восстановление;
- г) порядок и ход выполнения опытов по изучению окислительно-восстановительных реакций;
- д) уравнения, проведенных окислительно-восстановительных реакций, составленных с учетом электронно-ионного метода;
- е) выводы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите основные положения теории окисления-восстановления.
2. Определите степень окисления элементов в следующих веществах: H_2 , H_2O , Cl_2 , HCl , HClO , HClO_3 , H_2S , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , NH_3 , NH_4OH , HNO_3 .
3. Подберите коэффициенты в следующих схемах:



Определите принадлежность уравнения к одной из трех групп (реакции межмолекулярного окисления и восстановления, реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, реакции самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)) окислительно-восстановительных реакций.

4. Какие из ионов и молекул: Fe^{2+} , Br^- , Mg^{2+} , H_2 , O_2 , F_2 , Pb^{2+} – могут участвовать в реакциях в качестве только восстановителей, только окислителей? Окислителей и восстановителей?