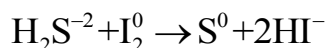


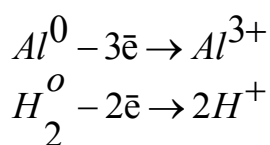
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Окислительно-восстановительные методы объемного анализа основаны на применении окислительно-восстановительных реакций.

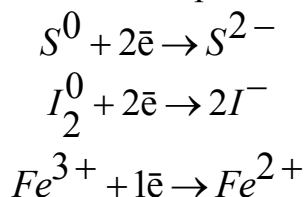
Окислительно-восстановительными реакциями называются такие процессы, в которых происходит переход электронов от одних молекул, атомов, ионов (восстановителей) к другим (окислителям). В результате изменяются степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ:



Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой, ионом; степень окисления при этом повышается:



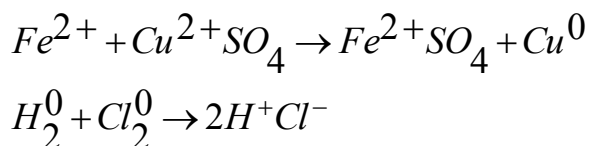
Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой, ионом; степень окисления при этом понижается:



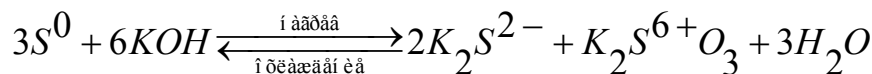
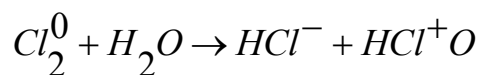
Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот.

Типы окислительно-восстановительных реакций.

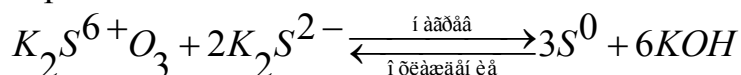
1. **Реакции межмолекулярного окисления – восстановления** – это реакции, в процессе которых обмен электронами происходит между разными молекулами:



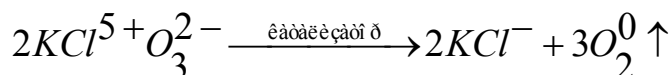
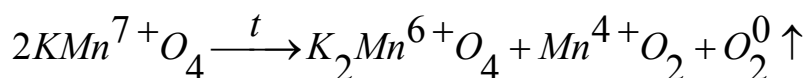
2. **Реакции диспропорционирования** – это такие реакции, в которых молекулы или ионы одного и того же вещества реагируют друг с другом как окислитель и восстановитель вследствие того, что содержащиеся в них атомы с промежуточной степенью окисления отдают и принимают электроны, переходя один – в состояние с низкой степенью окисления, другой – с высокой степенью окисления:



3. Реакции контродиспропорционирования - это реакции, обратные диспропорционированию:



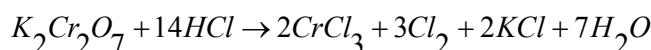
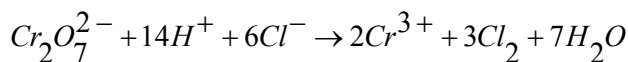
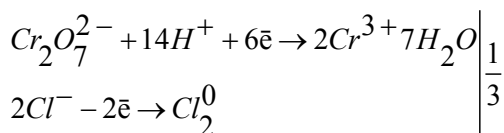
4. Реакции внутримолекулярного окисления – восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле:



Расчет эквивалентов окислителя и восстановителя.

Эквиваленты окислителей и восстановителей в оксидиметрии определяют делением молекулярной массы соответствующего вещества на число электронов, которые оно принимает или отдает в рассматриваемой реакции.

Например:



$$M(1/zK_2Cr_2O_7) = \frac{M(K_2Cr_2O_7)}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль}$$

$$M(1/zHCl) = \frac{M(HCl)}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль}$$

Окислительно-восстановительный потенциал.

Количественной характеристикой интенсивности окислительно-восстановительного процесса является разность окислительно-

восстановительных потенциалов (выражается в вольтах) реагирующих между собой систем.

Окислительно-восстановительный потенциал системы, измеренный при условии, активности ионов восстановленной и окисленной форм равны единице, называют нормальным окислительно-восстановительным потенциалом системы. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации ионов восстановленной и окисленной форм выражают уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

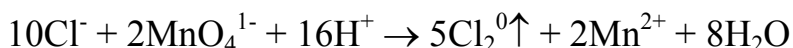
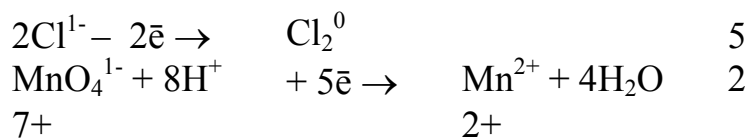
где [Ox] и [Red] – концентрации восстановленной и окисленной форм системы; n – число принимаемых или отдаваемых электронов при превращении окисленной формы в восстановленную.

Если концентрации [Ox] = [Red], то $E = E_0$, т.е. окислительно-восстановительный потенциал системы будет равен ее нормальному потенциалу.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

1. *Электронный баланс* - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

2. *Электронно-ионный баланс (метод полуреакций)* метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:



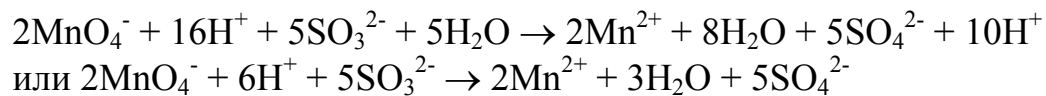
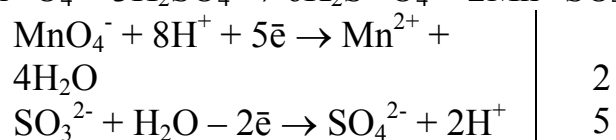
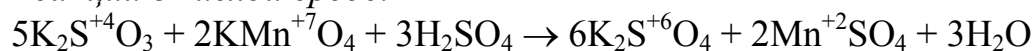
(для уравнивания ионной полуреакции используют H^+ , OH^- или воду)

Типичные реакции окисления-восстановления.

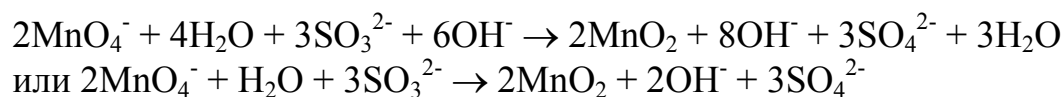
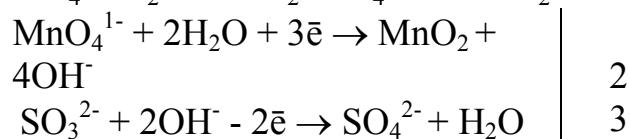
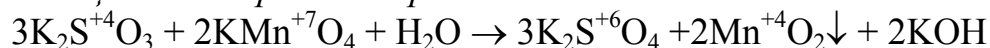
1. Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя.

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

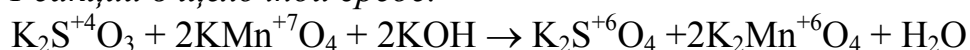
Реакции в кислой среде.

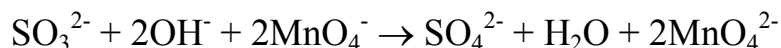
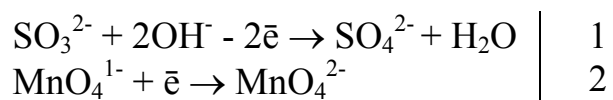


Реакции в нейтральной среде



Реакции в щелочной среде.

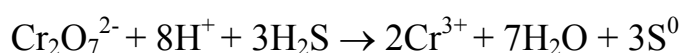
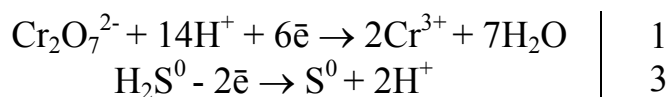




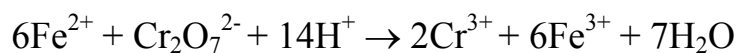
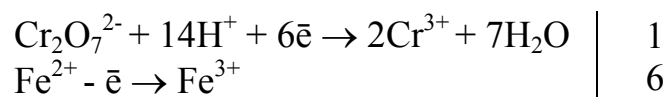
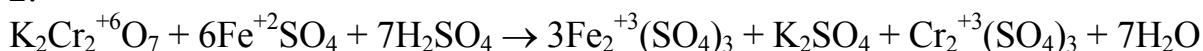
2. Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома понижается с +6 до +3.

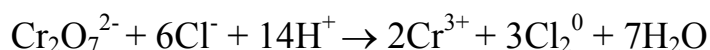
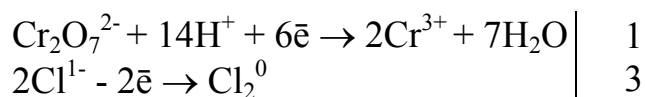
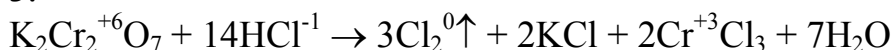
1.



2.

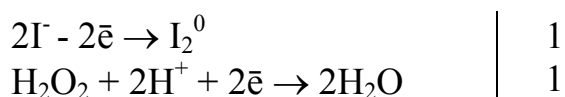
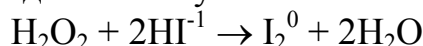


3.



3. Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.



