### 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:

$$H_2S^{-2}+I_2^0 \to S^0+2HI^-$$

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

$$Al^{0} - 3\bar{e} \rightarrow Al^{3+}$$

$$H^{0}_{2} - 2\bar{e} \rightarrow 2H^{+}$$

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

$$S^{0} + 2\bar{e} \rightarrow S^{2} -$$

$$I_{2}^{0} + 2\bar{e} \rightarrow 2I^{-}$$

$$Fe^{3} + 1\bar{e} \rightarrow Fe^{2} +$$

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:

$$Fe^{2+} + Cu^{2+}SO_4 \rightarrow Fe^{2+}SO_4 + Cu^0$$
  
 $H_2^0 + Cl_2^0 \rightarrow 2H^+Cl^-$ 

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 содержавшиеся в них атомы с промежуточной степенью окисления отдают и принимают электроны, переходя один — в состояние с низкой степенью окисления, другой — с высокой степенью окисления:

$$3K_{2}Mn^{6} + O_{4} + 2H_{2}O \rightarrow 2KMn^{7} + O_{4} + Mn^{4} + O_{2} + 4KOH$$

$$Cl_{2}^{0} + H_{2}O \rightarrow HCl^{-} + HCl^{+}O$$

$$3S^{0} + 6KOH \xrightarrow{\text{$\hat{1}$ $\hat{\alpha}\hat{\alpha}\hat{\alpha}\hat{\alpha}$}} 2K_{2}S^{2} - + K_{2}S^{6} + O_{3} + 3H_{2}O$$

3. **Реакции контродиспропорционирования** - это реакции, обратные диспропорционированию:

$$K_2 S^{6+}O_3 + 2K_2 S^{2-} \xrightarrow{\text{i à āðåâ}} 3S^0 + 6KOH$$

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

$$2KMn^{7} + O_{4} \xrightarrow{t} K_{2}Mn^{6} + O_{4} + Mn^{4} + O_{2} + O_{2}^{0} \uparrow$$

$$2KCl^{5} + O_{3}^{2} - \xrightarrow{\text{\^{e}\grave{a}\^{o}\grave{a}\^{e}\grave{e}\^{c}\grave{a}\^{o}\^{i}}} 2KCl^{-} + 3O_{2}^{0} \uparrow$$

#### 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:

$$K_{2}Cr_{2}O_{7} + HCl \rightarrow CrCl_{3} + Cl_{2} + KCl + H_{2}O$$

$$Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14H^{+} + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+}7H_{2}O \Big|_{\frac{1}{3}}$$

$$Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14H^{+} + 6Cl^{-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_{2} + 7H_{2}O$$

$$K_{2}Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14HCl \rightarrow 2CrCl_{3} + 3Cl_{2} + 2KCl + 7H_{2}O$$

$$M (1/zK_{2}Cr_{2}O_{7}) = \frac{M (K2Cr_{2}O_{7})}{6} = \frac{294}{6} = 49^{-2}/_{MOЛb}$$

$$M (1/zHCl) = \frac{M (HCl)}{1} = \frac{36.5}{1} = 36.5^{-2}/_{MOЛb}$$

#### Окислительно-восстановительный потенциал.

Количественной характеристикой интенсивности окислительновосстановительного 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; п – число принимаемых или отдаваемых электронов при превращении окисленной формы в восстановленную.

Если концентрации [Ox] = [Red], то  $E = E_0$ , т.е. окислительновосстановительный 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:

 $10Cl^{-} + 2MnO_{4}^{1-} + 16H^{+} \rightarrow 5Cl_{2}^{0} \uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_{2}O$ 

(для уравнивания ионной полуреакции используют Н<sup>+</sup>, ОН<sup>-</sup> 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 рН среды.

Реакции в кислой среде.

$$5K_{2}S^{+4}O_{3} + 2KMn^{+7}O_{4} + 3H_{2}SO_{4} \rightarrow 6K_{2}S^{+6}O_{4} + 2Mn^{+2}SO_{4} + 3H_{2}O$$

$$MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} +$$

$$4H_{2}O$$

$$SO_{3}^{2-} + H_{2}O - 2\bar{e} \rightarrow SO_{4}^{2-} + 2H^{+}$$
5

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+$$
 или  $2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$ 

Реакции в нейтральной среде

$$3K_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + H_2O \rightarrow 3K_2S^{+6}O_4 + 2Mn^{+4}O_2 \downarrow + 2KOH$$

$$MnO_4^{1-} + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^{-}$$

$$SO_3^{2-} + 2OH^{-} - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$
3

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3SO_3^{2-} + 6OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^- + 3SO_4^{2-} + 3H_2O$$
 или  $2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 3SO_4^{2-}$ 

Реакции в щелочной среде.

$$K_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + 2KOH \rightarrow K_2S^{+6}O_4 + 2K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O$$

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$
 1  
 $MnO_4^{1-} + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$  2

$$SO_3^{2-} + 2OH^- + 2MnO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2MnO_4^{2-}$$

2. Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома понижается с +6 до +3.

1

$$K_2Cr_2^{+6}O_7 + 3H_2S^{-2} + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2^{+3}(SO_4)_3 + 3S^0 \downarrow + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
 | 1  
 $H_2S^0 - 2\bar{e} \rightarrow S^0 + 2H^+$  | 3

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3H_2S \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3S^0$$

2.  

$$K_2Cr_2^{+6}O_7 + 6Fe^{+2}SO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2^{+3}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2^{+3}(SO_4)_3 + 7H_2O_4$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
 | 1  
 $Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$  | 6

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

3. 
$$K_2Cr_2^{+6}O_7 + 14HCl^{-1} \rightarrow 3Cl_2^{0}\uparrow + 2KCl + 2Cr^{+3}Cl_3 + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
 1  
 $2Cl^{1-} - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2^{0}$  3

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2^{0} + 7H_2O$$

3. Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях Обычно пероксид водорода используют как окислитель:

$$H_2O_2 + 2HI^{-1} \rightarrow I_2^0 + 2H_2O$$

$$2I^{-} - 2\bar{e} \rightarrow I_{2}^{0}$$
 1  
 $H_{2}O_{2} + 2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow 2H_{2}O$  1

$$2I^{-} + H_{2}O_{2} + 2H^{+} \rightarrow I_{2} + 2H_{2}O$$

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

$$5H_2O_2 + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2^{0} \uparrow + K_2SO_4 + 2Mn^{2+}SO_4 + 8H_2O_4 + 8H_2O_5 + 8H_2O_5 + 8H_2O_5 + 8H_2O_5 + 8H_2O_5 +$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
 2  
 $H_2O_2 - 2\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H^+$  5

 $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2 + 10H^+$  или  $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$