Окислительно-восстановительные процессы в природной воде: железо, марганец, окисляемость

Почему вода из скважины прозрачна, а через час в ведре рыжеет; как станции и фильтры убирают железо и марганец; что измеряет перманганатная окисляемость. Электронный баланс на природных примерах, расчёт расхода окислителя и обработка учебного титрования. По ФРП базового уровня ОВР изучают в 11 классе (опора — 8–9 классы), марганец и перманганат калия как окислитель — только на углублённом уровне.

Химия · 11 класс | 45 минут | план урока

План урока

Связь с программой

Предмет, класс	Тема программы
Химия, 11 (базовый уровень)	««Теоретические основы химии»: «…Окислительно-восстановительные реакции»; «Химические свойства важнейших металлов (натрий, калий, кальций, магний, алюминий, цинк, хром, железо, медь) и их соединений»; предметный результат: «раскрывать сущность окислительно-восстановительных реакций посредством составления электронного баланса этих реакций». Марганца в перечне металлов базового уровня нет — материал о марганце и перманганате даётся как расширение.»
Химия, 11 (углублённый уровень)	««Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Окислитель и восстановитель. Процессы окисления и восстановления. Важнейшие окислители и восстановители. Метод электронного баланса»; «Физические и химические свойства марганца и его соединений… Перманганат калия, его окислительные свойства»»
Химия, 8–9 (опорные знания)	«8 класс: «Степень окисления. Окислительно-восстановительные реакции. Процессы окисления и восстановления. Окислители и восстановители»; 9 класс: «Окислительно-восстановительные реакции, электронный баланс окислительно-восстановительной реакции…», «Оксиды, гидроксиды и соли железа (II) и железа (III)…», качественные реакции на ионы железа (II) и железа (III)»

ПРЕДМЕТНЫЕ

Составлять уравнения окисления Fe^{2+} и Mn^{2+} кислородом, хлором и перманганатом методом электронного баланса; объяснять химию обезжелезивания и деманганации; рассчитывать расход окислителя по уравнению; объяснять принцип определения перманганатной окисляемости и выражение результата в мг O_2/л.

МЕТАПРЕДМЕТНЫЕ

Переносить школьную модель ОВР на природный объект; связывать наблюдаемый признак (цвет, осадок) с изменением степени окисления; проверять расчёт размерностью и сопоставлением двух независимых способов.

ЛИЧНОСТНЫЕ

Осознанный выбор способа очистки воды из скважины по результатам анализа, а не по рекламе.

Оборудование: Свежий раствор сульфата железа(II) или соли Мора, раствор гидрокарбоната натрия, бледно-розовый раствор перманганата калия, растворы гексацианоферрата(III) калия (красная кровяная соль) и гексацианоферрата(II) калия (жёлтая кровяная соль), разбавленная соляная кислота; стаканы, пробирки, воронки, бумажные фильтры; данные задач 1–2, калькуляторы.

Ход урока

0–4 **Мотивация**
Вода из скважины прозрачна, а в ведре через час рыжеет; на сантехнике — рыжие и тёмные, почти чёрные пятна. Какие реакции за этим стоят и почему норматив марганца (0,1 мг/л) строже норматива железа (0,3 мг/л)?

4–12 **Повторение ОВР**
Степень окисления, окислитель и восстановитель, электронный баланс на примере $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$. Где в природе железо и марганец восстанавливаются: там, где нет кислорода, — в глубоких горизонтах, болотах, у дна водоёмов.

12–24 **Опыт 1**
Обезжелезивание в пробирке: качественная реакция на Fe^{2+}, аэрация в нейтральной и кислой среде, фильтрование, качественная реакция на Fe^{3+} в осадке. Ионное уравнение $4Fe^{2+} + O_2 + 8HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2$.

24–32 **Технологии**
Аэрация и фильтрование, каталитические загрузки, окисление хлором ($2Fe^{2+} + Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 2Cl^- + 6H^+$), перманганатом и озоном. Марганец кислородом воздуха окисляется медленнее железа, поэтому для него нужны катализаторы или сильные окислители: $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$. Учащиеся составляют электронный баланс.

32–40 **Задача 1**
Учебный протокол скважины: кратность превышения нормативов, расход кислорода и перманганата, масса осадка за сутки, выбор технологии.

40–43 **Окисляемость**
Перманганатная окисляемость: окислитель — перманганат в кислой среде при нагревании ($MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$); результат выражают в миллиграммах кислорода, эквивалентного израсходованному окислителю. Опыт 2 — качественно, задача 2 — дома.

43–45 **Домашнее задание**
Объяснение домашнего задания.

Вопросы классу и ожидаемые ответы

Почему вода из скважины прозрачна, а на воздухе рыжеет?
Ответ: В глубоких горизонтах нет кислорода, и железо растворено в виде бесцветных ионов Fe^{2+}. На воздухе кислород окисляет их до Fe^{3+}, а гидроксид железа(III) нерастворим и выпадает рыжими хлопьями.

Определите окислитель и восстановитель в реакции $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ и составьте электронный баланс.
Ответ: $Fe^{+2} - 1e^- \rightarrow Fe^{+3}$ (восстановитель — $Fe(OH)_2$, окисляется), коэффициент 4; $O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$ (окислитель — кислород, восстанавливается), коэффициент 1.

Почему марганец удалить сложнее, чем железо?
Ответ: Кислородом воздуха Mn^{2+} окисляется медленно, поэтому применяют каталитические загрузки и сильные окислители — перманганат калия или озон. Норматив марганца строже (0,1 мг/л против 0,3 мг/л у железа): тёмный налёт и привкус появляются при меньших концентрациях.

Где в природе идут процессы восстановления железа и марганца?
Ответ: Там, где мало кислорода: в глубоких подземных водах, болотах, в придонных слоях закрытых водоёмов. Например, в водоёмах с низким содержанием кислорода концентрация марганца у дна растёт.

Что измеряет перманганатная окисляемость?
Ответ: Количество легко окисляющихся веществ в воде — в основном органических, а также неорганических восстановителей (например, Fe^{2+}). Его выражают в мг O_2/л — столько кислорода было бы эквивалентно израсходованному перманганату. Определение ведут титрованием в кислой среде при нагревании, оно занимает около часа.

Почему озон — универсальный окислитель на станциях водоподготовки?

Ответ: Он окисляет железо и марганец, разрушает органические вещества (снижает цветность, улучшает вкус и запах) и обеззараживает, а сам распадается до кислорода, не оставляя в воде посторонних веществ.

Домашнее задание: 1) Составьте электронный баланс для реакции $2Fe^{2+} + Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 2Cl^- + 6H^+$ и рассчитайте дозу хлора (мг/л) на окисление железа в воде из задачи 1 (ответ: около 1,5 мг/л). 2) Задача 2, вопросы 2–4. 3) Сравните три окислителя для воды задачи 1 — кислород воздуха, хлор, перманганат — по плану: доза, что остаётся в воде, что нужно контролировать.

Опыты

Ничего не пробовать на вкус, посуду — на поднос, после работы вымыть руки. Особые меры — в каждом опыте.

9–11 класс · 15 минут

Опыт 1. Обезжелезивание в пробирке

Нужно: «Вода из скважины» — свежеприготовленный раствор сульфата железа(II) около 0,1 % на дистиллированной воде; раствор гидрокарбоната натрия (питьевой соды) около 1 %; растворы красной и жёлтой кровяной соли; разбавленная (около 5 %) соляная кислота; 2 стакана, стеклянная палочка, воронка с бумажным фильтром, пробирки, пипетки.

1. Налить в два стакана по 50 мл «воды из скважины». Отлить 2 мл в пробирку и добавить 1–2 капли красной кровяной соли: синий осадок — в воде ионы Fe^{2+}.
2. В первый стакан добавить 5 мл раствора соды, второй оставить без соды (контроль). Оба стакана энергично перемешивать 5–7 минут — так вода насыщается кислородом воздуха.
3. Профильтровать воду из стакана с содой. Проверить фильтрат красной кровяной солью.
4. Осадок на фильтре смочить 2–3 каплями разбавленной соляной кислоты и добавить каплю жёлтой кровяной соли.

Что увидим и почему: В стакане с содой сначала появляется светлая зеленоватая муть, которая быстро буреет: в нейтральной и слабощелочной среде Fe^{2+} быстро окисляется кислородом до Fe^{3+} и выпадает $Fe(OH)_3$ ($4Fe^{2+} + O_2 + 8HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2$). В контрольном, более кислом, стакане изменения идут заметно медленнее. Фильтрат даёт с красной кровяной солью слабую окраску или не даёт её вовсе — железо задержано фильтром; осадок после растворения в кислоте даёт синее окрашивание с жёлтой кровяной солью — в нём Fe^{3+}. Так работает обезжелезивание аэрацией: окислить, затем отфильтровать.

⚠ Техника безопасности

- Очки обязательны. Соляная кислота — только разбавленная и по каплям; при попадании на кожу или в глаза промыть проточной водой и сообщить учителю.
- Растворы кровяных солей не нагревать и не смешивать с концентрированными кислотами — может выделиться ядовитый газ; работать только с разбавленными растворами, по каплям.
- Растворы не пробовать; после работы вымыть руки, отработанные растворы и осадок — в склянку для слива, не в раковину.

10–11 класс | 15 минут

Опыт 2. Перманганат как окислитель: что «съедает» розовую окраску

Нужно: Бледно-розовый раствор перманганата калия около 0,01 % (готовит учитель); пробы по 5 мл в пробирках: дистиллированная вода, водопроводная вода, настой опавших листьев или торфа (модель воды с гуминовыми веществами), разбавленный раствор сульфата железа(II); пипетка, секундомер, стакан с горячей водой для водяной бани (у учителя).

1. В каждую пробирку добавить по 2 капли раствора перманганата, встряхнуть и запустить секундомер.
2. Отмечать, через какое время исчезает розовая окраска и появляется ли бурая муть; наблюдать 10 минут.
3. Учитель ставит пробирки с ещё розовым раствором в горячую водяную баню и показывает, как ускоряется обесцвечивание.
4. Расположить пробы по возрастанию «окисляемости».

Что увидим и почему: С Fe^{2+} окраска исчезает мгновенно и появляется бурая муть (MnO_2 и $Fe(OH)_3$). Настой листьев обесцвечивает перманганат за минуты — в нём много органических восстановителей. Водопроводная вода обесцвечивает медленно или окраска сохраняется, дистиллированная остаётся розовой. При нагревании реакции идут быстрее — поэтому в лаборатории окисляемость определяют в кислой среде при нагревании и точно измеряют израсходованный перманганат (задача 2).

⚠ Техника безопасности

- Перманганат калия — сильный окислитель, оставляет коричневые пятна на коже и одежде; кристаллы в руки не брать, раствор готовит учитель; работать в очках и перчатках.
- Горячую водяную баню использует только учитель; отверстие пробирки направлять от себя и от соседей.
- Отработанные растворы — в склянку для слива; руки вымыть.

Задания с данными

Ключи раскрываются по кнопке — задания удобно показывать на доске.

Задание 1 учебные данные

Задача 1. Вода из скважины: сколько нужно окислителя

Учебный протокол: железо общее — 2,4 мг/л (практически всё в виде Fe^{2+}), марганец — 0,35 мг/л, pH 6,9; дом расходует 2 м³ воды в сутки. Нормативы: железо 0,3 мг/л, марганец 0,1 мг/л. M(Fe) = 55,85; M(Mn) = 54,94; $M(O_2)$ = 32,00; $M(KMnO_4)$ = 158,03; $M(Fe(OH)_3)$ = 106,9 г/моль. Окисление перманганатом в нейтральной среде: $MnO_4^- + 3Fe^{2+} + 7H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 3Fe(OH)_3\downarrow + 5H^+$; $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$.

1. Во сколько раз превышены нормативы по железу и марганцу?
2. Составьте уравнение окисления Fe^{2+} кислородом с электронным балансом и рассчитайте, сколько миллиграммов кислорода нужно на 1 л этой воды.
3. Сколько перманганата калия потребовалось бы для окисления железа и марганца в 1 м³ воды?
4. Сколько граммов гидроксида железа(III) задержит фильтр за сутки? Что из этого следует для эксплуатации фильтра?
5. Какую схему очистки вы бы предложили и почему перманганат дозируют особенно точно?

Ключ

1. Железо: 2,4 : 0,3 = 8 раз; марганец: 0,35 : 0,1 = 3,5 раза.
2. $4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 8H^+$; $Fe^{+2} - 1e^- \rightarrow Fe^{+3}$ (×4), $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$ (×1). $m(O_2) = 2,4 \cdot 32,00 : (4 \cdot 55,85) \approx 0,34$ мг на литр.
3. На железо: $2,4 \cdot 158,03 : (3 \cdot 55,85) \approx 2,26$ мг/л; на марганец: $0,35 \cdot 2 \cdot 158,03 : (3 \cdot 54,94) \approx 0,67$ мг/л; всего ≈ 2,9 мг/л, то есть около 2,9 г на 1 м³.
4. Fe за сутки: 2,4 г/м³ · 2 м³ = 4,8 г; $Fe(OH)_3$: $4,8 \cdot 106,9 : 55,85 \approx 9,2$ г. Осадок копится в загрузке — фильтр нужно регулярно промывать обратным током воды, иначе он забьётся и начнёт «пропускать» железо.
5. Аэрация (железо окисляется кислородом воздуха легко) + фильтр с каталитической загрузкой, которая ускоряет окисление марганца; либо дозирование окислителя перед фильтром. Перманганат дозируют точно: при избытке он окрашивает воду в розовый цвет и сам добавляет в воду марганец.

Задание 2 · учебные данные

Задача 2. Перманганатная окисляемость: от титрования к мг O_2/л

Учебные данные. К 100 мл пробы добавили серную кислоту и 10,00 мл раствора перманганата с c(1/5 $KMnO_4$) = 0,01 моль/л, кипятили 10 минут, добавили 10,00 мл раствора щавелевой кислоты той же нормальности (она восстанавливает оставшийся перманганат) и оттитровали её избыток перманганатом. Объём перманганата на титрование V_1 равен количеству окислителя, израсходованному на вещества пробы; V_0 — то же для дистиллированной воды (холостой опыт). ПО = (V_1 – V_0) · c · 8 · 1000 : V(пробы), мг O_2/л; 8 г/моль — молярная масса эквивалента кислорода (¼ O_2).

Результаты титрования

Проба	V_1, мл
Дистиллированная вода (холостой опыт, V_0)	0,30
Артезианская скважина	1,10
Колодец	3,40
Река в половодье	9,80

1. Запишите полуреакции восстановления перманганата в кислой среде и кислорода. Почему 1 ммоль эквивалентов окислителя соответствует 8 мг O_2?
2. Рассчитайте окисляемость трёх проб.
3. Объясните различия происхождением воды.
4. В пробе из скважины задачи 1 было 2,4 мг/л Fe^{2+}. На сколько оно завысило бы окисляемость? Сравните с ответом на вопрос 2 задачи 1.

Ключ

1. MnO_4^- + $8H^+$ + $5e^-$ → Mn^{2+} + $4H_2O$; O_2 + $4H^+$ + $4e^-$ → $2H_2O$. Один моль электронов соответствует ¼ моль O_2, то есть 32 : 4 = 8 г; значит, 1 ммоль эквивалентов — 8 мг O_2.
2. ПО = (V_1 – 0,30) · 0,01 · 8 · 1000 : 100 = (V_1 – 0,30) · 0,8. Скважина: 0,80 · 0,8 = 0,64; колодец: 3,10 · 0,8 = 2,48; река: 9,50 · 0,8 = 7,60 мг O_2/л.
3. Глубокие подземные воды защищены от поверхности, органики в них мало. Колодец питается грунтовыми водами, на которые влияет поверхность. В реках больше органики — гуминовые вещества с болот и лесной подстилки, а в половодье талые воды смывают их с водосбора.
4. Fe^{2+} отдаёт 1 электрон: 2,4 : 55,85 ≈ 0,043 ммоль экв. · 8 ≈ 0,34 мг O_2/л — то же, что расход кислорода на окисление этого железа в задаче 1. Поэтому для подземных вод с железом окисляемость надо оценивать с поправкой на Fe^{2+}.

11 класс · 20 минут · лист + ключ

Рабочий лист «Рабочий лист: ОВР в природной воде»

M(Fe) = 55,85, M(O_2) = 32,00 г/моль. Данные в заданиях 3 и 5 учебные.

▼ Источники фактов и чисел (9)

- в воде скважин железо обычно растворено в виде бесцветного Fe^{2+}; на воздухе окисляется до Fe^{3+} и выпадает рыжими хлопьями; норматив железа — 0,3 мг/л; очистка: аэрация с фильтрацией, каталитические загрузки, озонирование, реагентное обезжелезивание — справочник показателей (СанПиН 1.2.3685-21)
- марганец даёт тёмно-коричневый, почти чёрный налёт; норматив — 0,1 мг/л, строже, чем у железа; очистка: аэрация и каталитические фильтры, окисление озоном или перманганатом калия; в закрытых водоёмах с низким содержанием кислорода концентрация марганца у дна растёт — справочник показателей (СанПиН 1.2.3685-21)

- перманганатная окисляемость: перманганат калия окисляет вещества пробы, результат — в мг O_2/л; определяют титрованием в кислой среде при нагревании, около часа; в подземных водах обычно мала, в реках и озёрах выше (гуминовые вещества); в паводок выше; ХПК определяют более сильным окислителем — бихроматом — справочник показателей (СанПиН 1.2.3685-21)
- озон окисляет железо и марганец, обесцвечивает воду, обеззараживает и распадается на кислород — справочник показателей (СанПиН 1.2.3685-21)
- аэрация: растворённое железо окисляется и выпадает хлопьями, которые задерживаются фильтром — справочник показателей (СанПиН 1.2.3685-21)
- M(Fe) = 55,85; M(Mn) = 54,94; M(O_2) = 32,00; M($KMnO_4$) = 158,03; M($Fe(OH)_3$) = 106,9; M(Cl_2) = 70,90 г/моль; молярная масса эквивалента кислорода — 8 г/моль — учебная константа
- параметры опыта 1: сульфат железа(II) около 0,1 %, сода около 1 %, соляная кислота около 5 %, по 50 мл в стакан, 5 мл соды, проба 2 мл, перемешивание 5–7 минут — параметры учебного опыта (подобраны для урока)
- параметры опыта 2: перманганат калия около 0,01 %, пробы по 5 мл, наблюдение 10 минут — параметры учебного опыта (подобраны для урока)
- расчёт домашнего задания: доза хлора на 2,4 мг/л Fe^{2+} = 2,4 · 70,90 : (2 · 55,85) ≈ 1,5 мг/л — расчёт по уравнению реакции