

И.В. Морозов, А.И. Болталин, Е.В. Карпова

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ**

Издательство
Московского университета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

И.В. Морозов, А.И. Болталин, Е.В. Карпова

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие для студентов I курса

Утверждено методической комиссией
кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ

Утверждено методической комиссией
факультета наук о материалах МГУ

Издательство Московского университета
2003

УДК 546; 541.49

ББК 24.12

М 80

Рецензенты

профессор А.В. Шевельков (химический фак-т МГУ)

доцент М.Е. Тамм (химический фак-т МГУ)

Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В.

М 80 Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.

ISBN 5-211-06008-3

Настоящее пособие составлено в соответствии с учебной программой по неорганической химии для студентов первого курса химического факультета МГУ.

В пособии представлены основные положения теории окислительно-восстановительных процессов; разобраны примеры решения различных задач неорганической химии с использованием теории ОВР.

ISBN 5-211-06008-3

© Морозов И.В., Болталин А.И.,
Карпова Е.В., 2003

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Основные понятия и определения.....	5
2. Методы уравнивания ОВР.....	7
2.1. Метод электронного баланса.....	7
2.2. Метод электронно-ионного баланса.....	9
2.3. Уравнивание ОВР в расплавах кислородсодержащих солей.....	12
2.4. Уравнивание ОВР с участием органических веществ.....	13
3. Количественные характеристики ОВР. Проведение ОВР в электрохимической цепи.....	13
3.1. Устройство электрохимической цепи. Терминология.....	13
3.2. Измерение ЭДС цепи. Работа электрохимической цепи.....	16
3.3. Связь $A_{э/х}$ и ΔG реакции (E и ΔG).....	17
3.4. Стандартный водородный электрод (СВЭ).....	19
3.5. Стандартные электродные потенциалы (СЭП).....	20
3.6. Нахождение E° как разности стандартных электродных потенциалов.....	22
4. Вычисления со стандартными электродными потенциалами.....	25
4.1. Вычисление ΔG° и K ОВР.....	25
4.2. Степень протекания ОВР.....	26
4.3. Вычисление стандартных электродных потенциалов ($E^\circ_{Ox/Red}$), исходя из известных.....	27
4.4. Диаграммы Латимера (потенциальные диаграммы)....	29
4.5. Диаграммы вольтэквивалент – степень окисления (ВЭ-СО).....	31
5. Уравнение Нернста и его применение.....	35
5.1. Вывод уравнения Нернста из уравнения изотермы химической реакции.....	35
5.2. Расчёт реальных потенциалов $E_{Ox/Red}$ и E	36
5.3. Зависимость E от рН.....	38
5.4. Устойчивость веществ в водном растворе.....	40
5.5. Диаграммы $E - pH$ (диаграммы Пурбе). Построение и применение.....	42
6. Решение расчётных задач с участием ОВР.....	45
7. Вопросы и задачи.....	51
8. Список литературы.....	62
9. Ответы.....	63
10. Стандартные потенциалы систем в водных растворах	64

Введение

Среди разнообразных процессов и явлений, протекающих в окружающем нас мире, важное место занимают окислительно-восстановительные реакции. Например, такие жизненно важные процессы, как дыхание и фотосинтез включают стадии окисления и восстановления. Процессы сжигания обеспечивают основную часть энергопотребления человечества и работу транспорта. Химическая энергетика, металлургия, разнообразные процессы химической промышленности, включая электролиз, – вот неполный перечень тех областей, где окислительно-восстановительные реакции (ОВР) играют ключевую роль.

Без изучения ОВР невозможно понять современную неорганическую химию. Данное учебно-методическое пособие призвано помочь студентам в освоении основных положений теории ОВР и приобретении навыков решения разнообразных задач с их участием, начиная от уравнивания ОВР, расчёта стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, и заканчивая комбинированными задачами, в которых необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы таких факторов, как изменение рН водного раствора, комплексообразование, образование нерастворимых соединений.

В настоящее время широко применяются графические способы представления химии окислительно-восстановительных состояний элемента. Это диаграммы Латимера, диаграммы Фроста и диаграммы Пурбе ($E - pH$). В сборнике представлены основные способы их построения, приведены примеры использования.

В методическое пособие вошло много разобранных примеров и задач, которые помогут глубже понять изучаемый материал.

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой “Курс неорганической химии для университетов” (Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., под ред. акад. Третьякова Ю.Д., М.: МГУ, 1998).

При составлении пособия авторы использовали материалы, представленные в ранее издававшемся на кафедре “Учебном пособии по неорганической химии для студентов I курса” (издание второе, вып. 4, 1993 г).

Составители пособия выражают благодарность профессору кафедры электрохимии Г.А.Цирлиной, и сотрудникам кафедры неорганической химии доцентам Е.И.Ардашниковой, Ф.М.Спиридонову, М.Е.Тамм и профессору А.В.Шевелькову за внимательное прочтение рукописи и высказанные замечания и предложения по её улучшению.

1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).

Основные понятия и определения.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Наличие атомов, у которых в ходе реакции изменяется степень окисления - характерный признак ОВР.

Степень окисления (СО) – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов).

Следует помнить, что величина СО выражается не в кулонах, а в количестве отданных (принятых) электронов. Заряд одного электрона равен $-1.60218 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Правила расчета степени окисления (СО)

(при их использовании предпочтение отдаётся правилу с меньшим номером).

1. Сумма **СО** всех атомов в частице равна заряду этой частицы (в простых веществах **СО** всех атомов равна 0).
2. В соединениях с ионным и ковалентно-полярным характером связи более электроотрицательным атомам соответствует более низкая **СО**. В бинарных ионных соединениях, атомы неметалла, как правило, проявляют минимальные **СО**, например:
 $Ca_3P_2^{-3}$, Na_2S^{-2} , CsI^{-1} .
3. Атомы, приведённые в таблице 1, в большинстве своих соединений проявляют постоянную **СО**. При определении **СО** предпочтение отдают элементу, который

Таблица 1. Характерные **СО** для некоторых элементов.

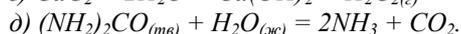
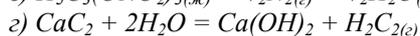
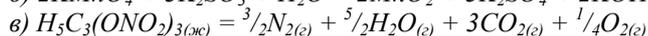
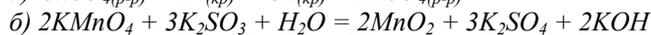
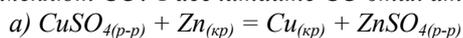
	СО
Щелочные металлы	+1
<i>Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd</i>	+2
<i>F</i>	-1
<i>H</i>	+1, -1
<i>O</i>	-2
<i>Cl, Br</i>	-1
<i>B, Al, Ga, In, Sc, Y, La</i> и большинство лантанидов	+3

располагается в таблице выше. Например, в CaO_2 : $CO(Ca)=+2$, $CO(O)=-1$.

4. Максимальная CO равна номеру группы (для короткопериодного варианта периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева), за исключением ряда элементов, входящих в VIIIБ и IB-подгруппы, и некоторых f-элементов. Минимальная CO неметаллов = $N_{группы}-8$. Например, Mn^{+7} , P^{+5} и P^{-3} , S^{+6} и S^{-2} .

CO – формальная величина. Истинные заряды атомов редко превышают $\pm 1 \div 2$. Так например, согласно расчёту, в комплексном катионе $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ эффективные заряды атомов Cr , H , O составляют +2.12, +0.59, -1.03, соответственно.

П-1. Определите, является ли реакция окислительно-восстановительной? Если да, то в каких частицах атомы меняют CO ? Рассчитайте CO этих атомов.



Решение. Окислительно-восстановительными являются реакции а), б) и в), так как в них участвуют молекулы, атомы которых меняют CO . Рассчитаем CO в молекуле тринитроглицерина $H_5C_3(ONO_2)_3$: $CO(H)=+1$, $CO(O)=-2$, $CO(N)=+5$, $CO(C)=x$.

По правилу 1): $5(+1)+3x+3(+5+3(-2))=0$, $\Rightarrow x=-\frac{2}{3}$ – средняя CO трёх атомов C . Если в ходе ОВР углеродный остов органической молекулы не разрушается полностью, то бывает удобно рассчитать степень окисления конкретного атома углерода. Например, в молекуле CH_3COOH CO атомов C составляет -3 и $+3$.

ОВР – один из наиболее распространённых и важных типов реакций не только в живой и неживой природе, но и в практической деятельности человека. Главная особенность ОВР – **конкуренция за электроны** между окислителем и восстановителем.

Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны.

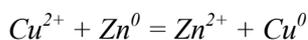
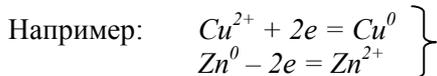
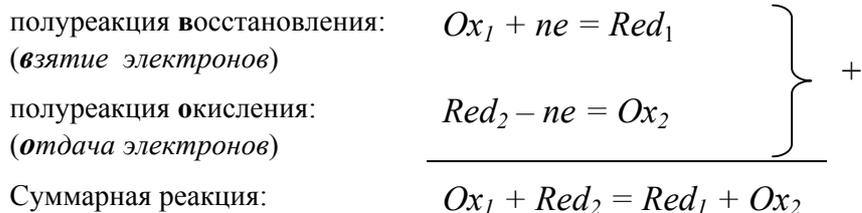
Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе ОВР отдаёт электроны.

Подобно протолитической теории Брэнстеда-Лоури, согласно которой протекание кислотно-основных реакций объясняется конкуренцией за протоны между двумя парами сопряжённых кислот и оснований, в любой ОВР всегда принимают участие **две пары** конкурирующих за электроны **сопряженных окислителей и восстановителей (редокс пары)**.

Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряжённую восстановленную форму.

Окисление – процесс, в ходе которого восстановитель отдаёт электроны и переходит в сопряжённую окисленную форму.

Условная форма записи ОВР:



2. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций.

Методы уравнивания ОВР основаны на записи полуреакций окисления и восстановления.

2.1. Метод электронного баланса.

Этот метод используется для уравнивания ОВР, протекающих в газовой и (или) твердой фазе.

Алгоритм метода:

1. Найти атомы, у которых изменяется **CO**, и составить схему полуреакций окисления и восстановления с участием этих атомов.
2. Уравнять каждую полуреакцию, добиваясь:
 - материального баланса (равенства числа атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения)
 - баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов в правой и левой частях уравнения реакции). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.
3. Умножить каждую полуреакцию на коэффициенты:
 - учитывающие стехиометрию реагирующих (образующихся) молекул (численное отношение между атомами в полуреакциях должно соответствовать стехиометрии молекул)
 - для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов.
4. Сложить полуреакции (при этом $\Sigma e = 0$).
5. Проверить материальный баланс.

3-2. Уравнять ОВР методом электронного баланса.

Шаги алгоритма	Решение
а) $MnS + O_2 = Mn_3O_4 + SO_2$	
1), 2)	$Mn^{+2} - \frac{2}{3}e \rightarrow Mn^{+8/3}$ $\times 3$, т.к. образуется молекула Mn_3O_4 $S^{-2} - 6e \rightarrow S^{+4}$ $\times 3$, т.к. число атомов Mn и S в MnS равны $O^0 + 2e \rightarrow O^{-2}$ $\times 2$, т.к. образуется молекула O_2
2), 3)	$3Mn^{+2} - 2e \rightarrow 3Mn^{+8/3}$ } $\times 1$ полуреакции $3S^{-2} - 18e \rightarrow 3S^{+4}$ } окисления $O_2^0 + 4e \rightarrow 2O^{-2}$ $\times 5$ полуреакция восстановления
4), 5)	$(3Mn^{+2} + 3S^{-2}) - 20e = 3Mn^{+8/3} + 3S^{+4}$ } $5O_2^0 + 20e = 10O^{-2}$ } + <hr/> $3MnS + 5O_2 = Mn_3O_4 + 3SO_2$
б) $NH_4NO_3 = N_2O + H_2O$ (реакция сопорционирования)	
1) - 5)	$N^{-3} - 4e = N^{+}$ } $\times 1$ полуреакция окисления $N^{+5} + 4e = N^{+}$ } $\times 1$ полуреакция восстановления <hr/> $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$
в) $KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$	
1)-3)	$Mn^{+7} + e = Mn^{+6}$ на 1 моль MnO_2 приходится 1 моль K_2MnO_4 , $Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$ т.к. иначе не будет баланса по K^+ . $O^{-2} - 2e = \frac{1}{2}O_2^0$

4), 5)	$2Mn^{+7} + 4e = Mn^{+6} + Mn^{+4}$ <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">восстановления } O²⁻ - 2e = 1/2 O₂⁰</div> <div style="margin-left: 20px;">•1 полуреакция</div> </div> $O^{2-} - 2e = 1/2 O_2^0$ <div style="margin-left: 20px;">•2 полуреакция окисления</div> $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$
--------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



1) - 5)	$3Mn^{+6} + 4e = 2Mn^{+5} + Mn^{+4}$ <div style="margin-left: 20px;">требование баланса по K⁺</div> $2O^{2-} - 4e = O_2^0$ $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$
---------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Ясно, что если разложение $KMnO_4$ (в) сопровождается разложением K_2MnO_4 (з), то суммарный процесс нельзя уравнивать однозначно.

2.2. Метод электронно-ионного баланса.

ОВР, протекающие в водных растворах, расплавах и других ионизирующих растворителях, уравнивают методом электронно-ионного баланса. При составлении полуреакций используются ионы и (или) молекулы, присутствующие в растворе. Если вещество нерастворимо – оно записывается в недиссоциированном виде. Если атомы, у которых изменяются **СО**, входят в состав сразу нескольких частиц, то используются те частицы, концентрация которых преобладает. Например, в водном растворе слабой кислоты H_2S присутствуют анионы HS^- и S^{2-} , причём $[H_2S] \gg [HS^-] \gg [S^{2-}]$. Поэтому, из всех частиц, содержащих серу, для уравнивания используем H_2S .

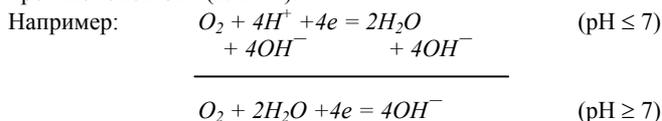
Алгоритм метода:

1. Найти частицы, атомы которых меняют **СО**, и составить полуреакции с их участием. При этом необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и влияние рН среды (сильные электролиты диссоциируют полностью, слабые кислоты – только в щелочной среде, слабые основания – только в кислой).
2. Уравнивать полуреакции, добиваясь:
 - материального баланса. Для достижения материального баланса в водных растворах можно использовать молекулы H_2O , кроме того, в кислой среде - катионы H^+ , в щелочной – анионы OH^- , в нейтральной – или H^+ , или OH^- (табл.2).
 - баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов всех ионов и электронов в левой и правой частях уравнения). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.
3. Умножить полуреакции на коэффициенты, добиваясь выполнения условия: число отданных электронов (в полуреакции окисления) равно числу принятых электронов (в полуреакции восстановления).
4. Сложить обе полуреакции, в результате чего получится запись уравнения в ионной форме.
5. Добавить к левой и правой частям ионного уравнения одинаковое количество противоионов.
6. Записать уравнение в молекулярной форме.

Таблица 2. Использование OH^- , H_2O и H^+ для уравнивания ОВР.

Нарушение материального баланса в левой части	pH ≤ 7	pH ≥ 7
Недостаток nO^{2-} ($Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$)	$+ nH_2O \rightarrow + 2nH^+$ ($Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow MnO_4^- + 8H^+$)	$+ 2nOH^- \rightarrow + nH_2O$ ($Mn^{2+} + 8OH^- \rightarrow$ $\rightarrow MnO_4^- + 4H_2O$)
Недостаток mH^+ ($O_2 \rightarrow 2H_2O$)	$+ mH^+ \rightarrow$ ($O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$)	$+ mH_2O \rightarrow + mOH^-$ ($O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$)

Иногда возникает необходимость полуреакцию, или реакцию, составленную для кислой среды, уравнивать для щелочной среды (или наоборот). В этом случае к обеим частям уравнения необходимо прибавить соответствующее количество противоионов OH^- (или H^+).



П-3. Уравнять ОВР методом электронно-ионного баланса.

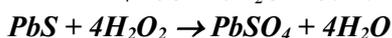
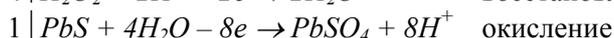
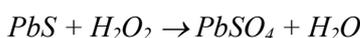
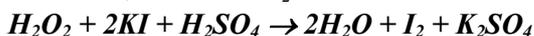
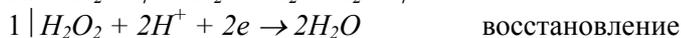
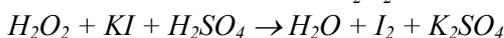


Шаги алгоритма	Решение
1)	$2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
2)	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6e \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \quad \times 5$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \times 6$
3)	$10\text{Cr}^{3+} + 35\text{H}_2\text{O} - 30e \rightarrow 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 70\text{H}^+$ $6\text{MnO}_4^- + 48\text{H}^+ + 30e \rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O}$
4)	$10\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O} + 6\text{MnO}_4^- \rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 22\text{H}^+$
5)	$10\text{Cr}^{3+} + 15\text{SO}_4^{2-} + 11\text{H}_2\text{O} + 6\text{MnO}_4^- + 6\text{K}^+ \rightarrow$ $\rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 22\text{H}^+ + 15\text{SO}_4^{2-} + 6\text{K}^+$
6)	$5\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{KMnO}_4 + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 5\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{MnSO}_4 + 6\text{KHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

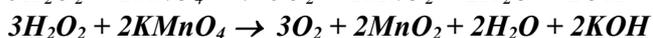
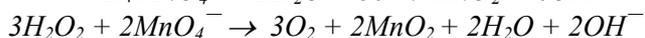
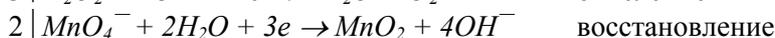
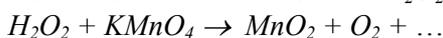
Применим метод электронно-ионного баланса для уравнивания реакций с участием пероксида водорода.

H_2O_2 может выступать как в роли восстановителя, так и в роли окислителя, а также разлагаться в результате диспропорционирования.

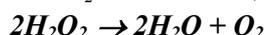
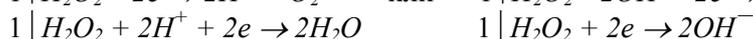
Окислительные свойства H_2O_2



Восстановительные свойства H_2O_2



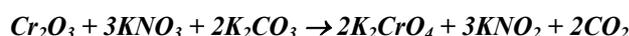
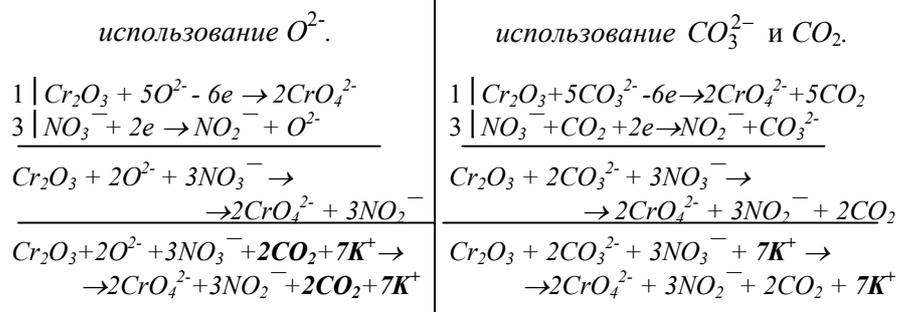
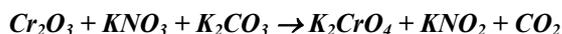
Самоокисление-самовосстановление H_2O_2



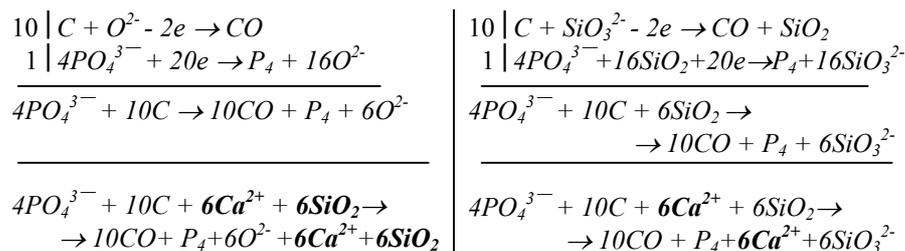
2.3. Уравнивание ОВР в расплавах кислородсодержащих солей.

В ОВР, проходящих в расплавах кислородсодержащих солей, для уравнивания полуреакций удобно использовать ионы O^{2-} , но более точно реальным процессам соответствует использование ионов и молекул, существующих в расплаве.

а) Окислительное сплавление.

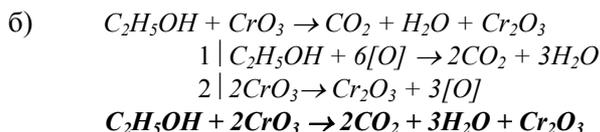
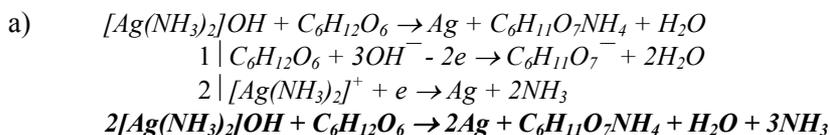


б) Восстановительное сплавление.



2.4. Уравнивание ОВР с участием органических веществ.

Реакции с участием органических веществ в водных растворах уравнивают методом электронно-ионного баланса (а); в безводных средах можно использовать $[O]$ (б).



3. Количественные характеристики ОВР.

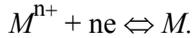
Проведение ОВР в электрохимической цепи.

3.1. Устройство электрохимической цепи. Терминология.

Одна из ключевых задач химии – предсказание направления и глубины протекания химической реакции. Для закрытых систем при постоянном давлении и температуре эта задача решается путём нахождения свободной энергии Гиббса, так как именно эта функция состояния характеризует способность системы к совершению полезной работы, то есть к самопроизвольному протеканию химической реакции: $\Delta_r G_T \leq A_{хим}$. Обычно определить $A_{хим}$ экспериментальным путём не удаётся, и $\Delta_r G_T$ находят другими способами, например, с помощью выражения $\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$.

Однако, в случае ОВР имеется удобная возможность экспериментального определения $\Delta_r G_T$ как максимальной полезной электрохимической работы: $\Delta_r G_T = -A_{эл.хим}$. Действительно, **характерная особенность ОВР**, отличающая этот вид химических реакций от других, состоит в том, что **процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить**, если проводить реакцию в электрохимической цепи. При этом удаётся осуществить перенос электронов через металлический проводник и измерить величину, непосредственно связанную с $A_{эл.хим}$, а именно электродвижущую силу (ЭДС).

Рассмотрим **устройство и работу электрохимической цепи** на примере *элемента Даниэля* (рис.1). Он состоит из цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка, и медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди. Электроды соединены металлическим проводником, а растворы – солевым мостиком. Солевой мостик – это трубка, заполненная концентрированным раствором электролита с равными или близкими подвижностями анионов и катионов (например, KCl). Один конец трубки погружён в раствор $ZnSO_4$, другой – $CuSO_4$. При погружении металлического проводника в раствор, содержащий катионы того же самого металла, устанавливается динамическое равновесие между катионами M^{n+} , находящимися в растворе, и атомами M на поверхности электрода:



Часть атомов M в виде катионов M^{n+} переходит в раствор, в тоже время катионы M^{n+} могут восстанавливаться на поверхности электрода. Если преобладает прямая реакция, то пластина заряжается положительно, а раствор вблизи электрода отрицательно. Если преимущественно идёт обратная реакция, то пластина заряжается отрицательно, а раствор вблизи электрода – положительно. В любом случае в результате пространственного разделения зарядов противоположного знака на границе электрод – раствор образуется разность потенциалов - **двойной электрический слой**. Величина электрического потенциала электрода называется **электродным потенциалом** (обозначение φ_M или $\varphi_{M^{n+}/M}$). Она зависит от температуры, природы металла, состава раствора и концентрации катионов M^{n+} . Чем активнее металл, тем ниже его электродный потенциал, в частности $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$. Для того, чтобы в электрохимической цепи протекала окислительно-восстановительная реакция, необходимо, чтобы электроды были соединены проводником, а растворы - солевым мостиком. В этом случае электроны перемещаются от электрода с меньшим потенциалом (Zn) к электроду с большим потенциалом (Cu).

Элемент Даниэля.

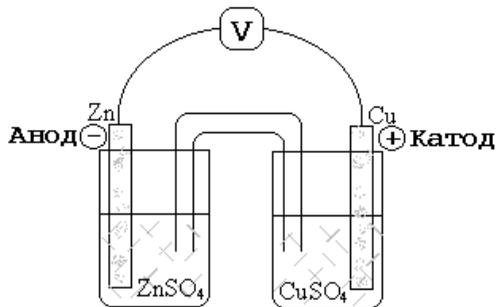
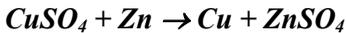
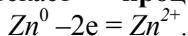
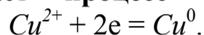


Рис.1. Схема устройства элемента Даниэля.

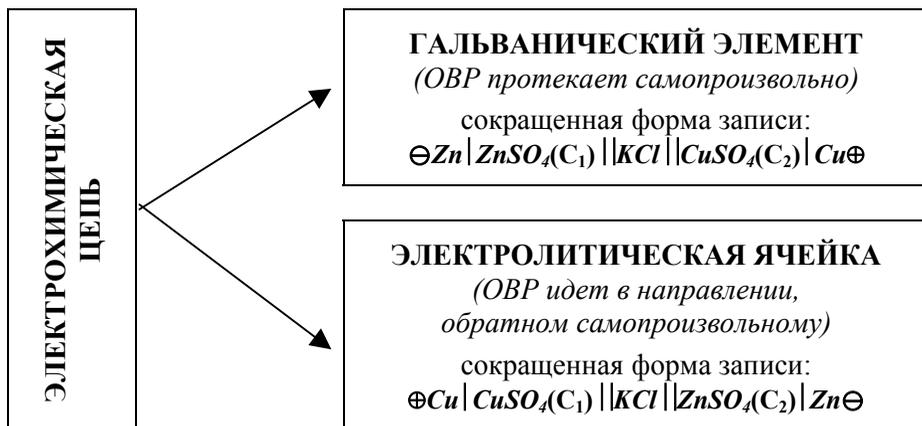
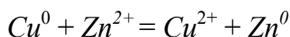
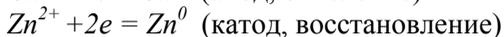
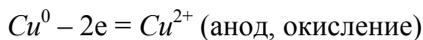
Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**



Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется **катодом**



Если ОВР в электрохимической цепи протекает самопроизвольно, то такая цепь называется **гальваническим элементом**. Гальванические элементы находят применение в качестве **химических источников тока**. Если ОВР идёт под внешним воздействием в направлении, противоположном самопроизвольному, то такая электрохимическая цепь называется **электролитической ячейкой**. В ней протекает **электролиз**. Действительно, если к элементу Даниэля подключить внешний источник тока и подать на *Cu*- и *Zn*-электроды достаточно большие положительный и отрицательный потенциалы, соответственно, то на электродах будут протекать процессы, противоположные самопроизвольным:



В сокращённой записи анод всегда записывается слева. После разделительной черты указывается состав и концентрация раствора (C_1) в прианодном пространстве, далее – состав раствора в солевом мостике, затем состав и концентрация раствора в прикатодном пространстве (C_2) и материал катода (примеры сокращённой записи приведены на схеме выше).

3.2. Измерение ЭДС цепи. Работа электрохимической цепи.

Электрический потенциал – работа внешних электростатических сил по перемещению единичного положительного заряда из точки с $\varphi = 0$ в данную точку (или: работа системы по перемещению единичного отрицательного заряда из точки с $\varphi = 0$ в данную точку).

Абсолютные потенциалы (φ_{Cu^{2+}/Cu^0} и φ_{Zn^{2+}/Zn^0}) измерить невозможно.

Разность потенциалов можно определить экспериментально, например, если включить в электрохимическую цепь вольтметр с очень высоким внутренним сопротивлением, $R \geq 10^{12} \text{ Ом}$. Так, электродвижущая сила (ЭДС) элемента Даниэля, измеренная при стандартных условиях:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = 1.1 \text{ В.}$$

Учитывая определение потенциала, данное выше, электродвижущая сила электрохимической ячейки $E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red}$ – это максимальная работа, совершаемая электрохимической цепью при перемещении единичного \ominus -заряда по внешней цепи от анода к катоду. (Например, в элементе Даниэля при стандартных условиях $E=1.1 \text{ В}$ – работа по перемещению единичного отрицательного заряда от Zn-анода к Cu-катоду.)

При взаимодействии 1 моль Zn и 1 моль $CuSO_4$ переносится $n = 2$ моль электронов, система совершает работу $A_{э/х} = Q \cdot E = n \cdot e \cdot N_A \cdot E$ (где $Q = n \cdot e \cdot N_A$ – общий заряд n моль электронов, прошедших от анода к катоду, e – заряд одного электрона, N_A – число Авогадро) :

$$A_{э/х} = n \cdot F \cdot E \quad (1)$$

Число Фарадея F - это фундаментальная постоянная, равная заряду одного моля электронов.

$$F = e \cdot N_A = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96484.6 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}$$

В нашем примере: $A_{э/х} = 2 \cdot 96500 \cdot 1.1 = 212300 \text{ Дж} = 212.3 \text{ кДж}$.

3.3. Связь $A_{э/х}$ и ΔG реакции (E и ΔG).

По определению, энергия Гиббса – это максимальная полезная работа, которую может совершить система при постоянных давлении (p) и температуре (T). В данном случае речь идёт об электрохимической работе (Знак “-“ перед $A_{э/х}$ соответствует термодинамической системе знаков. Он означает, что система совершает работу $A_{э/х}$ над окружающей средой.):

$$\Delta G_{p,T} \leq -A_{э/х} \quad (2)$$

Неравенству соответствует протекание неравновесного и необратимого процесса, равенство выполняется для обратимых равновесных окислительно-восстановительных процессов, в которых отсутствуют другие виды работ (кроме работы расширения $p\Delta V$):

$$\Delta G = -A_{э/х} \quad (3)$$

Именно такие процессы будут рассматриваться в дальнейшем. Объединяя выражения (1) и (3), получаем:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что E характеризует глубину и направление протекания реакции аналогично ΔG :

1. $E > 0, \Delta G < 0 \Rightarrow \rightarrow$. Самопроизвольный процесс протекает в прямом направлении (слева направо) \Rightarrow это гальванический элемент (например, элемент Даниэля).
2. $E < 0, \Delta G > 0 \Rightarrow \leftarrow$. Самопроизвольный процесс протекает в обратном направлении (справа налево), а для проведения реакции в прямом направлении необходимо приложить внешнюю ЭДС \Rightarrow это электролитическая ячейка (например, для реакции $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ $E < 0$, однако она идёт в прямом направлении за счёт внешней ЭДС).
3. $E = 0, \Delta G = 0 \Rightarrow \rightleftharpoons$. Редокс-система находится в состоянии равновесия.

При дальнейшем знакомстве с основами электрохимии необходимо иметь представление о таком понятии, как **активность**.

Активность газа – отношение парциального давления газа к стандартному. Таким образом, это безразмерная величина, численно равная давлению, выраженному в атмосферах.

$$a = \frac{p(\text{Па})}{101325 \text{ Па}} = \frac{p(\text{мм.рт.ст})}{760 \text{ мм.рт.ст}} = \frac{p(\text{атм})}{1 \text{ атм}}$$

Активность чистых твёрдых веществ и жидкостей, в том числе и воды в разбавленных растворах, равна единице. $a_{\text{тв}} = 1, a_{\text{ж}} = 1$.

Полная форма записи:



Общепринятая форма записи СЭП:



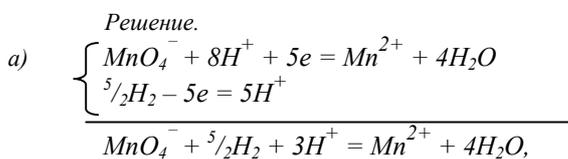
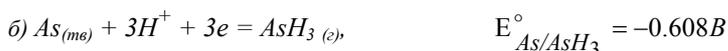
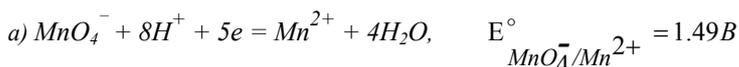
Стандартный электродный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ – это ЭДС электрохимической цепи, в которой на катоде протекает данная полуреакция, а анодом является СВЭ, поэтому стандартный электродный потенциал соответствует полуреакции восстановления.

Знак $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ означает:

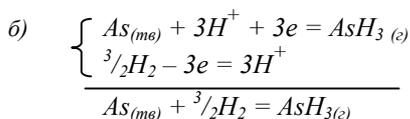
$E_{\text{Ox/Red}}^\circ > 0 \Rightarrow$ в стандартных условиях ОВР (5) идёт самопроизвольно в прямом направлении.

$E_{\text{Ox/Red}}^\circ < 0 \Rightarrow$ в стандартных условиях ОВР (5) идёт самопроизвольно в обратном направлении.

П-4. Напишите ОВР, ЭДС которой по определению является стандартным электродным потенциалом данной полуреакции. В каком направлении она протекает самопроизвольно? В каких условиях?



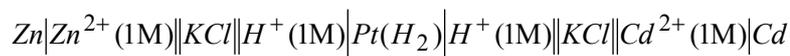
Т.к. $E = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1.49\text{В} > 0$, то в стандартных условиях эта реакция протекает слева направо.



Т.к. $E = \varphi_{\text{As}/\text{AsH}_3}^\circ - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{As}/\text{AsH}_3}^\circ = -0.608\text{В} < 0$, значит данная реакция в стандартных условиях протекает справа налево.

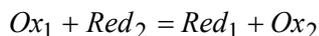
3.6. Нахождение E° как разности стандартных электродных потенциалов.

Чтобы определить стандартное значение ЭДС (E°) какой-либо ОВР, например, реакции $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$, в которую входят две полуреакции со стандартными потенциалами $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$ и $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ$, нужно соответствующие им электрохимические цепи соединить так, чтобы СВЭ в обеих цепях был общим (находился под одинаковым потенциалом):



$$\text{Тогда } E^\circ = E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

Этот же результат можно легко получить, опираясь на понятия «ЭДС электрохимической цепи» (раздел 3.2.) и «стандартный электродный потенциал» (раздел 3.5.). Действительно, для реакции



$$\begin{aligned} E &= \varphi_{Ox_1/Red_1} - \varphi_{Ox_2/Red_2} = \\ &= (\varphi_{Ox_1/Red_1} - \varphi_{H^+/H_2}) - (\varphi_{Ox_2/Red_2} - \varphi_{H^+/H_2}) = \\ &= E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2} \end{aligned}$$

$$E = E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2} \quad (7)$$

E реакции (иногда обозначают ΔE) – это разность E_{Ox_1/Red_1} полуреакции, которая записана в прямом направлении (как полуреакция восстановления), и E_{Ox_2/Red_2} полуреакции, записанной в обратном направлении*.

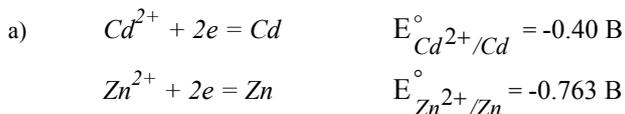
Из выражения (7) следует, что для определения направления самопроизвольного протекания ОВР необязательно вычислять E . Достаточно сравнить величины E двух составляющих полуреакций.

Полуреакция, у которой значение $E_{Ox/Red}$ больше, протекает в прямом направлении (как полуреакция восстановления) и определяет направление всей реакции; полуреакция, у которой $E_{Ox/Red}$ меньше – протекает в обратном (полуреакция окисления).

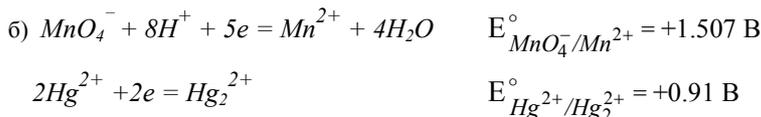
П-5. Первоначальные активности всех веществ в растворе равны 1. Не проводя вычислений, определите, как будут изменяться концентрации этих веществ? Для ответа использовать табличные значения СЭП.

- а) $Cd^{2+} + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cd$
 б) $MnO_4^- + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Hg^{2+}$
 в) $Cr_2O_7^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + Cl_2$

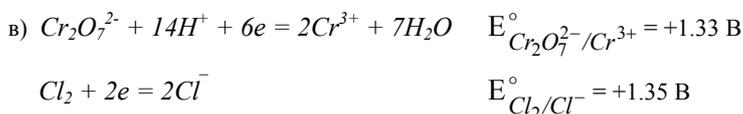
Решение.



$E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} > E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \Rightarrow$ из двух полуреакций в прямом направлении протекает первая. Значит реакция а) самопроизвольно идет в прямом направлении, концентрации исходных веществ будут уменьшаться, а продуктов реакции возрастать.



$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} \Rightarrow$ из двух полуреакций в прямом направлении идет первая. Реакция б) самопроизвольно идет в прямом направлении.



$E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} > E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} \Rightarrow$ реакция пойдет в сторону образования хлорид-ионов, т.е. в обратном направлении.

П-6. Определите E° и направление реакций из примера П-5.

а) При данной записи реакции в прямом направлении идёт полуреакция восстановления Cd^{2+} , а полуреакция восстановления Zn^{2+} - в обратном. Поэтому:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0.363 \text{ В}$$

Реакция в стандартных условиях самопроизвольно идет в прямом направлении, т.к. $E^{\circ} > 0$.

б) $E^{\circ} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^{\circ}_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} = 1.507 - 0.91 = 0.597 \text{ В}$

Реакция в стандартных условиях самопроизвольно идет в прямом направлении, т.к. $E^{\circ} > 0$.

в) $E^{\circ} = E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = -0.02 \text{ В}$

$E^{\circ} \leq 0 \Rightarrow$ Равновесие реакции в) смещено влево.

4. Вычисления со стандартными электродными потенциалами.

4.1. Вычисление ΔG° и K ОВР.

Если активности всех веществ равны 1 (стандартные условия), то $E = E^\circ$, $\Delta G = \Delta G^\circ$. С другой стороны $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$. Объединим данное выражение и (4):

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (8)$$

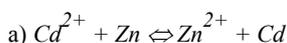
Из (8) следует: $E^\circ = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K$

Величина $(RT)/F = \text{const}$, от натурального логарифма удобно перейти к десятичному ($\ln K = 2.303 \lg K$):

$$E^\circ = \frac{0.0592}{n} \cdot \lg K, \quad \text{где } \frac{RT}{F} \cdot 2.303 = 0.0592 [B] \quad (9)$$

$T = 298.15 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$, $F = 96484.6 \approx 96500 \text{ Кл/моль}$.

П-7. Определите ΔG° и K реакций из примера П-6. Что можно сказать о глубине протекания реакции?

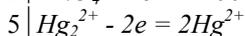
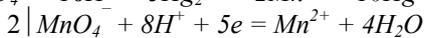
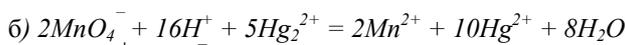


$$n=2, E^\circ = 0.363 \text{ В.}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot 0.363 = -70059 \text{ Дж/моль} = -70.06 \text{ кДж/моль}$$

$$\lg K = n \cdot E^\circ / 0.0592 = (2 \cdot 0.363) / 0.0592 = 12.3; \quad K = 1.8 \cdot 10^{12}$$

Равновесие реакции смещено вправо.

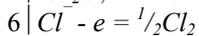
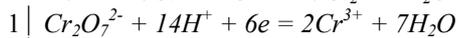
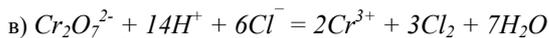


$$n = 10, E^\circ = 0.597 \text{ В.}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -10 \cdot 96500 \cdot 0.597 = -576.11 \text{ кДж/моль}$$

$$\lg K = (10 \cdot 0.597) / 0.0592 = 100.8; \quad K \approx 10^{101}$$

Реакция идет практически до конца, в равновесной смеси можно обнаружить лишь конечные продукты.



$$n = 6, E^\circ = -0.02 \text{ В.}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 11.58 \text{ Дж/моль};$$

$$\lg K = -2.027; \quad K = 9.4 \cdot 10^{-3}$$

$$K = \frac{[Cr^{3+}]^2 [Cl_2]^3}{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14} [Cl^-]^6} = 9.4 \cdot 10^{-3}$$

Константа равновесия меньше единицы, т.е. реагенты преобладают, однако, применяя высокие концентрации исходных веществ, эту реакцию можно использовать для получения хлора. Действительно, при $[H^+] = [Cr_2O_7^{2-}] = [Cl^-] = 1 \text{ М}$, $[Cr^{3+}] = 0.1 \text{ М}$ из выражения для K следует, что равновесная концентрация хлора составит $[Cl_2] = 0.94 \text{ М}$, что существенно превышает растворимость хлора в воде ($\sim 0.1 \text{ М}$) и соответствует выделению газообразного хлора.

Таким образом, направлением данной реакции можно управлять, изменяя соотношение концентраций.

4.2. Степень протекания ОВР.

Если нет кинетических затруднений, то реакции протекают от начальных концентраций до тех пор, пока концентрации не достигнут равновесных значений. Если K слишком велика (мала), то это означает, что реакция идет вправо (влево) практически до конца, т.е. при достижении

равновесия невозможно обнаружить присутствия исходных (конечных) продуктов. За граничные значения можно принять $10^{-10} \leq K \leq 10^{10}$.

П-8. Оцените значение $|E|_{\max}$, при котором реакцию ещё можно считать «обратимой» (т.е. при равновесии можно зафиксировать как исходные, так и конечные продукты одновременно).

Согласно выражению (9):

$$|E| = \frac{0.0592 \cdot |\lg K|}{n} \approx \frac{0.6}{n}; \quad |E| \leq 0.6 \text{ В (при } n=1)$$

Таким образом, если $E > 0.6$ В, то данную ОВР можно считать практически «необратимой»: она идёт до конца и при достижении равновесия можно обнаружить только конечные продукты, независимо от начальных концентраций.

4.3. Вычисление стандартных электродных потенциалов ($E^{\circ}_{Ox/Red}$), исходя из известных.

Если имеется набор полуреакций с известными значениями стандартных электродных потенциалов ($E^{\circ}_{Ox/Red}$), то можно определить $E^{\circ}_{Ox/Red}$ любой новой полуреакции, которую можно представить как «линейную комбинацию» имеющихся. При этом поступают также, как и при термодинамических расчётах, основанных на законе Гесса. Основанием к такому подходу является определение электродного потенциала полуреакции $Ox + ne = Red$ как ЭДС окислительно-восстановительной реакции $Ox + \frac{n}{2}H_2 = Red + nH^+$, осуществляемой в электрохимической цепи.

Например:

$$A + n_1 \cdot e = B \quad \left(A + \frac{n_1}{2} H_2 = B + n_1 H^+ \right) \quad E^{\circ}_{A/B}; \quad \Delta G_1^{\circ} = -n_1 \cdot F \cdot E^{\circ}_{A/B}$$

$$B + n_2 \cdot e = C \quad \left(B + \frac{n_2}{2} H_2 = C + n_2 H^+ \right) \quad E^{\circ}_{B/C}; \quad \Delta G_2^{\circ} = -n_2 \cdot F \cdot E^{\circ}_{B/C}$$

$$A + (n_1 + n_2) \cdot e = C \quad E^{\circ}_{A/C}; \quad \Delta G_3^{\circ} = -n_3 \cdot F \cdot E^{\circ}_{A/C} \\ (n_3 = n_1 + n_2)$$

$$\Delta G_3^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} = -F \cdot (n_1 \cdot E^{\circ}_{A/B} + n_2 \cdot E^{\circ}_{B/C}) = -n_3 \cdot F \cdot E^{\circ}_{A/C}$$

$$E^{\circ}_{A/C} = \frac{(n_1 \cdot E^{\circ}_{A/B} + n_2 \cdot E^{\circ}_{B/C})}{(n_1 + n_2)}$$

Т.к. значения ЭДС реакций (полуреакций) E ($E_{Ox/Red}$) не зависят от числа электронов и количеств веществ, участвующих в данной реакции, то в термодинамических расчётах необходимо переходить к ΔG или величинам, пропорциональным ΔG . Такой величиной, удобной для вычислений, является вольтэквивалент.

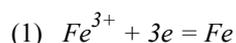
Вольтэквивалент реакции (полуреакции) – это величина, равная произведению электродного потенциала на число электронов, принимающих участие в данной реакции: $n \cdot E = -\frac{\Delta G}{F}$; $n \cdot E$ – вольтэквивалент реакции

П-9.

а) Дано: $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = -0.04$ В, $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ В.

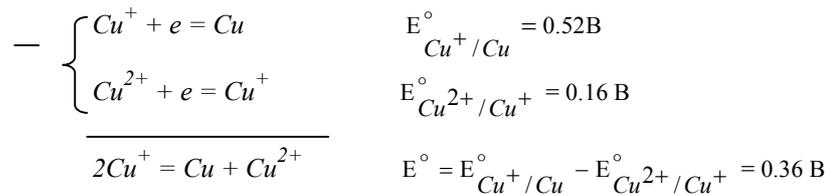
Найдите: $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

Решение:



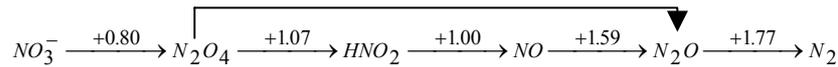
$$n_1 \cdot E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = -0.12 \text{ В}$$

б) т.к. $E^\circ_{Cu^+/Cu} > E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+}$, то ионы Cu^+ будут самопроизвольно диспропорционировать на Cu^{2+} и Cu .



П-11.

На основании приведённой диаграммы Латимера (pH=0):
 E° - ?



а) рассчитайте $E^\circ_{N_2O_4/N_2O}$.

б) определите, какие соединения термодинамически устойчивы к диспропорционированию в данных условиях?

Решение.

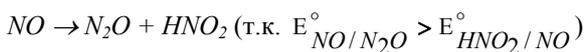
а)

	$E^\circ_{Ox/Red}, \text{В}$	n	$n \cdot E^\circ_{Ox/Red}, \text{В}$
(1) x1	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e = 2HNO_2$	2	2.14
(2) x2	$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	2	2.00
(3) x1	$2NO + 2H^+ + 2e = N_2O + H_2O$	2	3.18
(4)	$N_2O_4 + 6H^+ + 6e = N_2O + 3H_2O$	6	7.32

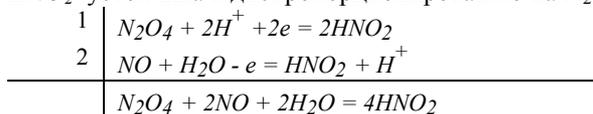
$$6 \cdot E_4^\circ = 2 \cdot E_1^\circ + 2 \cdot E_2^\circ + 2 \cdot E_3^\circ$$

$$E_4^\circ = \frac{1}{3}(E_1^\circ + E_2^\circ + E_3^\circ) = 1.22 \text{ В}$$

б) N_2 и NO_3^- - устойчивы к диспропорционированию
 N_2O , NO и N_2O_4 неустойчивы к диспропорционированию:



HNO_2 устойчива к диспропорционированию на N_2O_4 и NO .



$$E^\circ = 0.07 \text{ В}$$

Для полного ответа необходимо проверить возможность диспропорционирования HNO_2 не только на ближайшие, но и на все другие возможные CO . $E^\circ_{диспр.}$ будет максимальной для варианта, когда $E^\circ_{слева}$ принимает наименьшее значение, а $E^\circ_{справа}$ - наибольшее.

$$E^\circ_{NO_3^-/HNO_2} = \frac{1}{2}(0.8 + 1.07) = \frac{1.87}{2} = 0.935 \text{ В}$$

$$E^\circ_{HNO_2/N_2O} = \frac{1}{2}(1.00 + 1.59) = \frac{2.59}{2} \approx 1.30 \text{ В}$$

$$E_{HNO_2/N_2}^{\circ} = \frac{1}{3}(1.00 + 1.59 + 1.77) = \frac{4.36}{3} \approx 1.45 \text{ В}$$

Расчёт показывает, что наиболее термодинамически выгодна реакция $HNO_2 \rightarrow N_2 \uparrow + HNO_3$, так как ей соответствует максимальное значение $E^{\circ} = 1.45 - 0.935 = 0.515 \text{ В}$. Однако по кинетическим причинам идёт другая реакция: $HNO_2 \rightarrow NO \uparrow + HNO_3$, $E^{\circ} = 1 - 0.935 = 0.065 \text{ В}$. Таким образом, HNO_2 к диспропорционированию неустойчива.

4.5. Диаграммы вольтэквивалент - степень окисления ($BЭ - CO$).

Диаграммы вольтэквивалент ($BЭ$) – степень окисления (CO) (диаграммы окислительных состояний или диаграммы Фроста) – ещё один удобный способ представления электродных потенциалов окислительно-восстановительных пар с участием определённого элемента.

Диаграмма окислительных состояний – это зависимость вольтэквивалентов ($BЭ$) для полуреакций типа



от степени окисления n .

Особенностью таких полуреакций является то, что справа стоит простое вещество ($CO = 0$), а число n совпадает со степенью окисления элемента в левой части. Если $n > 0$ (положительная CO), то $BЭ = nE_{\mathcal{E}^n/\mathcal{E}^0}^{\circ}$; если $n < 0$ (отрицательная CO), то $BЭ = nE_{\mathcal{E}^0/\mathcal{E}^{n-}}^{\circ}$ (в этом случае знаки $BЭ$ и $E_{\mathcal{E}^0/\mathcal{E}^{n-}}^{\circ}$ оказываются противоположными).

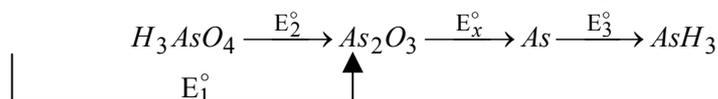
Разберём построение диаграммы $BЭ-CO$ на следующем примере:

Дано: рН=0 1) $E_{H_3AsO_4/As}^{\circ} = 0.37 \text{ В}$, 2) $E_{H_3AsO_4/As_2O_3}^{\circ} = 0.58 \text{ В}$,

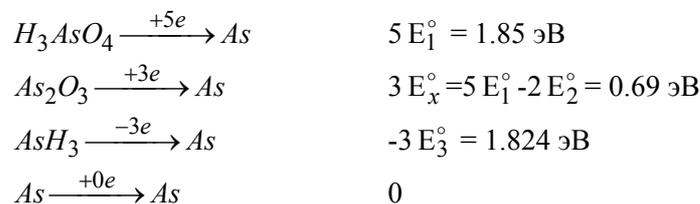
3) $E_{As/AsH_3}^{\circ} = -0.608 \text{ В}$.

Необходимо построить диаграмму $BЭ-CO$ для мышьяка при рН=0.

Решение. Представим данные задачи в виде диаграммы Латимера:



Запишем в виде схем полуреакции, необходимые для построения диаграммы $BЭ-CO$ и найдем соответствующие им значения $BЭ$:



Найденные значения $BЭ$ отложим на графике $BЭ - CO$ (рис.2) и соединим соседние точки прямыми линиями.

Из приведённого примера видно, что для построения диаграммы необязательно искать неизвестное значение $E_{As_2O_3/As}^{\circ}$, достаточно знать вольтэквивалент этой полуреакции. Его можно находить непосредственно на графике, вычитая из ординаты точки $(+5, BЭ(As^V))$ значение $2 E_{H_3AsO_4/As_2O_3}^{\circ}$, которое находится из условия.

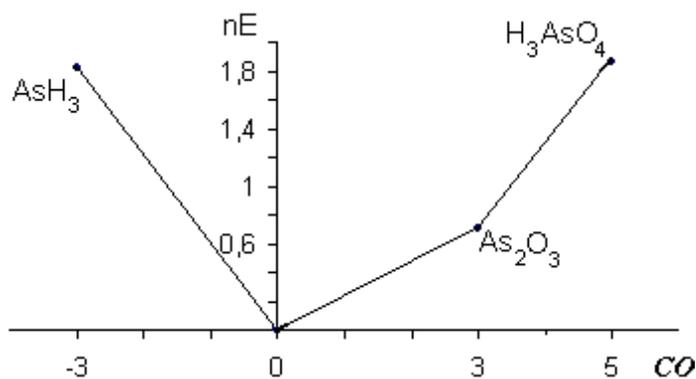


Рис.2. Диаграмма Фроста (*ВЭ-СО*) для мышьяка (pH=0).

Свойства диаграммы ВЭ-СО.

Свойства диаграмм окислительных состояний разберём на примере диаграммы марганца для кислой и щелочной среды.

1) Тангенс угла наклона прямой, соединяющей любые две точки на диаграмме *ВЭ-СО*, равен потенциалу образованной ими *Red-Ox* пары.

$$E^{\circ}_{MnO_4^{2-}/MnO_2} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{(nE^{\circ})_{MnO_4^{2-}} - (nE^{\circ})_{MnO_2}}{6 - 4} = \frac{4.61 - 0.10}{2} = 2.255V$$

2) По величине тангенса угла наклона прямой, соединяющей две точки на диаграмме окислительных состояний, можно легко судить об окислительно-восстановительных свойствах соответствующей редокс пары: чем больше $\operatorname{tg}\alpha$ (больше наклон возрастающей прямой), тем более сильные окислительные свойства проявляет соответствующая окислительно-восстановительная пара. И наоборот, если прямая, соединяющая две точки, - убывающая ($\operatorname{tg}\alpha < 0$), то соответствующая окислительно-восстановительная пара проявляет восстановительные свойства, которые тем сильнее, чем меньше $\operatorname{tg}\alpha$ (круче наклон убывающей прямой). Например, из рис. 3 видно, что в кислой среде MnO_4^- менее сильный окислитель, чем MnO_4^{2-} , а самый сильный восстановитель - Mn (наклон участка $Mn - Mn^{2+}$ отрицательный).

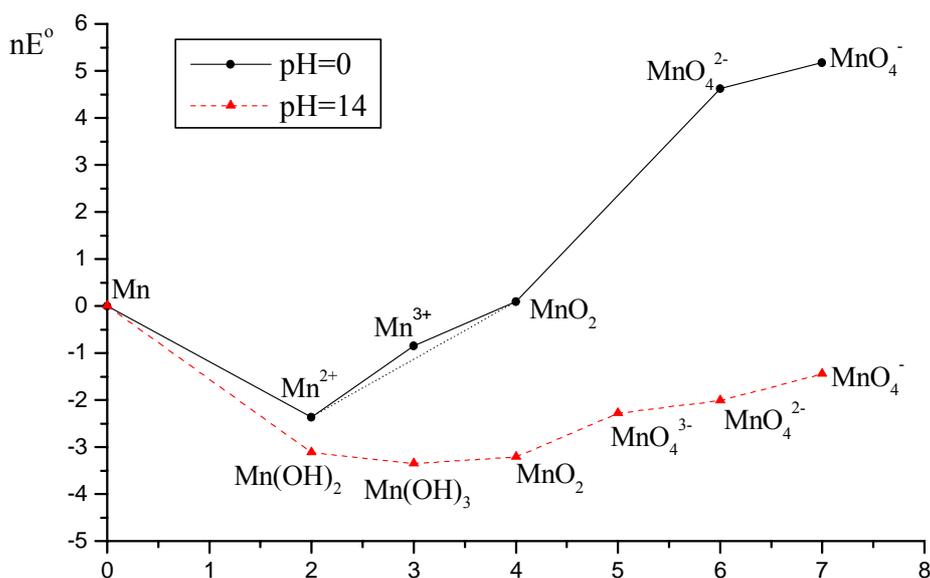


Рис.3. Диаграмма окислительных состояний марганца в кислой и щелочной среде.

3) Выберем на диаграмме ВЭ-СО три точки $A(n_1)$, $B(n_2)$, $C(n_3)$ ($n_1 < n_2 < n_3$), где n – степень окисления элемента Э. Рассмотрим положение точки B относительно отрезка AC :

- i) Если точка B лежит выше отрезка AC , то соединение элемента в степени окисления n_2 неустойчиво к диспропорционированию: $\mathcal{E}^{n_2} \rightarrow \mathcal{E}^{n_1} + \mathcal{E}^{n_3}$.
- ii) Если точка B лежит ниже отрезка AC , то соединение элемента в степени окисления n_2 устойчиво к диспропорционированию (самопроизвольно идет процесс сопропорционирования): $\mathcal{E}^{n_1} + \mathcal{E}^{n_3} \rightarrow \mathcal{E}^{n_2}$.
- iii) Если точка B лежит на отрезке AC , то соединение элемента в степени окисления n_2 находится в термодинамическом равновесии с рассматриваемыми формами: $\mathcal{E}^{n_2} \Leftrightarrow \mathcal{E}^{n_1} + \mathcal{E}^{n_3}$.

Например, сопоставим вольтэквиваленты для соединений марганца $Mn(IV) - Mn(VI) - Mn(VII)$ при $pH = 0$. Из рис.3 очевидно, что точка, соответствующая (nE°) для MnO_4^{2-} , лежит выше линии, соединяющей (nE°) для MnO_2 и (nE°) для MnO_4^- . Таким образом, MnO_4^{2-} в кислой среде неустойчив к диспропорционированию:



То же самое можно сказать и в отношении Mn^{3+} (рис.3):



4) Если на одном рисунке нанести графики для различных элементов или для одного и того же элемента, но для разных величин pH (кислой – $pH = 0$, щелочной – $pH = 14$), можно легко сопоставлять окислительно-восстановительные свойства и устойчивость соединений элементов в тех или иных степенях окисления.

Так, например, в щелочной среде окислительные свойства MnO_2 , выражены гораздо слабее, чем в кислой: $E^\circ_{MnO_2/Mn(OH)_2} = -0.05V$ для $pH = 14$, $E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1.23V$ для $pH = 0$.

5. Уравнение Нернста и его применение.

5.1. Вывод уравнения Нернста из уравнения изотермы химической реакции.

Как известно, при постоянных p и T для определения текущего значения энергии Гиббса используют уравнение изотермы Вант-Гоффа. Для окислительно-восстановительной реакции:



это уравнение запишется следующим образом:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (10)$$

где a_i – активности продуктов и реагентов в данных условиях (p, T). Для того, чтобы перейти к E , учитывая связь $\Delta_r G_T$ и E (4), разделим обе части уравнения (10) на $-nF$:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (11)$$

Учитывая, что $\frac{RT}{F} \cdot 2.303 = 0.0592$, для реакций при **температуре 298 К** получим запись уравнения Нернста в форме, удобной для расчетов:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (12)$$

Рассмотрим несколько частных случаев:

1. $E=0$ (условие равновесия) \Rightarrow

$$E^\circ = \frac{0.0592}{n} \lg K$$

2. При равенстве активностей всех участников реакции единице (условие определения стандартного электродного потенциала):

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg 1 = E^\circ$$

5.2. Расчёт реальных потенциалов $E_{Ox/Red}$ и E .

Выражение (12) можно применять и для полуреаций:

$$Ox + ne = Red$$
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Red]}{[Ox]} = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (13)$$

П-12.

Определите реальный потенциал редокс-пар:

а) $E_{Ce(SO_4)_3^{2-}/Ce^{3+}}$, если

$$E_{Ce(SO_4)_3^{2-}/Ce^{3+}}^\circ = +1.44B$$

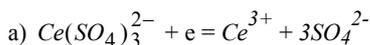
$$[Ce(SO_4)_3^{2-}] = 10^{-1} M, [Ce^{3+}] = 10^{-3} M, [SO_4^{2-}] = 1M.$$

б) $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$, если

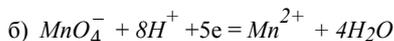
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ = +1.507B$$

$$[MnO_4^-] = 10^{-2} \text{ M}, [Mn^{2+}] = 10^{-1} \text{ M}, [H^+] = 10^{-2} \text{ M}.$$

Решение:



$$E_{Ce(SO_4)_3^{2-}/Ce^{3+}} = 1.44 - \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[Ce^{3+}] \cdot [SO_4^{2-}]^3}{[Ce(SO_4)_3^{2-}]} = 1.44 - 0.0592 \lg 10^{-2} = 1.44 + 0.118 = 1.56 \text{ B}$$

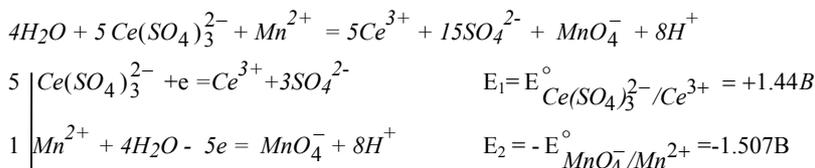


$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.507 + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1.507 + \frac{0.0592}{5} \cdot (-17) = 1.306 \text{ B}$$

П-13.

В одной колбе находится раствор, содержащий ионы $Ce(SO_4)_3^{2-}$ и Ce^{3+} , в другой - MnO_4^- и Mn^{2+} . Содержимое колб слили. Как будут меняться концентрации этих ионов, если в первый момент после сливания концентрации всех ионов а) равны 1; б) такие же, как в примере П-12?

Решение:



$$a) E = E^\circ = E_1 + E_2 = E^\circ_{Ce(SO_4)_3^{2-}/Ce^{3+}} - E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = -0.067 \text{ B} \quad \Rightarrow$$

В стандартных условиях реакция протекает справа налево. Концентрации Ce^{3+} и MnO_4^- будут уменьшаться, а концентрации $Ce(SO_4)_3^{2-}$ и Mn^{2+} будут расти до установления равновесия, т.е. до выполнения условия $E = 0$.

б) 1 способ. $E = E_1 + E_2 = 1.56 - 1.31 = 0.25 \text{ B}$, где E_1 и E_2 - "реальные" потенциалы полуреакций, вычисленные в П-12.

2 способ.

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[Ce^{3+}]^5 [MnO_4^-][H^+]^8 [SO_4^{2-}]^{15}}{[Ce(SO_4)_3^{2-}]^5 [Mn^{2+}]} =$$

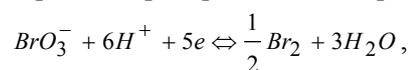
$$= -0.067 - 0.01184 \cdot \lg((10^{-2})^5 \cdot 10^{-1} \cdot (10^{-2})^8) =$$

$$= -0.067 - 0.01184 \cdot (-27) = 0.25 \text{ B}$$

Реакция протекает слева направо: $Ce(IV)$ будет окислять $Mn(II)$ до $Mn(VII)$.

5.3. Зависимость E от pH.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на величину электродного потенциала, является кислотность среды (pH). Особенно чувствительны к величине pH электродные потенциалы пар, включающих оксоанионы. Например, для пары бромат-ион – бром:



Для данной полуреакции применим уравнение Нернста в форме (12):

$$E_{BrO_3^-/Br_2} = E^\circ_{BrO_3^-/Br_2} - \frac{0.0592}{5} \lg \frac{a_{Br_2}^{1/2} \cdot a_{H_2O}^3}{a_{BrO_3^-} \cdot a_{H^+}^6};$$

Если требуется определить влияние только рН среды (влияние только a_{H^+}), то обычно принимают, что a_{H_2O} , $a_{BrO_3^-}$, $a_{Br_2} = 1$. Тогда:

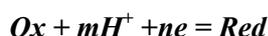
$$E_{BrO_3^-/Br_2} = E_{BrO_3^-/Br_2}^\circ - \frac{0.0592}{5} \lg \frac{1}{a_{H^+}^6}.$$

Считая $a_{H^+} \approx [H^+]$ (в разбавленных растворах), получаем:

$$E_{BrO_3^-/Br_2} = E_{BrO_3^-/Br_2}^\circ + \frac{6 \cdot 0.0592}{5} \lg [H^+],$$

$$E_{BrO_3^-/Br_2} = E_{BrO_3^-/Br_2}^\circ - 0.071 \cdot \text{pH}.$$

Для большинства рН-зависимых полуреакций вида



в условиях, когда активности всех частиц, кроме H^+ , равны 1, зависимость электродного потенциала от рН представляет собой линейную убывающую функцию:

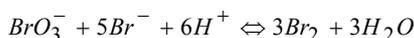
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ - 0.0592 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (14)$$

(коэффициент 0.0592 справедлив для температуры 298К)

П-14.

Оцените, в каком интервале рН при взаимодействии BrO_3^- и Br^- можно получить Br_2 . Считать активности всех реагентов и продуктов реакции, кроме H^+ , равными единице.

Решение.



Реакция термодинамически возможна, если $\Delta G_T \leq 0$ или $E \geq 0$.

$$(1) \quad 1/2 Br_2 + e \rightarrow Br^-; \quad E_1^\circ = 1.065\text{В};$$

$$(2) \quad 6H^+ + BrO_3^- + 5e \rightarrow 1/2 Br_2 + 3H_2O; \quad E_2^\circ = 1.52\text{В}.$$

$E = E_2 - E_1$. Величина E_1 не зависит от рН, а электродный потенциал реакции (2) – рН-зависимый:

$E_2 = E_2^\circ - 0.071 \cdot \text{pH}$ (см. выше ур. (14)), следовательно, реакция возможна, если $E_2 \geq E_1$ или $(E_2^\circ - 0.071 \cdot \text{pH}) \geq E_1^\circ$,

$\text{pH} \leq \frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0.071}$; $\text{pH} \leq \frac{1.52 - 1.065}{0.071}$; $\text{pH} \leq 6.4$. Полученное решение можно проиллюстрировать графически.

На рис. 4 представлена зависимость электродных потенциалов от рН среды для двух полуреакций с участием брома из примера П-14. До рН = 6.4 (в области рН < 6.4) потенциал $E_{BrO_3^-/Br_2}$ больше E_{Br_2/Br^-} , т.е. бромат-ион более сильный окислитель, чем Br_2 . В этой области значений рН возможна прямая реакция $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \Leftrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$.

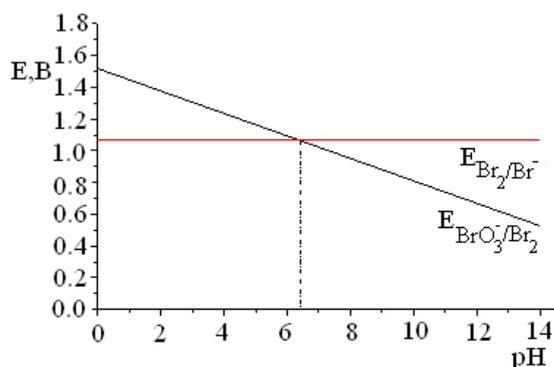


Рис.4. Зависимость электродного потенциала (E) от pH среды.

При $\text{pH} > 6.4$ потенциал $E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2}$ становится меньше, чем $E_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-}$, и т.к. теперь Br_2 – более сильный окислитель, термодинамически возможна обратная реакция – диспропорционирование Br_2 на BrO_3^- и Br^- .

При $\text{pH} = 14$ $E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2} = 1.52 - 0.059 \cdot 1.2 \cdot 14 = 0.52$ В. Это значение приводится в таблицах как $E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2}^\circ$ в щелочной среде (при $\text{pH}=14$): $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow 1/2 \text{Br}_2 + 6\text{OH}^-$.

5.4. Устойчивость веществ в водном растворе.

В водном растворе не могут существовать те вещества, которые вызывают восстановление или окисление воды. В присутствии таких веществ будут протекать следующие полуреакции (табл.3).

Таблица 3. Полуреакции, определяющие границы устойчивости веществ в водном растворе.

№	Полуреакция *	Зависимость E от pH	Значения E, В		
			pH=0	pH=7	pH=14
1а	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ (pH≤7)	$E_1 = -0.0592\text{pH}$	0	-0.414	-0.826
1б	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH≥7)				
2а	$2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e = \text{H}_2\text{O}$ (pH≤7)	$E_2 = 1.23 - 0.0592\text{pH}$	1.23	0.82	0.40
2б	$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e = 2\text{OH}^-$ (pH≥7)				

* В присутствии сильных окислителей полуреакции 2а и 2б идут справа налево. (Обратите внимание на то, что для полуреакций, записанных в кислой и щелочной средах, функция $E=f(\text{pH})$ совпадает).

Если водный раствор контактирует с воздухом, то вместо реакции восстановления воды до газообразного водорода (реакции 1а и 1б, табл.3) становится возможным восстановление кислорода воздуха (реакции 2а и 2б, табл.3).

Учитывая обычный для водных растворов интервал pH (0÷14), находим область значений E-pH, в пределах которой возможно устойчивое существование веществ в водных растворах (рис.5).

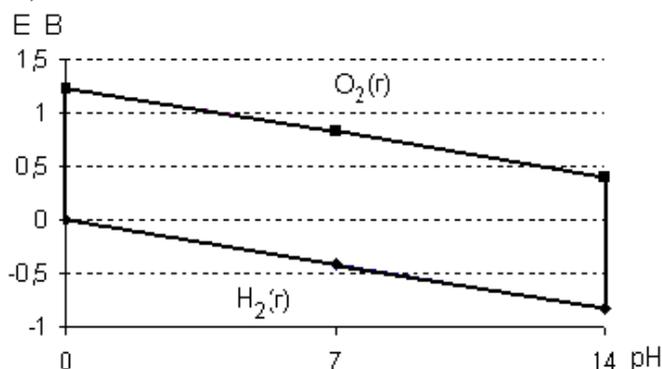
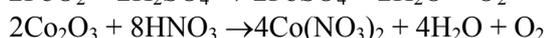
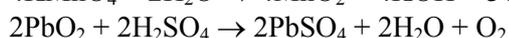
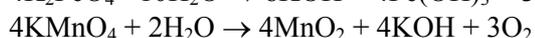


Рис.5. Область значений E, соответствующая существованию водных растворов при обычных условиях.

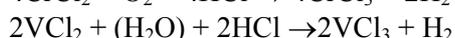
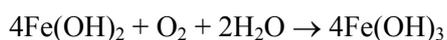
Реальная область E-pH существования водных растворов выходит за рамки параллелограмма, представленного на рис.5. В этом проявляется влияние на химические процессы так называемого кинетического фактора. Это связано с тем, что некоторые ОВР идут с незначительной скоростью. Часто медленно протекают гетерогенные реакции, идущие на границе раздела фаз, сопровождающиеся газовыделением (например, растворение некоторых металлов в кислотах), а также реакции, в которых необходим разрыв прочных ковалентных связей (например, реакции с участием перхлорат-аниона). Поэтому, в водных растворах могут достаточно долго существовать окислители и восстановители, у которых электродные потенциалы несколько выходят за рамки указанного параллелограмма.

Ниже приведены примеры реакций с участием веществ, способных окислять или восстанавливать воду или кислород воздуха.

А. Окислители



Б. Восстановители



5.5. Диаграммы E-pH (диаграммы Пурбе преобладающих форм). Построение и применение.

Диаграммы E-pH обобщают химию водных растворов элементов и в сжатой и наглядной форме показывают, какие химические частицы (ионы, молекулы) термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным реакциям в зависимости от pH и E. На рис.6 представлена диаграмма E-pH, характеризующая химию водных растворов кислородсодержащих соединений брома.

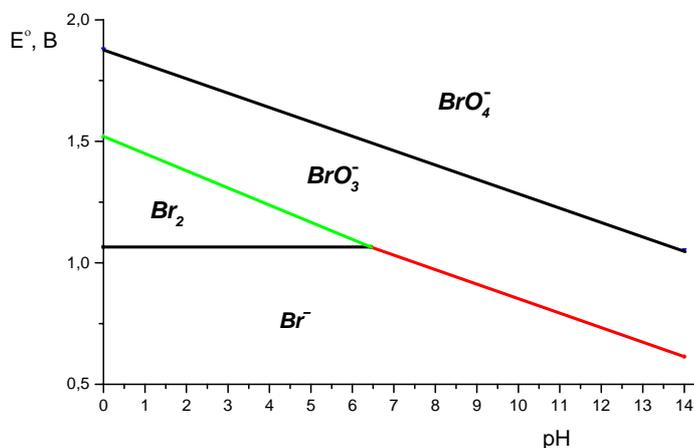
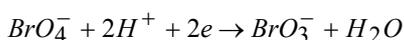
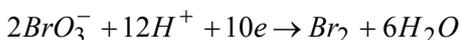


Рис.6. Диаграмма преобладающих форм для брома.

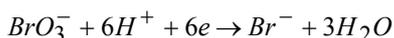
Эта диаграмма состоит из участков, на каждом из которых указана термодинамически устойчивая в данных условиях (E, pH) частица (молекула, ион). Такие участки, или как их называют, области доминирования, разделены между собой линиями, которые являются функциями $E=f(\text{pH})$, построенными при условии, что активности всех частиц, кроме ионов H^+ и OH^- , равны 1. Их алгебраический вид приведён ниже:



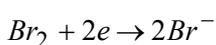
$$E_{BrO_4^- / BrO_3^-} = E_{BrO_4^- / BrO_3^-}^\circ - 0.059 \text{pH}$$



$$E_{BrO_3^- / Br_2} = E_{BrO_3^- / Br_2}^\circ - 0.0708 \text{pH}$$



$$E_{BrO_3^- / Br^-} = E_{BrO_3^- / Br^-}^\circ - 0.059 \text{pH}$$



$$E_{Br_2 / Br^-} = E_{Br_2 / Br^-}^\circ$$

При построении диаграммы E-pH следует учитывать термодинамическую устойчивость частиц (молекул, ионов) к диспропорционированию и участию в кислотно-основных и других равновесиях.

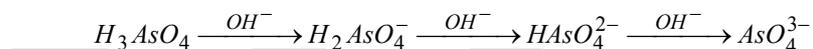
При $\text{pH} > 6.4$ полуреакции с участием Br_2 не рассматривают, так как бром диспропорционирует на анионы Br^- и BrO_3^- .

Недостатком такой диаграммы является сложность представления метастабильных, неустойчивых к диспропорционированию частиц. Например, на рис.6 не представлены гипобромит-ион и бромноватистая кислота, т.к. эти частицы являются термодинамически неустойчивыми во всём интервале pH.

При наличии слабых и (или) малорастворимых кислот, оснований или при существовании равновесий между различными олигомерами на диаграмму наносятся вертикальные линии вида $\text{pH} = \text{pK}_a$, $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$, $\text{pH} = 14 + \frac{1}{m} \lg \text{PP}_{M(OH)_m}$ и т.д., где K_a , K_b - константы диссоциации кислоты, основания, $\text{PP}_{M(OH)_m}$ - произведение растворимости основания $M(OH)_m$.

Эти линии разбивают диаграмму E-pH на участки с преобладанием той или иной формы существования элемента в определенной степени окисления.

Например, на рис.7 представлена диаграмма E-pH для водных растворов соединений мышьяка. На этой же диаграмме пунктиром обозначена область, соответствующая устойчивости водных растворов (см. раздел 5.4.). Для As(V) при повышении pH в растворе наблюдаются следующие равновесия:



Из выражения для $K_{a1} = \frac{[H_2AsO_4^-][H^+]}{[H_3AsO_4]}$ следует, что если $[H_2AsO_4^-] = [H_3AsO_4] = 1$, то

$[H^+] = K_{a1}$, $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 2.25$. Слева от этой линии $[H_3AsO_4] > [H_2AsO_4^-]$, а справа, наоборот, преобладающей формой становятся ионы $H_2AsO_4^-$.

С помощью диаграмм E-pH удобно определять интервал pH протекания тех или иных реакций. Например, если на диаграмму E-pH (рис.6) нанести линию равновесия $I_2 + 2e = 2I^-$, становится очевидным, что в сильноокислом растворе линия равновесия H_3AsO_4 / AsO^+ проходит выше и, следовательно, возможно протекание реакции $2I^- + H_3AsO_4 + 3H^+ \Leftrightarrow I_2 + AsO^+ + 3H_2O$. Однако, начиная с области слабокислых растворов, соединения мышьяка(III) будут обесцвечивать растворы, содержащие иод, окисляясь до As(V): $5H_2O + As_2O_3(m\epsilon) + 2I_2 \Leftrightarrow 2H_2AsO_4^- + 4I^- + 8H^+$ ($2.25 \leq \text{pH} \leq 6.77$). Из диаграммы видно, что E этой реакции при повышении pH возрастает.

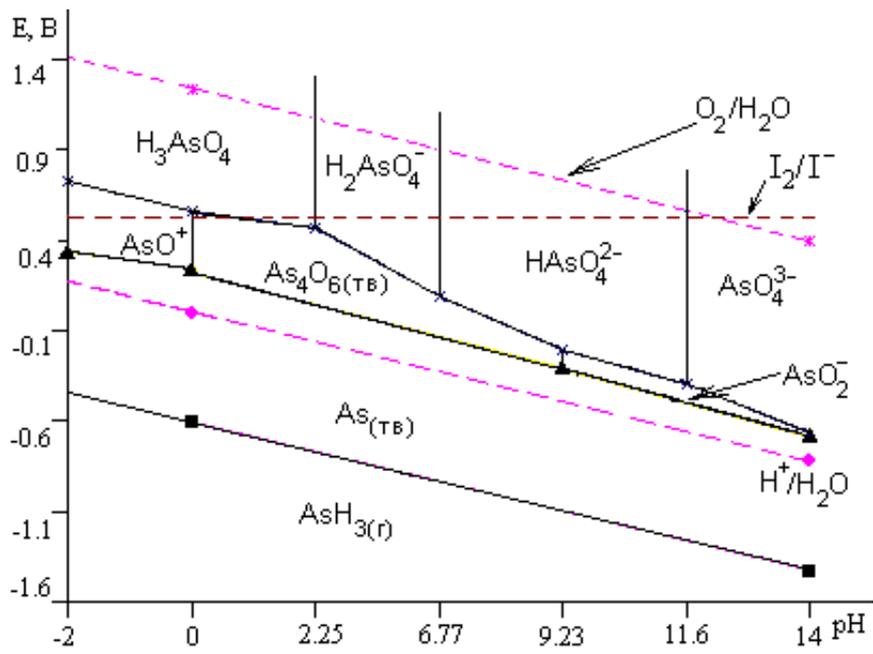


Рис.7. Диаграмма преобладающих форм для As.

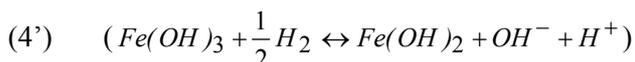
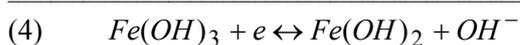
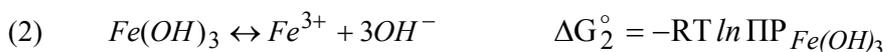
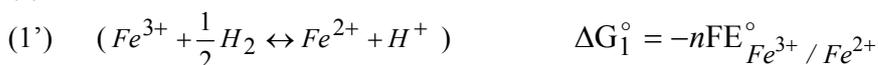
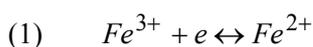
6. Решение расчётных задач с участием ОВР.

В данном разделе разобрано несколько задач, при решении которых наряду с окислительно-восстановительными процессами необходимо учитывать и другие реакции, влияющие на положение равновесия в водном растворе. К ним относятся кислотно-основные равновесия, реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений, и комплексообразование.

П-15. Известно, что в кислой среде соли железа(III) проявляют окислительные свойства ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0.77$ В), однако, в щелочной среде окислительные свойства для железа(III) нехарактерны. Рассчитайте стандартный электродный потенциал для перехода в щелочной среде $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$. В чём причина такого сильного уменьшения окислительной способности железа(III)? ($PP(Fe(OH)_3) = 3.2 \cdot 10^{-38}$, $PP(Fe(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-15}$)

Решение.

В щелочном растворе необходимо использовать полуреакцию восстановления $Fe(OH)_3$ в $Fe(OH)_2$, т.к. равновесные концентрации катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} существенно понижаются из-за образования нерастворимых гидроксидов. Чтобы найти соответствующее значение $E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^{\circ}$, представим интересующее нас уравнение (4) как «линейную комбинацию» уравнений реакций, для которых известны количественные характеристики (константы равновесия или стандартные потенциалы). При этом вместо полуреакций (1) и (4) запишем реакции (1') и (4'), осуществляемые в электрохимической цепи с участием СВЭ (см. 3.5.). По определению ЭДС такой реакции является стандартным электродным потенциалом: $E_1' = E_1$.



$$\Delta G_4^{\circ} = -nFE_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^{\circ}$$

«(4): (1)+(2)-(3)»

Эта условная запись означает, что уравнение реакции (4) получается в результате сложения уравнений (1) и (2) и вычитания уравнения (3) (при сложении уравнений левые части прибавляются к левым, а правые - к правым; при вычитании из одного уравнения другого нужно во втором уравнении поменять местами левую и правую части, а затем эти уравнения сложить).

В соответствии с законами термодинамики, стандартная энергия Гиббса результирующего уравнения (4) является точно такой же линейной комбинацией ΔG° составляющих уравнений (1-3):

$$\Delta G_4^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} - \Delta G_3^{\circ}, \text{ после подстановки}$$

$$-nFE_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^{\circ} = -nFE_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - RT \ln PP_{Fe(OH)_3} + RT \ln PP_{Fe(OH)_2}$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^{\circ} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{PP_{Fe(OH)_2}}{PP_{Fe(OH)_3}} =$$

$$= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - 0.059 \lg \frac{PP_{Fe(OH)_2}}{PP_{Fe(OH)_3}} = 0.77 - 0.059 \lg \frac{10^{-15}}{3.2 \cdot 10^{-38}} =$$

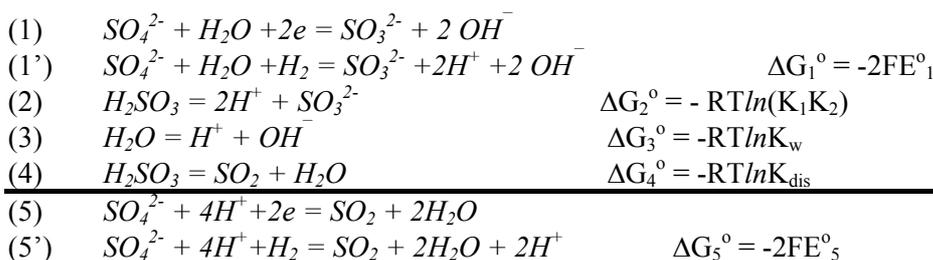
$$= 0.77 - 0.059 \lg(3.12 \cdot 10^{22}) = 0.77 - 1.33 = -0.56 \text{ В}$$

Причина понижения окислительного потенциала состоит в относительно низкой растворимости $Fe(OH)_3$.

П-16. Покажите, что в кислой среде окислительная способность серной кислоты существенно возрастает, если известно, что при $pH=14$ $E^\circ_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.93$ В, константы диссоциации сернистой кислоты $K_1=1.7 \cdot 10^{-2}$, $K_2=6.2 \cdot 10^{-8}$, а для равновесия $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$ $pK=0.0339$.

Решение.

Чтобы ответить на поставленный в задаче вопрос, найдём значение электродного потенциала $E^\circ_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}$ для кислой среды ($pH=0$). Для этого выпишем реакции, для которых значения ΔG° легко рассчитать из исходных данных:



Скомбинируем эти уравнения таким образом, чтобы получить искомое уравнение

«(5): (1)-(2)-2(3)+(4)». $\Rightarrow \Delta G_5^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ - 2\Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ$, тогда

$$-2FE_5^\circ = -2FE_1^\circ + RT \ln(K_1 K_2) + 2RT \ln K_w - RT \ln K_{dis}$$

Поделим обе части уравнения на $-2F$ и перейдём к десятичному логарифму:

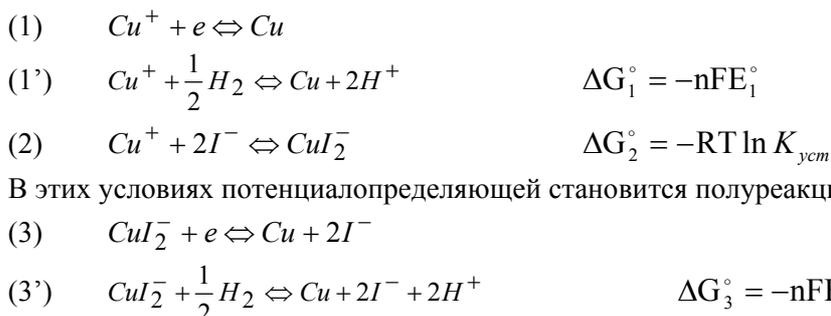
$$E_5^\circ = E_1^\circ - \frac{RT}{2F} (\ln(K_1 K_2) + 2 \ln K_w - \ln K_{dis}) = E_1^\circ - 0.0592 \cdot \lg \frac{K_1 K_2 K_w^2}{K_{dis}} = -0.93 + 1.094 = 0.16 \text{ В.}$$

П-17. Оцените, возможно ли окисление меди в стандартных условиях иодоводородной кислотой?

$K_{ycm}([CuI_2]^-) = 10^{12}$, $E^\circ_{Cu^+/Cu} = 0.52$ В.

Решение.

Хорошо известно, что медь стоит в ряду напряжений металлов после водорода и не может вытеснять его из растворов кислот. Однако в присутствии лигандов, образующих прочные комплексы, картина может принципиально меняться. За счёт комплексообразования, (реакция 2) концентрация ионов Cu^+ будет понижаться, что приведёт к смещению равновесия (1) влево, то есть уменьшению электродного потенциала E_1 :



В этих условиях потенциалопределяющей становится полуреакция

Найдём значение стандартного потенциала E_3° :

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$$

$$-nFE_3^\circ = -nFE_1^\circ + RT \ln K_{\text{уст}}$$

$$E_3^\circ = E_1^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{уст}} = 0.52 - 0.059 \lg 10^{12} = 0.52 - 0.71 = -0.19 \text{ В}$$

Так как $E_{\text{CuI}_2^-/\text{Cu}}^\circ < 0$, то в стандартных условиях медь может растворяться в HI с образованием комплексного иона $[\text{CuI}_2]^-$ и выделением водорода:



Другой способ решения комбинированных задач с участием ОВР основан на следующем утверждении:

Если система находится в состоянии равновесия, то электродные потенциалы всех существующих в этой системе окислительно-восстановительных пар равны между собой.

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = \dots = E_{\text{Ox}_n/\text{Red}_n}$$

Действительно, если бы нашлись хотя бы два потенциала, не равных между собой ($E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} \neq E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$), то это бы означало, что в системе ещё не установилось равновесие, так как протекает реакция, для которой $E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} \neq 0$.

Решим пример № 17, используя этот подход:

Так как в стандартных условиях $[\text{CuI}_2^-] = [\text{I}^-] = 1$, то из выражения $K_{\text{уст}} = \frac{[\text{CuI}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]^2}$ следует, что

$[\text{Cu}^+] = 1/K_{\text{уст}}$. Тогда

$$\begin{aligned} E_{\text{CuI}_2^-/\text{Cu}}^\circ = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + \frac{0.0592}{1} \lg [\text{Cu}^+] = \\ &= E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ - \frac{0.0592}{1} \lg K_{\text{уст}} = -0.19 \text{ В}. \end{aligned}$$

Нетрудно убедиться, что примеры 15 и 16 тоже можно решить таким способом.

7. Вопросы и задачи.

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными? Что называется процессом окисления, восстановления?
2. Сопоставьте теорию ОВР и кислотно-основных равновесий Брёнстеда (сущность процесса, сопряженные пары, терминология). Приведите примеры.
3. Сопоставьте теорию ОВР и теорию кислот и оснований по Льюису (сущность процесса, сопряженные пары, терминология). Приведите примеры.
4. Назовите наиболее распространенные окислители, восстановители, вещества обладающие двойственной окислительно-восстановительной функцией. Какие из этих веществ используются в промышленности, какие в лаборатории? Приведите примеры реакций с участием этих веществ.
5. Уравняйте следующие ОВР, используя метод электронного баланса. Укажите степени окисления атомов, которые являются окислителями и восстановителями.
 - а) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{MnO}_4$
 - б) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - в) $\text{Al}_{(мс)} + \text{AlCl}_{3(мс)} = 3\text{AlCl}_{(с)}$
 - г) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$

- д) $NH_4NO_3 = N_2O + H_2O$
 е) $S_{(m)} + HI_{(z)} = H_2S_{(z)} + I_{2(z)}$
 ж) $Al + Fe_3O_4 = Fe + Al_2O_3$
 з) $NH_4NO_2 = N_2 + H_2O$
 и) $N_2O_{4(ж)} + N_2H_{4(ж)} = N_{2(z)} + H_2O_{(z)}$
 к) $WO_3 + H_2 = W + H_2O$

6. Уравняйте реакции методом электронно-ионного баланса, добавляя при необходимости в правую часть уравнений ионы H^+ , OH^- и (или) молекулы H_2O . Укажите окислитель и восстановитель в левой части уравнения.

- а) $TlBr_3 + 2Ag_{(m)} \rightarrow TlBr_{(m)} + 2AgBr_{(m)}$
 б) $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr^{3+} + \dots$
 в) $K_2Cr_2O_7 + HI \rightarrow Cr^{3+} + I_3^-$
 г) $Al + NaOH \rightarrow Na[Al(H_2O)_2(OH)_4] + H_2$
 д) $Na_4V_6O_{17} + KI + H_2SO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3 + I_2 + \dots$
 е) $K_2S_2O_8 + MnSO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + MnO_4^-$
 ж) $NaI_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$
 з) $Si + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2$
 и) $Cu(NO_3)_2 + KI \rightarrow CuI_{(m)} + I_3^-$
 к) $KIO_3 + H_3AsO_3 + HCl = ICl_2 + H_3AsO_4$
 л) $XeO_3 + KOH + O_3 = XeO_6^{4-} + O_2$
 м) $Ca + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$

7. Минералы подвергают: 1) обжигу в атмосфере кислорода; 2) действию концентрированной азотной кислоты. Запишите уравнения реакций и уравняйте их.

- а) Арсенопирит. $Cu_3AsS_4 + O_2 \rightarrow CuO + As_2O_3 + SO_2$
 $Cu_3AsS_4 + HNO_3(конц) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$
 б) Борнит. $Cu_5FeS_4 + O_2 \rightarrow CuO + Fe_2O_3 + SO_2$
 $Cu_5FeS_4 + HNO_3(конц) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO$
 в) Буланжерит. $Pb_5Sb_4S_4 + O_2 \rightarrow Pb_3O_4 + Sb_2O_3 + SO_2$
 $Pb_5Sb_4S_4 + HNO_3(конц) \rightarrow Pb(NO_3)_2 + Sb_2O_5 + H_2SO_4 + NO$

8. Уравняйте реакции, протекающие в расплавах.

- а) $K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$
 б) $MnO_2 + KOH + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + \dots$
 в) $Cr_2O_3 + O_2 + Na_2CO_3 = Na_2CrO_4 + CO_2$
 г) $SnO_2 + KCN_{(ж)} = Sn + KCNO_{(ж)}$

9. Уравняйте реакции с участием органических веществ.

- 1) $C_2H_4 + KMnO_4 \rightarrow HOCH_2CH_2OH + MnO_2 + KOH$
 2) $C_2H_5OH + KI_3 + KOH \rightarrow CHI_3 + HCOO^- + I^-$
 3) $C_6H_5CH_3 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5COOH + NO^-$
 4) $C_6H_{12}O_6 + Cu(OH)_2 + KOH \rightarrow C_6H_{11}O_7^- + Cu_2O +$
 5) $(CH_3)_2CO + Ca(OCl)_2 \rightarrow CHCl_3 + CH_3COO^-$
 6) $C_2H_5OH + Mn_2O_7 \rightarrow CO_2 + H_2O + MnO_2$
 7) $C_{12}H_{22}O_{11} + KClO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O + KCl$

10. Уравняйте реакции, дописав продукты.

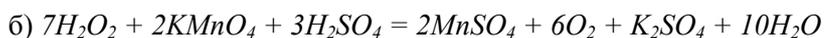
- 1) $XeF_{2(m)} + H_2O = Xe + \dots$
 2) $XeF_{4(m)} + H_2O = XeO_3 + Xe + \dots$ ($XeO_3 : Xe = 1:2$)
 3) $KCl + CuCl_2 + F_2 = K_3CuF_6 + ClF_3$

11. Уравняйте реакции (указаны все исходные вещества и продукты реакции):

- $NH_4ClO_4 + P \rightarrow Cl_2 + N_2 + H_3PO_4 + H_2$
 $SOCl_2 + KMnO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + KCl + Cl_2$ (H_2O – раствор)

12. Реакция взаимодействия перманганат-иона с пероксидом водорода может быть записана несколькими уравнениями с различными коэффициентами:

- а) $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$



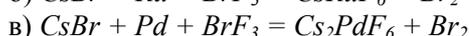
Укажите причину и напишите хотя бы ещё одно уравнение.

13. Для регенерации воздуха в замкнутом помещении можно использовать смесь пероксида натрия и надпероксида калия. В каком соотношении надо взять эти вещества, чтобы состав воздуха не менялся? Считать, что процесс дыхания описывается следующим уравнением: а) $[\text{C}] + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

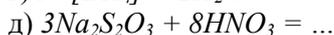
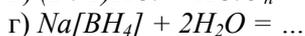


14. $\text{BrF}_{3(\text{ж})}$ используется в качестве растворителя, который является как донором, так и акцептором ионов F^- , а также проявляет сильные окислительные свойства. В среде $\text{BrF}_{3(\text{ж})}$ удобно проводить синтез фторокомплексов.

Автоионизация: $2\text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$ или $\text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{F}^-$. Уравняйте приведенные ниже реакции методом электронно-ионного баланса



15. Допишите правую часть уравнений:



16. Какие процессы протекают при внесении металлической пластинки в воду, в раствор соли?

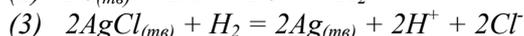
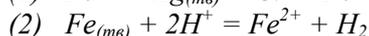
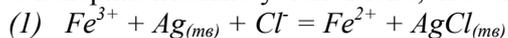
17. Можно ли измерить потенциал, возникающий на границе металл-раствор?

18. Какой электрод принято выбирать в качестве электрода сравнения?

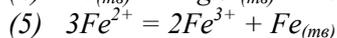
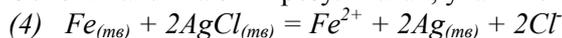
19. Что такое электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента? Какова ее связь с изменением энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе?

20. Как определить вероятность протекания окислительно-восстановительной реакции?

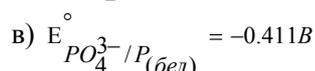
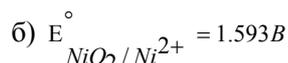
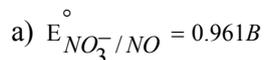
21. Экспериментально установлено, что следующие реакции протекают слева направо:



Основываясь на этих результатах, укажите направление следующих реакций:

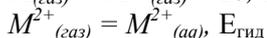
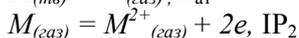
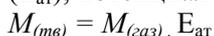


22. Что такое стандартный электродный потенциал (E°)? Запишите химическую реакцию, ЭДС которой соответствует данному стандартному электродному потенциалу. Для каждой реакции определите ΔG_{298}° и укажите направление самопроизвольного протекания при стандартных условиях.



23. Составьте цикл Борна-Габера для процесса ионизации металла М в водном растворе: $M_{(\text{мг})} = M_{(\text{aq})}^{2+} + 2e$, $E_1 = ?$ При этом используйте следующие величины: энергию атомизации металла

($E_{\text{ат}}$), потенциал двукратной ионизации (I_1+I_2); энергию гидратации ионов M^{2+} ($E_{\text{гид}}$).



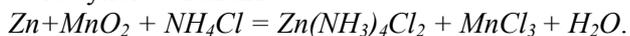
Почему такой способ расчета невозможен для составления таблиц стандартных электродных потенциалов?

24. Как рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции?
25. Рассчитать E° , K , ΔG° указанных ниже реакций. Что можно сказать о направлении самопроизвольного протекания процесса?

а) разрядка свинцового аккумулятора



б) работа сухого элемента



в) электролиз раствора поваренной соли



Почему рассчитанные значения отличаются от наблюдаемых в действительности?

26. Смесь газообразных D_2 и H_2 находится в равновесии с водой.

$$(D^+ + e = 1/2 D_2, E_{D^+/D_2}^\circ = -0.044V)$$

а) Каково соотношение концентраций H^+ и D^+ ?

б) Чему равно отношение концентраций $[D^+]/[H^+]$ если $p_{H_2} / p_{D_2} = 100$.

27. К избытку металлической ртути прилили 0.5M раствор Hg^{2+} . Вычислите равновесные концентрации Hg^{2+} и Hg_2^{2+} в полученном растворе.

28. Вычислите равновесные концентрации в системе, образованной смешением следующих компонентов: Ag^+ , Hg^{2+} , $Ag_{(мет)}$, $Hg_{(мет)}$, если первоначально $a(Ag^+)$, $a(Hg^{2+}) = 1$, а металлические ртуть и серебро взяты в избытке. Коэффициенты активности считать равными единице.

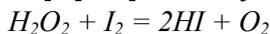
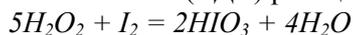
29. а) Каким окислителем: перманганатом калия, бихроматом калия или иодом можно окислить в стандартных условиях хлорид-ионы до свободного хлора?

б) Можно ли хлорид олова(II) окислить иодом?

Ответ подтвердите расчетами.

30. Имеется три железных пластины одинаковых размеров: 1) без защитного покрытия, 2) оцинкованная, 3) лужёная. Со второй и третьей пластины удалили часть защитного покрытия, после чего все три пластины опустили в раствор соляной кислоты. В каком случае растворение железа будет протекать быстрее, а в каком медленнее?

31. Рассчитайте E° (ЭДС) реакций



Какая из реакций более вероятна при $pH = 0$, если $E_{H_2O_2/H_2O}^\circ = 1.77V$, $E_{O_2/H_2O_2}^\circ = 0.682V$,

$$E_{IO_3^-/I_2}^\circ = 1.19V, E_{I_2/I^-}^\circ = 0.536V ?$$

32. Рассчитайте неизвестные значения E° из известных:

а) $E_{ClO_4^-/Cl_2}^\circ = ?$; если $E_{ClO_4^-/Cl^-}^\circ = 1.380V$, $E_{Cl_2/Cl^-}^\circ = 1.358V$

б) $E_{H_2SO_3/S}^\circ = ?$; если $E_{H_2SO_3/H_2S}^\circ = 0.347V$, $E_{S/H_2S}^\circ = 0.142V$

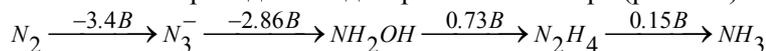
в) $E_{IO_3^-/I_2}^\circ = ?$; если $E_{IO_3^-/I^-}^\circ = 1.085V$, $E_{I_2/I^-}^\circ = 0.536V$

33. а) Можно ли в стандартных условиях окислить сульфат железа(II) в сульфат железа(III) с помощью сульфата церия(IV)? ($E_{Ce(SO_4)_3^{2-}/Ce}^\circ = -1.50V$, $E_{Ce^{3+}/Ce}^\circ = -2.48$, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0.77V$)

б) Можно ли медью восстановить хлорид железа(III) до хлорида железа(II)? Ответ подтвердите расчетами. ($E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34B$, $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77B$, $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = -0.04B$).

34. Что такое диаграмма Латимера? Как она строится? Как определить по этой диаграмме неизвестные электродные потенциалы?

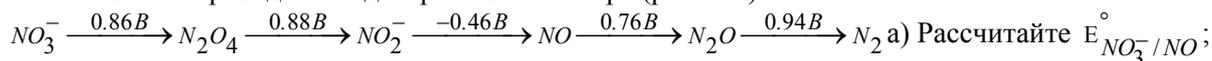
35. На основании приведённой диаграммы Латимера (pH = 14)



а) Рассчитайте $E^{\circ}_{N_3^-/NH_3}$;

б) Какие из азотсодержащих частиц термодинамически устойчивы к диспропорционированию?

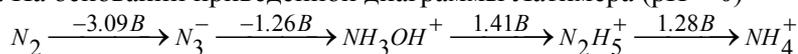
36. На основании приведённой диаграммы Латимера (pH = 14)



а) Рассчитайте $E^{\circ}_{NO_3^-/NO}$;

б) Укажите частицы, устойчивые к диспропорционированию в данных условиях.

37. На основании приведённой диаграммы Латимера (pH = 0)

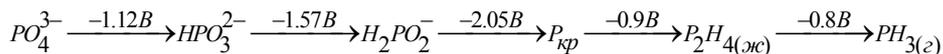


а) Рассчитайте $E^{\circ}_{N_2/NH_3OH^+}$;

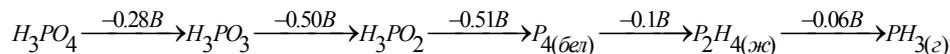
б) Какие из этих частиц термодинамически неустойчивы к диспропорционированию?

38. На основании приводимых диаграмм Латимера ответить на поставленные вопросы:

а) pH = 14



б) pH = 0



1) Рассчитайте: $E_{PO_4^{3-}/P_{кр}}$, $E_{H_2PO_2^-/PH_3}$ (pH = 14); $E_{H_3PO_4/P_2H_4}$ (pH = 0).

2) Какие частицы термодинамически неустойчивы к диспропорционированию в данных условиях?

3) Найти стандартную энергию Гиббса фазового перехода $P_{бел} \rightarrow P_{кр}$.

4) Определить константу диссоциации ортофосфорной кислоты по трём ступеням ($H_3PO_4 = 3H^+ + PO_4^{3-}$).

39. Что такое диаграмма окислительных состояний? Что такое вольтэквивалент? Как строится такая диаграмма? Как по этой диаграмме определить стандартный электродный потенциал? Как определить, какие степени окисления неустойчивы к диспропорционированию?

40. По данным задачи 36 постройте фрагмент диаграммы ВЭ-СО для азота при pH = 14. Определите наиболее термодинамически вероятные продукты диспропорционирования гидросиламина.

41. По данным задачи 37 постройте фрагмент диаграммы ВЭ-СО для азота при pH = 0. Определите, какие частицы термодинамически устойчивы к диспропорционированию в данных условиях.

42. Какие факторы влияют на величину электродного потенциала (уравнение Нернста)?

43. Зависит ли величина электродного потенциала от pH среды?

44. Рассчитайте потенциал медного электрода, погруженного в

а) 0.02 М раствор Cu^{2+} ;

б) 0.02 М раствор Cu^+ ;

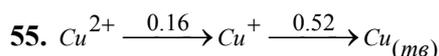
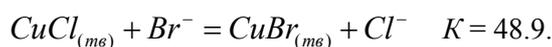
в) 0.03 М раствор KI, насыщенный CuI;

г) 0.001 М раствор NaOH, насыщенный $Cu(OH)_2$.

$E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34B$; $E^{\circ}_{Cu^+/Cu} = 0.52B$;

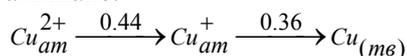
$ПР(CuI) = 1.10 \cdot 10^{-12}$; $ПР(Cu(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-20}$.

45. Рассчитайте потенциал *Pt*-электрода, погруженного в раствор, содержащий:
- 0.313 М $Tl_2(SO_4)_3$ и 0.209 М Tl_2SO_4 . $E_{Tl^{3+}/Tl^+}^\circ = 1.26 В$.
 - 0.0774 М UO_2^{2+} , 0.0507 М U^{4+} и $1.0 \cdot 10^{-4}$ М $HClO_4$, $E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^\circ = 0.612 В$.
 - 0.0540 М $Cr_2O_7^{2-}$, 0.149 М Cr^{3+} и 0.100 М $HClO_4$.
46. Выразите величину реального электродного потенциала указанных систем через концентрацию *Cl*.
- хлорсеребряного электрода: $Ag_{(мс)} + AgCl_{(мс)} + H_2O + KCl$
 - каломельного электрода: $Hg + Hg_2Cl_{2(мс)} + H_2O + KCl$
- ПР $_{AgCl} = 1.78 \cdot 10^{-10}$, $E_{Ag^+/Ag_{мс}} = 0.799 В$, ПР $_{Hg_2Cl_2} = 1.32 \cdot 10^{-18}$,
- $$E_{Hg_2^{2+}/Hg_{жс}} = 0.790 В$$
47. При очистке сульфатных растворов титана от примеси железа восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} железными опилками по реакции: $2Fe^{3+} + Fe_{(мс)} = 3Fe^{2+}$. При каком соотношении концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} начнется восстановление Ti^{4+} по реакции: $2TiOSO_4 + Fe + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2H_2O$.
48. Определите константу устойчивости комплекса $[AlF_6]^{3-}$, если: $Al(H_2O)_6^{3+} + 3e = Al_{мс} + 6H_2O$
- $$E_1^\circ = -1.66 В$$
- $$[AlF_6]^{3-} + 3e = Al_{мс} + 6F^- \quad E_2^\circ = -2.07 В$$
49. Вычислите $K_{уст.}$ иона $Cu(NH_3)_4^{2+}$:
- $$Cu_{(мс)} = Cu^{2+} + 2e \quad E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0.345 В$$
- $$Cu_{(мс)} + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e \quad E_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu}^\circ = -0.053 В$$
50. Рассчитайте $E_{VY^-/VY^{2-}}^\circ$: $VY^- + e = VY^{2-}$, $H_4Y =$ Этилендиаминтетрауксусная кислота.
- $$K_{уст.}(VY^{2-}) = 5.0 \cdot 10^{12}; \quad K_{уст.}(VY^-) = 7.9 \cdot 10^{25}; \quad E_{V^{3+}/V^{2+}}^\circ = -0.255 В$$
51. Для растворения *Cu*, *Ag*, *Au* можно использовать раствор *KCN*. В случае *Ag* и *Au* необходимо через раствор продувать воздух. В случае *Cu* – необязательно. В чем причина растворения этих металлов и наблюдаемого при этом различия. Ответ обоснуйте расчетами. ($K_{уст.}([M(CN)_2]^-) = 1 \cdot 10^{24}$ ($M = Cu$), $1 \cdot 10^{21}$ (Ag), $2 \cdot 10^{38}$ (Au), $E_{M^{n+}/M}^\circ = 0.52 В$ ($M = Cu$), 0.799 В (Ag), 1.692 В (Au), $E_{O_2/OH^-}^\circ = 0.401 В$).
52. Найти отношение констант устойчивости комплексных анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, если известны $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0.77 В$; $E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}^\circ = 0.36 В$;
53. ПР($Ni_2P_2O_7$) = $1.7 \cdot 10^{-13}$. Рассчитайте $E_{Ni_2P_2O_7/Ni}^\circ$:
- $$Ni_2P_2O_7 + 4e = 2Ni_{(мс)} + P_2O_7^{4-}, \text{ если } E_{Ni^{2+}/Ni_{(мс)}}^\circ = -0.250 В$$
54. Как определить ПР $_{CuBr}$, если известны следующие константы:
- $E_{Cu^+/Cu_{(мс)}}^\circ = 0.522 В$; $E_{CuBr_{(мс)}/Cu_{(мс)}}^\circ = 0.033 В$;
 - $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\circ = 0.16 В$; $E_{Cu^{2+}/CuBr_{(мс)}}^\circ = 0.65 В$;
 - $E_{CuCl_{(мс)}/Cu_{(мс)}}^\circ = 0.14 В$;

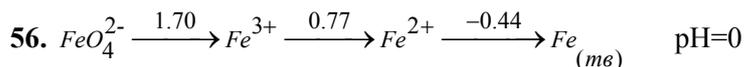


$$K_{уст}(Cu(NH_3)_2^+) = 5.5 \cdot 10^8; \quad K_{уст}(Cu(NH_3)_4^{2+}) = 1.07 \cdot 10^{12}.$$

Записать диаграмму Латимера для 1М растворов Cu^{2+} , Cu^+ в 8.5%-ном аммиачном растворе (принять все коэффициенты активности равными единице). Сопоставить полученную диаграмму с приведенной выше, а также с аналогичной диаграммой для растворов в жидком аммиаке:



Как изменяется относительная устойчивость Cu^{2+} и Cu^+ в этих трех растворах?



$$P_{Fe(OH)_3} = 3.72 \cdot 10^{-40}$$

$$P_{Fe(OH)_2} = 7.94 \cdot 10^{-16}$$

1) Записать диаграмму Латимера для pH=14.

2) $FeO_4^{2-} + Fe_{(мс)} \rightarrow ?$ при pH=0 и pH=14.

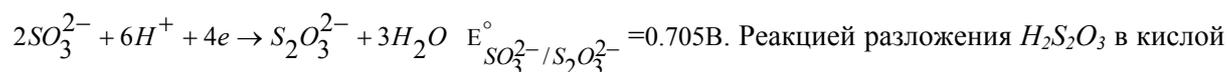
57. Постройте по данным задачи 58 диаграмму nE-n (n – степень окисления) для Fe-содержащих ионов в водном растворе. Построение проведите для pH=0 и pH=14 на одном графике. Сопоставьте устойчивость высшей степени окисления (FeO_4^{2-}) в зависимости от pH. С чем связаны наблюдаемые отличия?

58. На примере системы $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ ($E^\circ_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.507B$)

проанализируйте, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH раствора, для чего вычислите значения потенциала в растворах с pH, равным 1 и 6. Концентрации ионов принять равными 1М. По полученным данным построить зависимость $E = f(pH)$.

59. Постройте диаграмму преобладающих форм (E-pH) для равновесия $H_2SO_3/H_2S_2O_3$.

Для справки: $H_2S_2O_3$: $pK_a^1 = 0.6$, $pK_a^2 = 1.7$; H_2SO_3 : $pK_a^1 = 1.8$, $pK_a^2 = 7.2$. Для полуреакции:



Реакцией разложения $H_2S_2O_3$ в кислой среде пренебречь.

8. Список литературы.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2002. ч.1, разд. V, гл.6.
2. О.М. Полторак, Л.М. Ковба. «Физико-химические основы неорганической химии». М.: МГУ, 1994, гл. 7, § 7.9.
3. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. «Физическая химия». М.: МГУ, 1993. гл.5, разд. 2, § 1-3.
4. А. Джонсон. Термодинамические аспекты в курсе неорганической химии. М.: Мир. 1985. Гл.4. стр.110-116, стр.134.
5. Аноганикум. Под ред. Л. Кольдица. М. Мир. 1984. Т.1. стр.308-316, стр.407-420, стр.540-545.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., Химия, 1987.
7. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Делезе Ж.-К. Основы физической химии. М. Мир. 1972. стр.276-283.
8. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. М.:Мир. 1975г. Т.2. стр.90. гл.20., Т3.
9. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир,1982. Т. 2.
10. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Электрохимия. М: Высшая школа, 1987.
11. CRC Hand book of Chemistry and Physics. 82 издание. 2001-2002.

9. Ответы на вопросы и задачи.

Для задач №№5-8 указана сумма коэффициентов в левой части уравнения реакции; для задач №№9-11,14 – в правой части уравнения реакции.

5. а) 2, б) 1, в) 3, г) 7, д) 1, е) 3, ж) 11, з) 1, и) 3, к) 4.
6. а) 3, б) 8, в) 15, г) 14, д) 30, е) 15, ж) 3, з) 4, и) 7, к) 5, л) 6, м) 3.
7. а) 29, 56, б) 33, 79, в) 34, 29.
8. а) 2, б) 4, в) 9, г) 3.
9. 1) 7, 2) 16, 3) 5, 4) 5, 5) 5, 6) 7, 7) 31.
10. 1) 7, 2) 15, 3) 12.
11. 26, 17.
13. $n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{KO}_2) = 1:2$
14. а) 9, б) 5, в) 3.
21. 4) → 5) ←.
22. а) -278,209 кДж/моль, б) -307,449 кДж/моль, в) 198,307 кДж/моль.
25. а) 2,02 В, $1,75 \cdot 10^{68}$, -389,9 кДж/моль, б) 1,988 В, $3,08 \cdot 10^{66}$, -383,7 кДж/моль, в) -2,18, $2,2 \cdot 10^{-74}$, -420,7 кДж/моль.
26. а) 0,994, б) 9,94. 31. 0,58 В, -0,146 В.
32. а) 1,383 В, б) 0,4495 В, в) 1,195 В.
33. а) нет, б) да.
35. а) -1,815 В, б) N_2H_4 .
36. а) 0,427 В, б) NO_2^- .
37. а) -1,87 В, б) N_3^- .
38. 1) -1,486 В, -1,163 В, -0,323 В, 2) P_2H_4 , Р, 3) -154,4 кДж/моль, 4) 10^{-22} .
44. а) 0,290 В, б) 0,420 В, в) -0,096 В, г) -0,073 В.
45. а) 1,265 В, б) -0,145 В, в) 1,199 В.
46. а) $E = 0.224 - 0.059 \lg c(\text{Cl}^-)$, б) $E = 0.2626 - 0.059 \lg c(\text{Cl}^-)$.
48. $6,4 \cdot 10^{20}$. 49. $3,7 \cdot 10^{12}$. 50. -1,035 В. 52. $1,16 \cdot 10^{-7}$. 53. -0,439 В.
54. а) $5,2 \cdot 10^{-9}$, б) $5,1 \cdot 10^{-9}$, в) $7,03 \cdot 10^{-9}$. 55. увеличивается
56. 2) Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$.