

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Авторы-составители

Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В.

учебно-методическое пособие  
для студентов высших учебных заведений

Саратов  
2015

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В.

**Количественные характеристики окислительно-восстановительных процессов:** Учебно-методическое пособие. – Саратов: [Электронный ресурс] 2015. – 64 с.

Настоящее пособие составлено преподавателями кафедры общей и неорганической химии в соответствии с программой лекционного курса «Неорганическая химия», читаемого студентам I курса Института химии СГУ.

Пособие содержит теоретический материал, необходимый для изучения темы «Окислительно-восстановительные процессы» и примеры расчета количественных характеристик окислительно-восстановительных реакций. Изложенный в данном пособии материал полезен при выполнении лабораторных работ, проводимых при изучении химии элементов.

Рекомендуют

Кафедра общей и неорганической химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент

Доцент кафедры общей и неорганической химии к.х.н. Бурмистрова Н.А.

## ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе и часто используются в практике.

В качестве примеров окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природных биологических системах, необходимо отметить реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека, ферментативного окисления углеводов, жиров, аминокислот. Приблизительно 90 % всей потребности человека в энергии покрывается за счет энергии, которая вырабатывается при окислении углеводов и жиров.

Процессы горения топлива, которые протекают в котлах тепловых электростанций и двигателях внутреннего сгорания, реактивных двигателях, являются примерами технически наиболее важных окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные процессы наносят большой ущерб природе и человеку: коррозия металлов, лесные пожары, образование оксидов азота при сжигании топлива, образование диоксинов и т.д.

Окислительно-восстановительные реакции используют при получении металлов, многих органических и неорганических соединений, при анализе и очистке различных веществ, природных и сточных вод, газовых выбросов различных предприятий и т.д.

Рассматриваемый материал представлен в трех главах.

**В главе 1** приведены понятия степени окисления, окислителя и восстановителя, процессов окисления и восстановления, алгоритм составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, примеры решения задач. Если студент в достаточной мере владеет этими знаниями, ему рекомендуется проверить их, решив предлагаемые задачи. Если решение задач не вызывает затруднений, можно приступить к изучению главы 2. В противном случае необходимо проработать материал, изложенный в главе 1, после чего вернуться к решению данных задач.

**В главе 2** рассмотрены окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительного процесса, зависимость равновесного окислительно-восстановительного потенциала от рН раствора. Приведены расчет констант равновесия окислительно-восстановительных процессов и оценка процессов комплексообразования с использованием окислительно-восстановительных потенциалов. Рассмотрены процессы электролиза расплавов и растворов электролитов.

**Глава 3** предназначена для углубления знаний по изучаемой теме. Вводятся понятия эквивалента окислителя и восстановителя, молярной массы эквивалента и примеры их применения для решения задач. Рассмотрено использование диаграмм Латимера и Фроста для характеристики окислительно-восстановительных процессов и определения областей устойчивости соединений элементов в различных степенях окисления.

**ГЛАВА 1. Основные понятия и определения.  
Составление уравнений  
окислительно-восстановительных реакций**

Студенту, в достаточной мере владеющему знаниями по данной теме, рекомендуется проверить их, решив следующие задачи:

1. Определите степень окисления серы в следующих соединениях:

- а)  $\text{SO}_2$                       в)  $\text{K}_2\text{SO}_3$                       д)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
б)  $\text{H}_2\text{S}$                       г)  $\text{CS}_2$                       е)  $\text{Al}_2\text{S}_3$

2. Определите степень окисления хрома в следующих соединениях:

- а)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$                       в)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$                       д)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$   
б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                       г)  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$                       е)  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

3. Какие из перечисленных ниже веществ обладают окислительно-восстановительной двойственностью?

- а)  $\text{NaNO}_2$                       б)  $\text{H}_2$                       в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       г)  $\text{I}_2$

4. Как изменяется степень окисления атомов при восстановлении?

- а) понижается      б) повышается                      в) не изменяется  
г) может как повышаться, так и понижаться

5. Укажите вещества и ионы, которые могут проявлять а) только окислительные;

б) только восстановительные; в) окислительно-восстановительные свойства:

- а)  $(\text{MnO}_4)^-$                       ж)  $\text{H}^+$                       н)  $\text{Fe}^{2+}$   
б)  $\text{H}_2$                       з)  $\text{S}^{2-}$                       о)  $\text{C}$   
в)  $(\text{NO}_3)^-$                       и)  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$                       п)  $\text{H}_2\text{SO}_3$   
г)  $\text{H}_2\text{O}_2$                       к)  $\text{Ca}$                       р)  $\text{HNO}_3$   
д)  $\text{KNO}_3$                       л)  $\text{NH}_3$                       с)  $\text{CO}$   
е)  $(\text{CrO}_4)^{2-}$                       м)  $\text{I}$                       т)  $\text{P}$

6. Отметьте процессы окисления:

- а)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$   
б)  $\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$   
в)  $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$   
г)  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

7. В каких из приведенных схем реакций пероксид водорода проявляет восстановительные свойства?

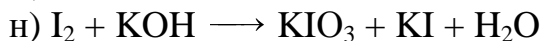
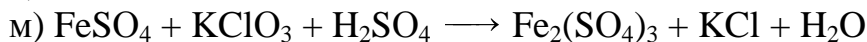
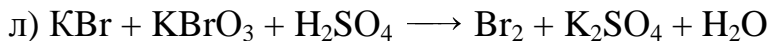
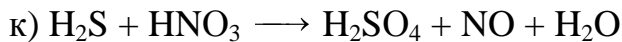
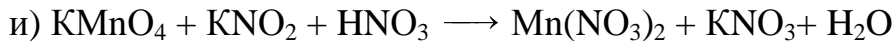
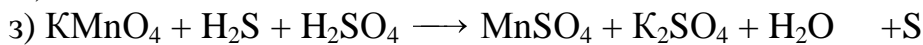
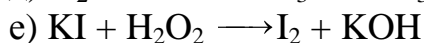
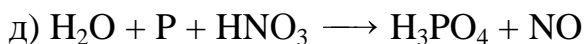
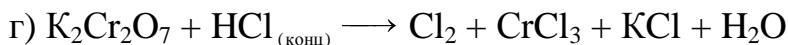
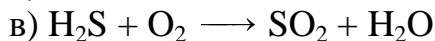
- а)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   
б)  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$   
в)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$   
г)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

8. Какие из реакций, схемы которых приведены ниже являются окислительно-восстановительными?

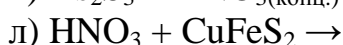
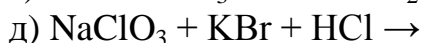
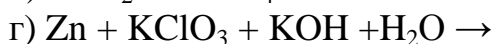
- а)  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{HClO}$   
б)  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$   
в)  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
г)  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{HClO}$

9. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в следующих схемах уравнений реакций:

- а)  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$



10. Допишите схемы химических реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



10. Установите, можно ли приготовить водный раствор, содержащий одновременно следующие вещества:

а) перманганат калия и сульфат марганца (II)

б) хромат калия и бромид калия

в) пероксид водорода и иодид калия

г) иодид калия и гипохлорит натрия

д) серную кислоту и хлороводород

е) иодид калия и перманганат калия

Напишите уравнения возможных реакций.

Если решение данных задач вызвало затруднение, то студенту предлагается поработать нижеизложенный теоретический материал.

## Как рассчитать степень окисления атома элемента в молекуле и ионе?

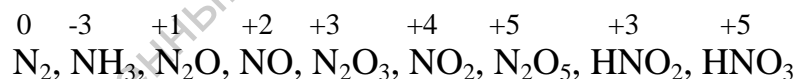
**Степень окисления атома элемента** – условная величина, которая рассчитывается из предположения, что связь в молекуле чисто ионная, молекула электронейтральна, а каждый атом имеет целочисленный положительный или отрицательный заряд.

Понятие «степень окисления» не имеет химического смысла и является формальным, однако им удобно пользоваться при составлении формул соединений, рассмотрении окислительно-восстановительных свойств веществ, при написании уравнений окислительно-восстановительных реакций.

В молекулах сложных веществ некоторые атомы элементов имеют постоянную степень окисления:

- степень окисления атома (молекулы) в простом веществе равна нулю (0);
- алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле сложного соединения равна нулю (0);
- щелочные металлы в сложных соединениях имеют степень окисления +1, щелочно-земельные металлы +2, алюминий +3, цинк +2;
- степень окисления фтора в соединениях равна -1;
- кислород в соединениях проявляет степень окисления равную -2 (исключение: пероксиды ( $\text{Na}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$ ), надпероксиды ( $\text{K}_2\overset{-0.5}{\text{O}}_4$ , фторид кислорода  $\overset{+2}{\text{O}}\text{F}_2$ );
- водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а с металлами -1 ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{NaH}$ ) (исключение: силан  $\overset{+4}{\text{Si}}\overset{-1}{\text{H}}_4$ ).

Для большинства атомов элементов характерны переменные степени окисления, различающиеся как знаком, так и значением в зависимости от состава молекулы:



Для отличия обозначения степени окисления от заряда иона в первом случае знак ставится перед цифрой ( $\text{Cu}^{+2}$ ), во втором после цифры ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Высшая степень окисления элемента равна номеру группы, в которой находится элемент. Исключение составляют элементы VIII группы (Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt), благородные газы, кислород и фтор, для которых высшая степень окисления меньше номера группы, а также Cu, Ag, Au для которых максимальная степень окисления выше номера группы. Минимальная степень окисления металлов равна нулю, неметаллов: (N-8), где N – номер группы, в которой находится элемент. Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в периодической системе, что обусловлено электронным строением атомов. Общая закономерность: в периодах высшая степень окисления увеличивается; в главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно становятся более устойчивыми низшие степени окисления; в побочных подгруппах, наоборот, устойчивы более высокие степени окисления.

Определение степени окисления атома элемента в какой-либо молекуле сводится к простой арифметической операции, т.к. сумма всех степеней окисления атомов всех

элементов, входящих в состав молекулы, равна нулю. Алгоритм вычисления неизвестной степени окисления атома элемента в молекуле сводится к следующему:

- обозначить известные степени окисления элементов;
- устно (письменно) составить уравнение суммы степеней окисления всех элементов, входящих в состав молекулы, учитывая число атомов каждого элемента;
- определить неизвестную степень окисления, решив уравнение.

**Пример. Определите степень окисления марганца в соединении  $\text{KMnO}_4$ .**

Решение:  $\overset{+1}{\text{K}} \overset{-2}{\text{Mn}} \text{O}_4 \quad +1 + x + 4(-2) = 0 \quad x = +8 - 1 = +7$

**Пример. Определите степень окисления атома хрома в соединении  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .**

Решение:  $\overset{+1}{\text{K}_2} \overset{-2}{\text{Cr}_2} \text{O}_7 \quad 2(+1) + 2x + 7(-2) = 0 \quad x = 12/2 = +6$

Степень окисления элемента в ионе определяется с учетом заряда иона.

**Пример. Определите степень окисления азота в ионе  $\text{NO}_3^-$**

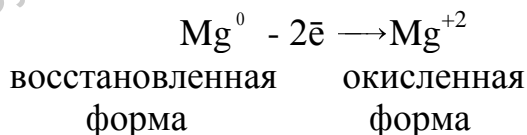
Решение:  $(\overset{-2}{\text{N}} \text{O}_3)^- \quad x + 3(-2) = -1 \quad x = -1 + 6 = +5$

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** – реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

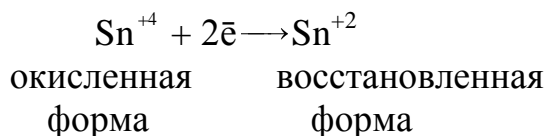
**Как по степени окисления атома элемента предсказать окислительно-восстановительные свойства вещества?**

Окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов: *окисления и восстановления*. Эти два процесса протекают одновременно: одни атомы, молекулы или ионы окисляются, другие восстанавливаются.

**Окисление** – процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, при этом степень окисления элемента повышается:

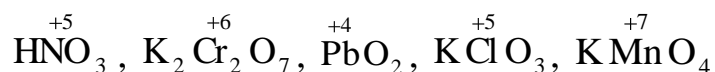


**Восстановление** – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, при этом степень окисления элемента понижается:

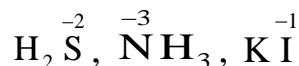


Приведенные отдельно для окислителя и восстановителя уравнения называются **полуреакции**. Окисленная (Ox) и восстановленная (Red) формы, участвующие в полуреакции, составляют редокс-пару (от английских слов *oxydation* – окисление и *reduction* – восстановление).

**Окислителями** являются атомы, молекулы или ионы, которые принимают электроны – *восстанавливаются*. Соединения, в состав которых входят элементы в максимальной степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей:



**Восстановителями** являются атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны – *окисляются*. Соединения, содержащие элементы в минимальных степенях окисления выступают только в качестве восстановителей, например:



Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны проявлять окислительно-восстановительную двойственность  $\overset{+4}{\text{Na}_2}\text{SO}_3$ ,  $\overset{-1}{\text{H}_2}\text{O}_2$ ,  $\overset{+3}{\text{K}}\text{NO}_2$ ,  $\overset{+3}{\text{Cr}}\text{Cl}_3$ , т.е. могут быть и окислителями, и восстановителями в зависимости от партнера. Окислительно-восстановительная двойственность – явление довольно распространенное, однако практически, элементы в промежуточных степенях окисления чаще всего обладают достаточно сильными свойствами только в одном направлении. Так,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{I}_2$  являются в основном окислителями, а восстановительные свойства проявляют в единичных случаях. Сульфит-ионы ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) и соединения олова (II) ( $\text{Sn}^{2+}$ ) используют в основном в качестве восстановителей. К соединениям, окислительные и восстановительные свойства которых проявляются практически в равной мере, относятся азотистая кислота ( $\text{HNO}_2$ ) и ее соли, пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Так, азотистая кислота и нитриты в кислой среде окисляются до азотной кислоты или нитрата, а, действуя в качестве окислителей, они восстанавливаются до NO. Пероксид водорода проявляет сильные окислительные свойства в кислой среде (восстанавливается до воды), а окисляется с образованием кислорода.

Электронные уравнения отражают процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. В электронном уравнении на основании изменения степени окисления элемента необходимо указать количество участвующих в процессе электронов и направление их перехода. При этом необходимо учитывать:

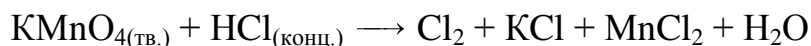
- отдача электронов приводит к повышению степени окисления элемента;
- присоединение электронов приводит к понижению степени окисления элемента.

**Как составить уравнение окислительно-восстановительной реакции?**

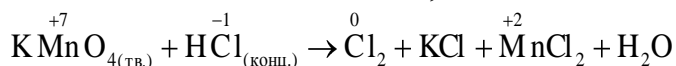
Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции широко используют **метод электронного баланса**, основное правило которого: **число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.** В качестве примера рассмотрим алгоритм составления окислительно-восстановительных реакций с известными исходными веществами и продуктами реакции:



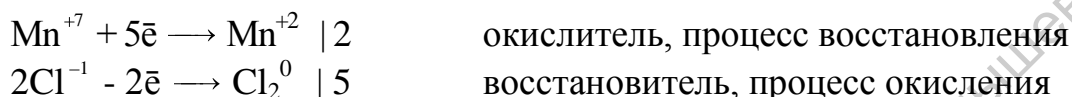
1. Составим схему реакции – запишем формулы исходных веществ и продуктов реакции:



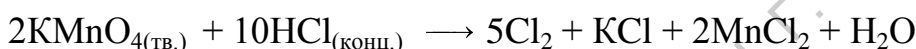
2. Определим степени окисления элементов, изменившиеся в процессе реакции:



3. Составим электронные уравнения, отражающие процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. На основании правила электронного баланса вводим дополнительные множители для восстановителя и окислителя. Эти множители подбираются по правилу нахождения *наименьшего общего кратного* (НОК):



4. Расставим найденные коэффициенты в левой и правой части уравнения реакции перед соответствующими веществами (восстановителем и окислителем):

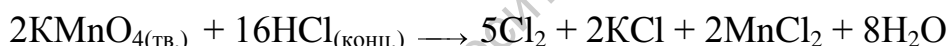


5. Уравняем по металлу, не изменившему степень окисления.

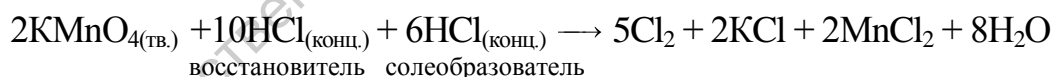
6. Уравняем по неметаллу кислотного остатка.

7. Уравняем по водороду.

8. Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения и запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции с учетом коэффициентов:



Необходимо отметить, что восстановитель (HCl) является средой, в которой протекает реакция. В соответствии с уравнением электронного баланса число формульных единиц восстановителя, принимающих участие в ОВР равно 10, а 6 формульных единиц HCl принимает участие в процессе солеобразования. Поэтому данную реакцию для наглядности можно записать следующим образом:

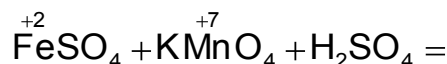


А можно ли использовать данный алгоритм, если продукты реакции неизвестны? Конечно, поскольку, зная степени окисления атомов элементов в исходных веществах, можно оценить их окислительно-восстановительные свойства.

**Пример. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата железа (II) с перманганатом калия в кислой среде и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.**

Решение.

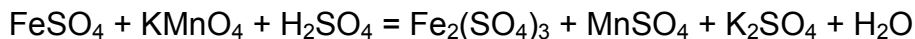
1) Запишем формулы исходных реагентов:



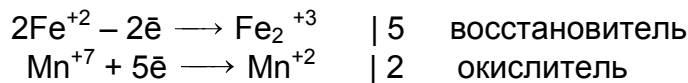
2) Железо в степени окисления +2 проявляет только восстановительные свойства, следовательно, продукт реакции –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с учетом того, что среда обусловлена присутствием серной кислоты.

3) Марганец в степени окисления +7 проявляет свойства окислителя, продукт реакции –  $\text{MnSO}_4$ , так как среда раствора обусловлена присутствием серной кислоты.

4) Запишем полную схему уравнения реакции:



5) Составим уравнение электронного баланса; поскольку продуктом реакции является вещество  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащее 2 атома железа, необходимо коэффициенты в уравнении электронного баланса удвоить:



6) С учетом уравнения электронного баланса, необходимо расставить коэффициенты в уравнение реакции:



7) Общее число сульфат-ионов в правой части уравнения составляет  $5 \cdot 3 + 2 + 1 = 18$ , в левой части уравнения, с учетом коэффициента перед восстановителем (10), тогда необходимо перед формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ввести коэффициент 8:



8) Сравнивая число атомов водорода в левой и правой частях уравнения, введем коэффициент 8 перед формулой воды:

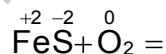


9) Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

**Пример. Напишите уравнение реакции обжига сульфида железа (II) и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.**

Решение.

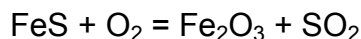
1) Запишем формулы исходных реагентов:



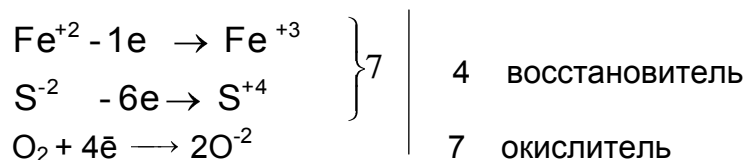
2) Железо в степени окисления +2 проявляет только восстановительные свойства, следовательно, продукт реакции –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

3) Сера в степени окисления -2 проявляет свойства восстановителя, продукт реакции –  $\text{SO}_2$ , а кислород в свободном виде – свойства окислителя.

4) Запишем полную схему уравнения реакции:



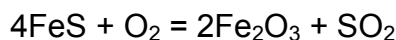
5) Составим уравнение электронного баланса:



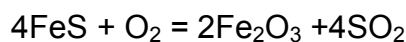
В реакции принимают участия 2 восстановителя, поэтому общее число отданных электронов равно 7.

6) С учетом схемы электронного баланса, необходимо расставить коэффициенты в уравнение реакции.

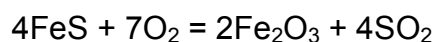
Однако, продуктом реакции является вещество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащее 2 атома железа, поэтому коэффициент перед  $\text{FeS}$  равен 4, а перед  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2:



Число атомов серы в исходном веществе и продукте реакции должно быть одинаково, поэтому в правой части уравнения коэффициент 4 введем перед формулой  $\text{SO}_2$ :



7) В соответствии с уравнением электронного баланса коэффициент перед окислителем равен 7:



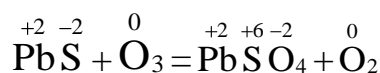
8) Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

Зачастую уравнения окислительно-восстановительных реакций пытаются записать без использования описанных выше правил. Например, учитывая число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения вводим коэффициент 2 в левой части уравнения:



Расставим коэффициенты методом электронного баланса:

1) Запишем схему данной реакции:



2) Составим уравнение электронного баланса:



3) В соответствии с уравнением электронного баланса коэффициент перед окислителем равен 4:



4) Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

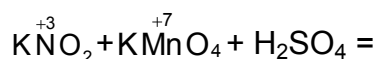
5) Сравним запись уравнений реакций, составленных с применением метода электронного баланса (2) и без учета этого правила (1). Уравнение (1) составлено **неверно!**

**Пример. Составьте уравнения реакций, подтверждающих окислительно-восстановительную двойственность нитрита калия в кислой среде.**

Решение.

а)  $\text{KNO}_2$  – восстановитель:

1) Запишем формулы исходных реагентов:



2) Марганец в степени окисления +7 проявляет сильные окислительные свойства, в сернокислой среде восстанавливается до  $\text{MnSO}_4$ .

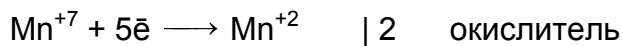
3) Азот в степени окисления +3 с учетом природы перманганата калия проявляет свойства восстановителя, продукт реакции –  $\text{KNO}_3$ .

4) Запишем полную схему уравнения реакции:



5) Составим уравнение электронного баланса:





6) С учетом уравнения электронного баланса, расставим коэффициенты в уравнение реакции:



7) Число атомов калия в правой и левой частях уравнения равно 7.

8) Сравним число сульфат-ионов в левой и правой частях уравнения и введем коэффициент 3 перед формулой серной кислоты:



9) Учитывая число атомов водорода в левой части уравнения, введем коэффициент 3 перед формулой воды:



10) Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

б)  $\text{KNO}_2$  – окислитель:

1) Запишем формулы исходных реагентов:



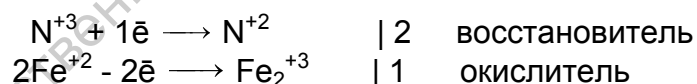
2) Железо в степени окисления +2 проявляет только восстановительные свойства; продукт реакции –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с учетом того, что среда раствора обусловлена присутствием серной кислоты.

3) Азот в степени окисления +3 является окислителем, в кислой среде восстанавливается до NO.

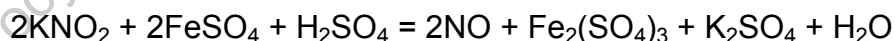
4) Запишем полную схему уравнения реакции:



5) Составим уравнение электронного баланса с учетом того, что продуктом реакции является вещество  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащее 2 атома железа:



6) С учетом уравнения электронного баланса, расставим коэффициенты в уравнение реакции:

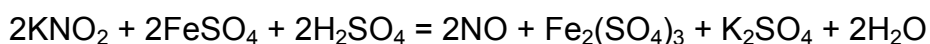


7) Сравним число атомов калия в правой и левой частях уравнения.

8) Сравним число сульфат-ионов в левой и правой частях уравнения и введем коэффициент 2 перед формулой серной кислоты:



9) Учитывая число атомов водорода в левой части уравнения, введем коэффициент 2 перед формулой воды:

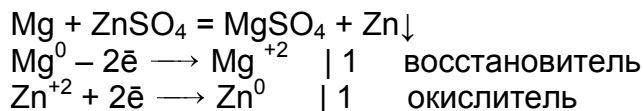


10) Проверим число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

## Как использовать полученные знания для решения задач?

**Пример. 40 г магния поместили в раствор сульфата цинка массой 596 г. Через некоторое время пластинку магния отделили от раствора, высушили и взвесили. Масса пластинки оказалась равной 56 г. Определите массовую долю сульфата магния (%) в растворе, оставшегося после реакции.**

Решение. Запишем уравнение реакции:



Масса пластинки в результате реакции изменилась на 16 г (56 г – 40 г). Изменение массы обусловлено растворением магния и выделением цинка:

$$\Delta m = m(\text{Zn}) - m(\text{Mg}) = 16 \text{ г}$$

Пусть в результате реакции образовалось  $x$  моль  $\text{Zn}$ , тогда, в соответствии с уравнением реакции, растворилось  $x$  моль  $\text{Mg}$  и образовалось  $x$  моль  $\text{MgSO}_4$ :

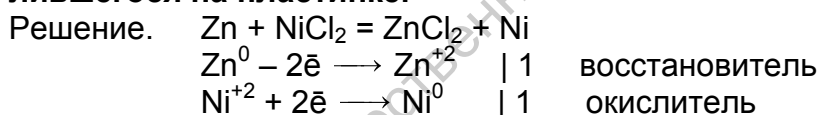
$$\begin{aligned} m(\text{Zn}) &= \nu \cdot M = 65x; & m(\text{Mg}) &= \nu \cdot M = 24x \\ 16 &= 65x - 24x & \rightarrow & x = 0,39 \text{ моль} \\ m(\text{MgSO}_4) &= \nu \cdot M = 0,39 \cdot 120 = 47,6 \text{ г} \end{aligned}$$

Масса раствора после реакции равна:

$$m = 596 - \Delta m = 596 - 16 = 580 \text{ г}$$

$$\text{Отсюда } \omega(\text{MgSO}_4) = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{47,6}{580} \cdot 100 = 8,2\%$$

**Пример. В раствор хлорида никеля (II) опустили цинковую пластинку. Через некоторое время масса пластинки уменьшилась на 3,0 г. Определите массу никеля, выделившегося на пластинке.**



На пластинке осаждается никель – более легкий металл, чем цинк, поэтому происходит уменьшение массы пластинки ( $\Delta m = 3$  г).

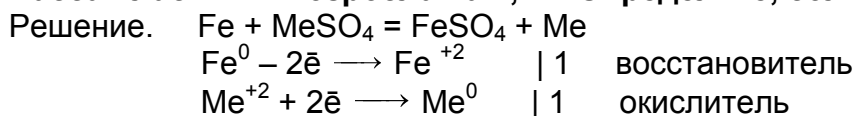
Пусть в реакции принимает участие  $x$  моль цинка, тогда уменьшение массы пластинки связано с растворением цинка ( $m(\text{Zn}) = \nu \cdot M = 65x$ ) и выделением никеля ( $m(\text{Ni}) = \nu \cdot M = 59x$ ):

$$-3 = 59x - 65x \rightarrow x = 0,5 \text{ моль}$$

Масса никеля, выделившегося на пластинке:

$$m(\text{Ni}) = 59x = 0,5 \cdot 59 = 29,5 \text{ г}$$

**Пример. В водный раствор соли  $\text{MeSO}_4$  массой 500 г поместили железную пластинку. Через некоторое время массовая доля  $\text{FeSO}_4$  в растворе стала равной 16,87 %, а масса пластинки возросла на 4,4 г. Определите, соль какого металла использована.**



В соответствии с уравнением реакции:

$$\nu(\text{Fe}) = \nu(\text{FeSO}_4) = \nu(\text{Me}) = x \text{ моль}$$

Масса раствора уменьшилась на  $\Delta m_{\text{пл.}}$ , т.е. на 4,4 г, отсюда масса раствора после реакции равна  $500 - 4,4 = 495,6$  г. Масса  $\text{FeSO}_4$  в этом растворе:

$$m(\text{FeSO}_4) = w \cdot m(\text{р-ра}) = 0,1687 \cdot 495,6 = 83,6 \text{ г, откуда } \nu(\text{FeSO}_4) = m/M = 83,6/152 = 0,55 \text{ моль.}$$

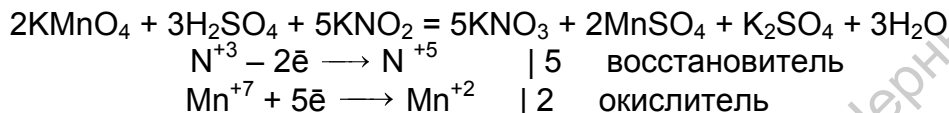
Изменение массы пластинки связано с растворением Fe и выделением Me:

$$\begin{aligned} \Delta m &= m(\text{Me}) - m(\text{Fe}) = \nu(\text{Me}) \cdot M(\text{Me}) - \nu(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) \\ 4,4 &= 0,55 \cdot M(\text{Me}) - 0,55 \cdot 56 \rightarrow M(\text{Me}) = 64 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Используя таблицу Д.И. Менделеева находим, что используемая соль –  $\text{CuSO}_4$ .

**Пример. Сколько миллилитров 0,05 М раствора перманганата калия потребуется для окисления в сернокислом растворе 25 мл 0,1 М раствора нитрита калия?**

Решение.



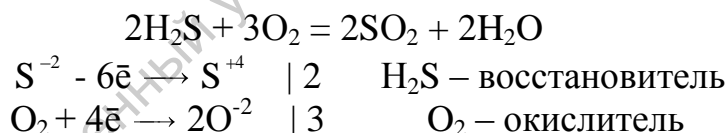
$$C = \frac{\nu}{V_{\text{р-ра}}} \rightarrow \nu(\text{KNO}_2) = C \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,025 \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль. В соответствии с уравнением}$$

$$\text{реакции: } \nu(\text{KMnO}_4) = \frac{2 \cdot 2,25 \cdot 10^{-3}}{5} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль, } V_{\text{р-ра}}(\text{KMnO}_4) = \frac{\nu}{C} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,02 \text{ л} = 20 \text{ мл.}$$

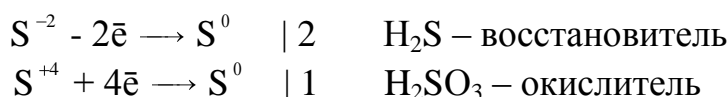
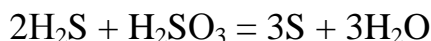
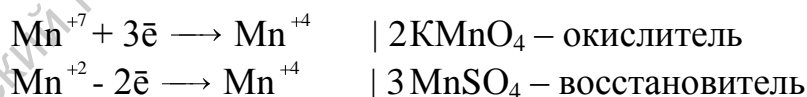
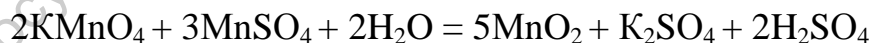
**Какие типы окислительно-восстановительных реакций Вам известны?**

Различают *два типа окислительно-восстановительных реакций*.

**Межмолекулярные** – окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах:

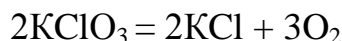


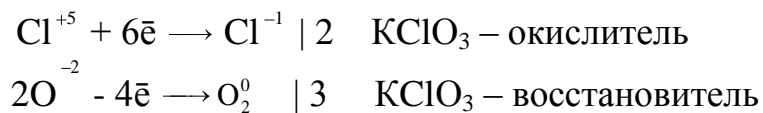
Здесь можно особо выделить реакции **компропорционирования (синпропорционирования, конмутации)**, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, но входящие в состав разных соединений:



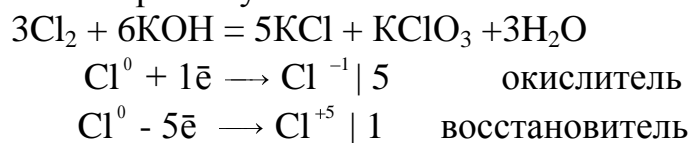
Ранее такие реакции называли реакциями **усреднения**.

**Внутримолекулярные:** окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы:





Здесь можно особо выделить реакции **диспропорционирования (дисмутации)**, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящегося в одинаковой промежуточной степени окисления:



**Если Вы усвоили данный материал, то теперь Вам будет легко решить задачи, ранее вызвавшие затруднения!**

## ГЛАВА 2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Константа равновесия окислительно-восстановительного процесса

### Что такое стандартный окислительно-восстановительный потенциал?

Чтобы разобраться в сущности окислительно-восстановительных взаимодействий, необходимо рассмотреть процесс возникновения электродного потенциала при погружении металла в раствор собственных ионов.

При погружении металла в раствор электролита происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя на поверхности металла электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:



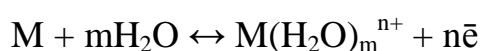
Это приводит к нарушению первоначальной электронейтральности металла и раствора: металл становится заряженным отрицательно, а в растворе накапливаются положительно заряженные частицы. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл-раствор возникает *двойной электрический слой* (рис. 1). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется **электродным потенциалом** или **потенциалом электрода**. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд слоя раствора-электролита, прилегающего к металлу, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция – восстановление ионов металла до атомов:



	-	+		
	-	+	+	
	-	+	+	+
	-	+	+	
металл	-	+	+	+ раствор
	-	+	+	
	-	+	+	+
	-	+	+	
	-	+	+	

Рис. 1. Двойной электрический слой на границе раздела металл - раствор

С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной реакции растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, устанавливается равновесие:





Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают и она записывается в виде:



Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом**.

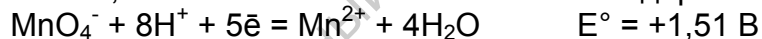
Величина окислительно-восстановительного потенциала  $E$  количественно характеризует силу окислителя и восстановителя. Их стандартные величины, измеренные при  $25^\circ\text{C}$  в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов, равными 1, приводятся как справочные данные (Приложение 1). Абсолютные значения  $E^\circ$  практически определить невозможно, поэтому пользуются относительными величинами (относительно стандартного, нормального водородного электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю).

Потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к водородному электроду, называется **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом ( $E^\circ$ )**.

Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала, тем сильнее данное вещество как окислитель. И наоборот, чем ниже – тем сильнее как восстановитель. Самый активный окислитель фтор,  $E^\circ_{F_2/2F^-} = +2,87$  В, самый активный восстановитель Li,  $E^\circ_{Li^+/Li} = -3,03$  В. При этом величина  $E^\circ$  записывается только для процесса восстановления (например,  $Li^+ + 1\bar{e} = Li$ ).

**Пример. Определите, какая из перечисленных ниже частиц является наиболее сильным окислителем:  $MnO_4^-$  (кислая среда),  $J_2$ ,  $Zn^{2+}$ .**

Решение. Наиболее сильным окислителем должна быть та частица, которая легче всего восстанавливается, т.е. имеет большее значение стандартного потенциала:



Поскольку процесс восстановления перманганат-иона характеризуется наибольшей величиной стандартного потенциала, то из предложенных трех частиц наиболее сильным окислителем является  $MnO_4^-$ .

**Такой подход к выбору окислителя или восстановителя Вы будете использовать при изучении химии элементов!**

**Как определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции?**

Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя, можно определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса.

Разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя ( $\Delta E^\circ$ ) называют **стандартной электродвижущей силой реакции (ЭДС)**. Зная величину ЭДС можно прогнозировать направление протекания ОВР. Если  $E^\circ_{ок.} - E^\circ_{восст.} > 0,1$  В, то реакция осуществима, а если  $E^\circ_{ок.} - E^\circ_{восст.} < 0,1$  В, то предполагаемая реакция не пойдет; прин-

ципиально возможной будет обратная реакция, для которой ЭДС будет иметь то же самое абсолютное значение, но с обратным знаком.

В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительный процесс:



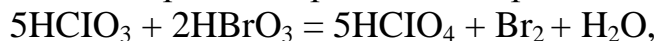
$$E^\circ_{\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-} = +1,19 \text{ В}$$

$$E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2} = +1,52 \text{ В}$$

Для данной реакции

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок.}} - E^\circ_{\text{восст.}} = 1,19 - 1,52 = -0,33 \text{ В} < 0,$$

следовательно, самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении:

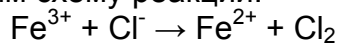


поскольку в этом случае

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок.}} - E^\circ_{\text{восст.}} = 1,52 - 1,19 = +0,33 \text{ В} > 0$$

**Пример. Можно ли с помощью  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  окислить  $\text{HCl}$  до  $\text{Cl}_2$ ?**

Решение. Составим схему реакции:



окисли-      восстано-  
тель          витель

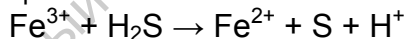
В таблице окислительно-восстановительных потенциалов находим:  $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}$ ,  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$ . Потенциал окислителя (+0,77 В) меньше потенциала восстановителя (+1,36 В).

$\Delta E^\circ = +0,77 - (+1,36) = -0,59 \text{ В}$ . Следовательно, с помощью  $\text{Fe}^{3+}$  окислить  $\text{Cl}^-$  нельзя.

**Такой подход к определению направления протекания окислительно – восстановительного процесса вы будете использовать при изучении химии элементов!**

**Пример. Можно ли с помощью  $\text{FeCl}_3$  окислить  $\text{H}_2\text{S}$  до элементарной серы?**

Решение. Составим схему реакции:

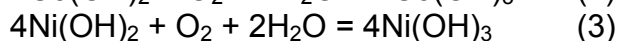
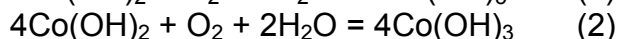
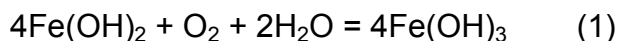


окисли-      восста-  
тель          новитель

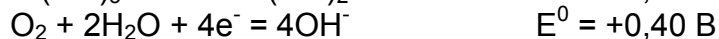
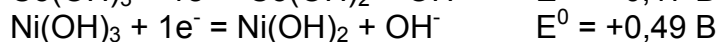
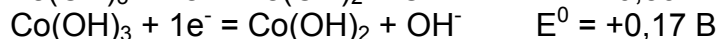
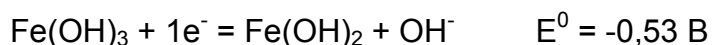
Находим значения окислительно-восстановительных потенциалов:  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$ ,  $E^\circ_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = +0,14 \text{ В}$ . Потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, следовательно,  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется хлоридом железа (III).

**Пример. Сравните поведение гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) при стоянии на воздухе, используя значения соответствующих стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.**

Решение. Запишем уравнение реакции в общем виде:



Сравним соответствующие уравнения полуреакций:



Рассчитаем ЭДС для каждой реакции:

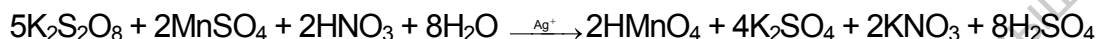
$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ}_1 &= +0,40 - (-0,53) = +0,93 \text{ В} \\ \Delta E^{\circ}_2 &= +0,40 - (+0,17) = +0,23 \text{ В} \\ \Delta E^{\circ}_3 &= +0,40 - (+0,49) = -0,09 \text{ В}\end{aligned}$$

Следовательно, на воздухе гидроксид железа (II) моментально окисляется ( $\Delta E^{\circ}_1 \gg 0$ ); окисление гидроксида кобальта (II) происходит с меньшей скоростью ( $\Delta E^{\circ}_2 < \Delta E^{\circ}_1$ ); а гидроксид никеля (II) устойчив к действию кислорода воздуха ( $\Delta E^{\circ}_3 < 0$ ).

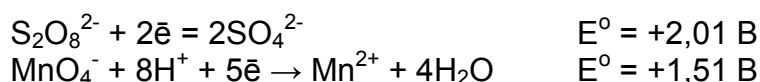
**Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы по теме «Железо. Кобальт. Никель».**

**Пример. Напишите уравнение реакции пероксидисульфата калия с сульфатом марганца (II) в азотнокислой среде в присутствии катализатора  $\text{Ag}^+$ . Какие окислители можно использовать для проведения аналогичной реакции?**

Решение. Запишем уравнение реакции:



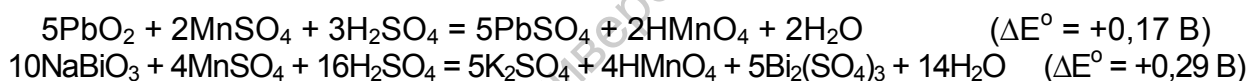
Воспользуемся табличными значениями стандартных потенциалов:



$\Delta E^{\circ} = +2,01 - (+1,51) = +0,50 \text{ В} > 0$ , следовательно, данная реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно.

Для проведения аналогичных реакций можно использовать окислители, значения  $E^{\circ}$  которых сопоставимы с величиной  $E^{\circ}$  пероксидисульфата. В таблице окислительно-восстановительных потенциалов находим:  $E^{\circ}_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1,68 \text{ В}$ ,  $E^{\circ}_{\text{Bi}^{+5}/\text{Bi}^{+3}} = 1,80 \text{ В}$ .

Запишем уравнения реакций с использованием данных окислителей:



Сравнивая ЭДС рассмотренных реакций следует отметить, что наилучшим окислителем является пероксидисульфат калия, имеющий большее значение  $E^{\circ}$ .

**Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы по теме «Сера».**

**Как влияет концентрация реагирующих веществ и кислотность среды на величину окислительно-восстановительного потенциала?**

Реальный равновесный потенциал зависит от концентрации окисленной и восстановленной форм. Эта зависимость определяется **уравнением Нернста**:

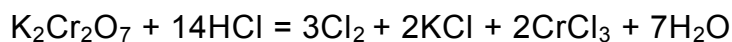
$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{F \cdot n} \ln \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y},$$

где  $[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  – концентрации окисленной и восстановленной форм (моль/л),  $x$  и  $y$  – коэффициенты в уравнении реакций,  $n$  – число электронов, принимающих участие в ОВР,  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал (эВ),  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $T$  – температура (К). При стандартных условиях данное уравнение после ряда математических преобразований можно представить:

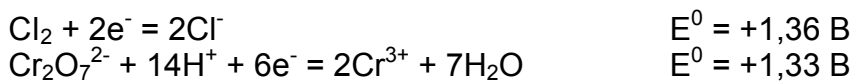
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y}$$

**Пример. Рассчитайте ЭДС реакции взаимодействия дихромата калия с соляной кислотой и сделайте вывод о возможности ее протекания в стандартных условиях. Какие условия благоприятствуют протеканию этой реакции?**

Решение. Составим уравнение реакции:



Запишем уравнения полуреакций:



ЭДС реакции равна:  $\Delta E^0 = +1,33 - (+1,36) = -0,03 \text{ В}$ , следовательно, в стандартных условиях данная реакция самопроизвольно не протекает.

Однако данную реакцию применяют в лаборатории для получения хлора, используя кристаллический дихромат калия и концентрированную соляную кислоту. Оценим влияние концентрации соляной кислоты на возможность протекания данной реакции, используя уравнение Нернста:

$$E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 - \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

Пусть концентрация соляной кислоты  $C(\text{HCl}) = 12 \text{ М}$  ( $\omega = 36,5\%$ ), тогда:

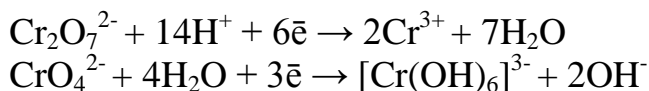
$$E_{2\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1,33 - \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1}{[12]^{14}} = 1,48 \text{ В}, \text{ то есть увеличение концентрации восстановителя}$$

приводит к увеличению значения потенциала окислителя; ЭДС реакции увеличивается ( $\Delta E^0 = 1,48 - 1,36 = 0,12 \text{ В} > 0$ ), что позволяет использовать данную реакцию для получения хлора.

Необходимо отметить, что учет концентрации ионов при предсказании вероятности протекания реакции следует проводить только в тех случаях, когда потенциалы двух сравниваемых полуреакций сопоставимы; при  $\Delta E^0 > 0,1 \text{ В}$  о возможности протекания реакции можно судить однозначно.

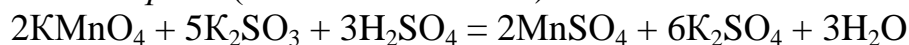
**Советуем обратить Ваше внимание на то, что данная реакция и ее количественные характеристики будут использованы Вами при выполнении лабораторной работы по теме «Галогены».**

Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от pH раствора. По уравнению полуреакции можно качественно оценить влияние среды на характер протекания ОВР. Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородсодержащей кислоты, анион с меньшим числом атомов кислорода превращается в анион с большим числом атомов кислорода, катион с небольшим зарядом превращается в анион), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях процесс облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы  $\text{OH}^-$ . Наоборот, характерный для атома окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов кислорода (кислородсодержащий анион переходит в бескислородный анион, анион с большим числом атомов кислорода переходит в анион с меньшим числом атомов кислорода) облегчается в кислой среде:

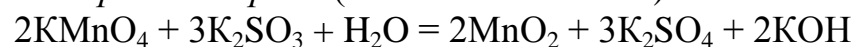


Классическим примером различного характера протекания реакций между одними и теми же окислителями и восстановителями является восстановление перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) в зависимости от среды раствора:

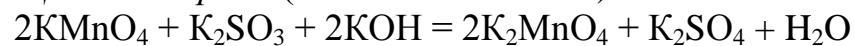
*Кислая среда* ( $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ ):



*Нейтральная среда* ( $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ ):



*Щелочная среда* ( $\text{Mn}^{+7} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ ):



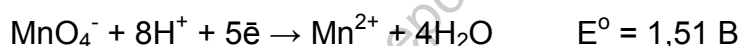
Зависимость электродного потенциала от pH среды можно количественно оценить с помощью уравнения:

$$E = E^\circ - 0,059 \frac{\nu}{n} \text{pH} ,$$

где  $n$  – число электронов,  $\nu$  – коэффициент перед катионом  $\text{H}^+$  в уравнении окислительно-восстановительной реакции при условии, что концентрация всех веществ и ионов, кроме  $\text{H}^+$ , равны 1.

**Пример.** Рассчитайте значение окислительно-восстановительного потенциала системы  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$  при  $[\text{H}^+] = 1,0; 1 \cdot 10^{-1}; 1 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (отношение  $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{+2}] = 1$ ). Постройте график зависимости  $E$  от pH среды. Как меняется окислительная активность перманганат-иона с увеличением pH среды?

Решение. Составим уравнение полуреакции:



В соответствии с условием задачи, указанные концентрации  $\text{H}^+$  соответствуют следующим значениям pH:

pH = 0	$E = E^\circ - 0,059 \cdot 8/5 \cdot 0 = 1,51 \text{ В}$
pH = 1	$E = E^\circ - 0,059 \cdot 8/5 \cdot 1 = 1,42 \text{ В}$
pH = 2	$E = E^\circ - 0,059 \cdot 8/5 \cdot 2 = 1,32 \text{ В}$
pH = 3	$E = E^\circ - 0,059 \cdot 8/5 \cdot 3 = 1,23 \text{ В}$
pH = 4	$E = E^\circ - 0,059 \cdot 8/5 \cdot 4 = 1,13 \text{ В}$

Построим график зависимости  $E$  от pH (рис.2). Из рисунка (кривая (а)) видно, что с увеличением pH среды окислительная активность  $\text{KMnO}_4$  уменьшается.

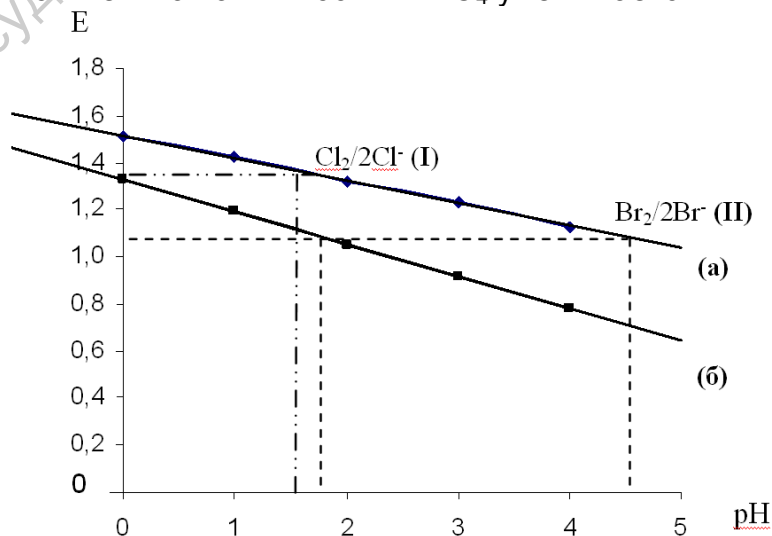
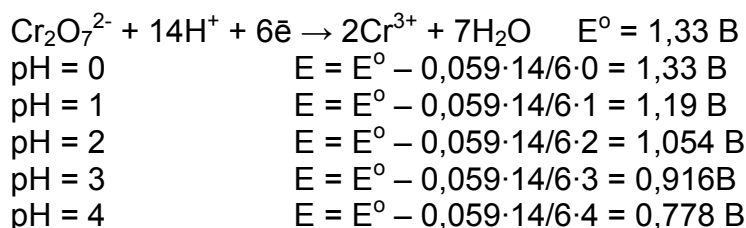


Рис.2. Зависимость окислительных свойств ионов  $\text{MnO}_4^-$  (а) и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (б) от pH

Аналогичную графическую зависимость можно построить и для хорошо известного окислителя  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (рис.2, кривая (б)):



Окислительные свойства иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  уменьшаются с увеличением pH среды. При этом необходимо отметить, что окислительная активность  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  меньше, чем  $\text{MnO}_4^-$ .

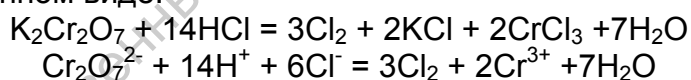
Используем полученные графики для определения значений pH при восстановлении перманганат- и дихромат-ионов ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Электродные потенциалы систем  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$  не зависят от pH среды,  $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$  и  $E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,065 \text{ В}$ . На графике их значения можно представить горизонтальными линиями I и II. Точки пересечения этих горизонтальных линий с кривыми зависимости  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$  и  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$  позволяют определить значения pH протекания соответствующих реакций. Восстановление  $\text{KMnO}_4$  хлорид-ионами протекает при  $\text{pH} < 1,6$ , бромид-ионами – при  $\text{pH} \approx 4,5$ . Для восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  бромид-ионами необходима более кислая среда ( $\text{pH} \approx 1,8$ ), т.к. его окислительные свойства выражены в меньшей степени, чем  $\text{KMnO}_4$ .

Используя уравнения зависимости электродного потенциала от кислотности среды, можно рассчитать значение pH для определенной окислительно-восстановительной реакции.

**Пример. Считая активности (концентрации) всех веществ и ионов, кроме  $\text{H}^+$ , равными 1, рассчитайте при каком максимальном значении pH хлорид-ионы будут восстанавливать  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .**

Решение.

а) Запишем уравнение реакции взаимодействия дихромат-ионов с хлорид-ионами в молекулярном и кратком ионном виде:



В соответствии с уравнением Нернста:

$$E_r = E_r^\circ - \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cl}_2]^3 [\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^7}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} [\text{Cl}^-]^6}$$

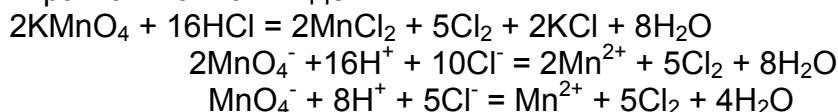
так как активности всех ионов равны 1, то:

$$E_r = E_r^\circ - \frac{0,059}{6} \cdot \lg [\text{H}^+]^{14} > 0$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{0,059}{6} \cdot 14\text{pH} > 0$$

$$\text{pH} < \frac{6 \cdot (1,33 - 1,36)}{0,059 \cdot 14} < -0,18$$

б) Запишем уравнение реакции взаимодействия перманганат-ионов с хлорид-ионами в молекулярном и кратком ионном виде:

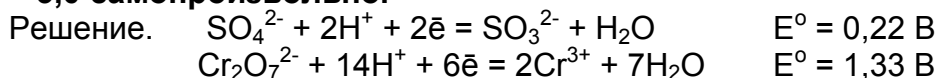


Аналогично вышерассмотренному примеру, получим выражение для расчета pH:

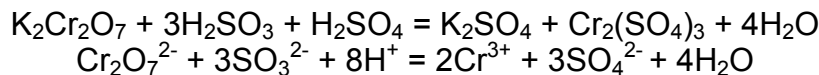
$$\text{pH} < \frac{5 \cdot (1,51 - 1,36)}{0,059 \cdot 8} < 1,59$$

Полученные расчетные значения pH хорошо согласуются с результатами, полученными из графической зависимости E от pH.

**Пример. Определите, происходит ли реакция взаимодействия  $K_2Cr_2O_7$  с  $H_2SO_3$  при  $pH = 3,0$  самопроизвольно.**



Активности всех веществ и ионов, кроме  $H^+$ , равны 1. Запишем уравнение реакции взаимодействия  $K_2Cr_2O_7$  и  $H_2SO_3$  в кислой среде в молекулярном и ионном виде:



$$E_r = E_r^0 - \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[Cr^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3 [H_2O]^4}{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^8 [SO_3^{2-}]^3}$$

так как активности всех ионов равны 1, то:

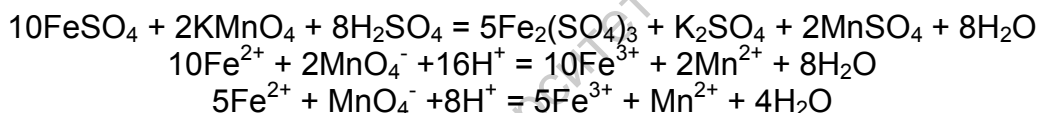
$$E_r = E_r^0 - \frac{0,059}{6} \cdot \lg [H^+]^8 = E_r^0 - \frac{0,059}{6} \cdot 8pH$$

$$E_r = 1,33 - 0,22 - \frac{0,059}{6} \cdot 8 \cdot 3 = 0,87 \text{ В} > 0$$

Реакция протекает самопроизвольно.

**Пример. Рассчитайте, происходит ли восстановление  $MnO_4^-$  сульфатом железа (II) при  $pH = 5,0$  самопроизвольно.**

Решение:



$$E_r = E_r^0 - \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}] [H_2O]^4}{[Fe^{2+}]^5 [H^+]^8 [MnO_4^-]}$$

Активности всех ионов равны 1, тогда:

$$E_r = E_r^0 - \frac{0,059}{5} \cdot \lg [H^+]^8 = E_r^0 - \frac{0,059}{5} \cdot 8pH$$

$$E_r = 1,51 - 0,77 - \frac{0,059}{5} \cdot 8 \cdot 5 = 0,268 \text{ В} > 0$$

Реакция протекает самопроизвольно.

**Как рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительного процесса?**

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно использовать для расчета **констант равновесия ОВР**. Из соотношения  $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -RT \ln K$  следует (в стандартных условиях):

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^0}{RT} = \frac{n\Delta E^0}{0,0257} \rightarrow K = e^{\frac{n\Delta E^0}{0,0257}} = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,0592}}$$

Следовательно, в ОВР величина  $\Delta E^0$  позволяет быстро и точно определить константу химического равновесия и оценить направление реакции.

**Пример. Рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции диспропорционирования иона  $Mn^{3+}$ .**

Решение.  $2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$

$$E^{\circ}_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_{MnO_2/Mn^{3+}} = +0,95 \text{ В}$$

$\Delta E^{\circ}_r = E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}} = 1,51 - 0,95 = 0,56 \text{ В} > 0$ , следовательно, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

$$K_p = \exp\left[\frac{nF\Delta E}{RT}\right] = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 3,1 \cdot 10^9 \rightarrow \text{равновесие смещено в сторону прямой реакции.}$$

**Пример. Рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции диспропорционирования иона серебра(I):  $2Ag^+ \rightleftharpoons Ag + Ag^{2+}$ . Какой вывод о сравнительной устойчивости степеней окисления серебра можно сделать на основании данных расчетов?**

Решение.  $Ag^{2+} + 1\bar{e} = Ag^+ \quad E^{\circ} = 1,980 \text{ В}$

$$Ag^+ + 1\bar{e} = Ag^0 \quad E^{\circ} = 0,799 \text{ В}$$

$\Delta E^{\circ}_r = E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}} = 0,799 - 1,980 = -1,181 \text{ В} < 0$ , следовательно, реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Из полученных данных видно, что наиболее устойчивая степень окисления серебра +1.

$$K_p = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{-1,181}{0,059}} = 10^{-20} \rightarrow \text{равновесие смещено в сторону обратной реакции.}$$

### Как влияет процесс комплексообразования на направление окислительно-восстановительных реакций?

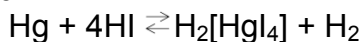
Комплексные соединения могут принимать участие в различных окислительно-восстановительных процессах. Образование комплексных соединений участниками окислительно-восстановительных реакций существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства. Комплексообразование повышает восстановительные свойства металлов и уменьшает окислительные свойства ионов металлов.

Для того, чтобы учитывать влияние образования комплексных соединений на окислительно-восстановительные реакции, необходимо иметь значения стандартных потенциалов в новых условиях.

Используя окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием комплексных соединений, можно расширить круг задач по анализу химических систем.

**Пример. Способна ли металлическая ртуть выделять водород из иодоводородной кислоты?**

Решение. Запишем реакцию взаимодействия:



Стандартные потенциалы полуреакций:

$$[HgI_4]^{2-} + 2e = Hg^0 + 4I^-, \quad E^{\circ} = -0,03 \text{ В}$$

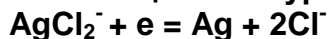
$$2H^+ + 2e = H_2, \quad E^{\circ} = 0,0 \text{ В}$$

$\Delta E^{\circ}_r = E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}} = 0 - (-0,03) = 0,03 \text{ В} > 0$ , следовательно, выделение водорода возможно.



Если в справочной литературе отсутствуют необходимые стандартные потенциалы, то их можно рассчитать.

**Пример. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:**



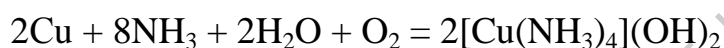
Решение. Составим уравнение Нернста для данной полуреакции:

$$E^0_{\text{AgCl}_2^-/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg[\text{Ag}^+]$$

Условия стандартизации: концентрации комплексного иона и хлорид-ионов равны 1 моль/л. Концентрация  $[\text{Ag}^+] = K_{\text{нест.}}$ , где  $K_{\text{нест.}}$  – это константа диссоциации комплексного соединения (Приложение 2). Тогда:

$$E^0_{\text{AgCl}_2^-/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg K_{\text{нест.}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,059 \text{p}K_{\text{нест.}} = 0,8 - 0,059 \cdot 5,04 = 0,5 \text{ В.}$$

Именно процессами комплексообразования объясняется возможность растворения металлических серебра, золота и меди в растворах аммиака и цианидов в присутствии окислителей:



Зная значения стандартных потенциалов окислителя и восстановителя ( $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0,401 \text{ В}$  и  $E^0_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}} = -0,065 \text{ В}$ ), можно утверждать, что эта ОВР в стандартных условиях протекает самопроизвольно, т.к.  $\Delta E = 0,466 \text{ В} > 0$ .

**Что такое электролиз? Каковы особенности протекания процессов электролиза в расплавах и растворах электролитов?**

**Электролизом** называют совокупность химических процессов, которые протекают под действием электрического тока на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита. Электродами для электролиза могут служить различные электропроводящие материалы. Инертные электроды (платина, графит) в ходе электролиза остаются без изменения, т.е. не окисляются под действием электрического тока.

На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – окисления. Любой электролиз – процесс *несамопроизвольный*, т.е. требует затраты энергии в виде электрического тока.

Между катодом и анодом обычно устанавливают полупроницаемую перегородку, пропускающую ионы, но не пропускающую молекулы, чтобы исключить возможность взаимодействия продуктов электролиза, накапливающихся в приэлектродном пространстве.

*Окислительное и восстановительное действие тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.*

Электролиз расплавов (если не учитывать трудности, связанные с высокой температурой) протекает просто: с момента подачи напряжения на электродах протекают процессы окисления и восстановления ионов, образовавшихся при плавлении электролита.

Если в расплаве находится смесь ионов различных электролитов, то порядок их разрядки на электродах определяется их электродными потенциалами в *данных условиях*: так как на катоде идет реакция восстановления, т.е. *прием электронов окислителем*, то в первую очередь должны реагировать *наиболее сильные окислители* (т.е.

восстанавливаются катионы в порядке убывания  $E^\circ$ ). На аноде протекают реакции *окисления восстановителей*, т.е. отдача электронов восстановителями. Поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать *наиболее сильные восстановители* – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал.

При электролизе выполняется закон сохранения электрического заряда: число электронов, отданных на аноде, должно равняться числу электронов, присоединенных на катоде.

### При составлении схемы электролиза:

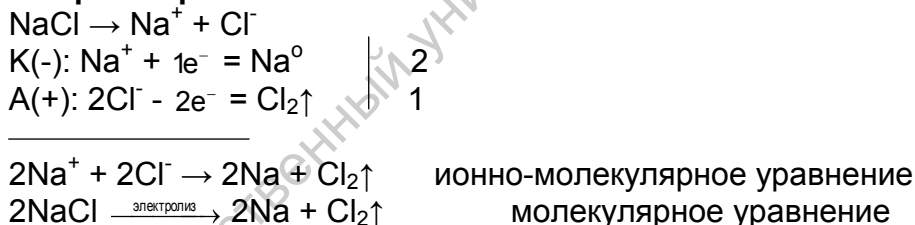
- записывают уравнение диссоциации электролита и определяют в каком порядке разряжаются ионы на электродах;
- записывают уравнения процессов на аноде и катоде и умножают их на наименьшие множители для установления равенства отданных и присоединенных электронов;
- суммируют полученные уравнения и получают *ионно-молекулярное* уравнение электролиза;
- на основании ионно-молекулярного уравнения составляют молекулярные уравнения электролиза.

На основании схемы и молекулярного уравнения электролиза устанавливают, какие вещества разлагаются, какие выделяются на аноде и катоде, и какие вещества накапливаются в электролизере.

Катионы наиболее активных металлов (от  $\text{Li}^+$  до  $\text{Al}^{3+}$  включительно), а также анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{F}^-$  разряжаются на электродах только при *электролизе расплавов*.

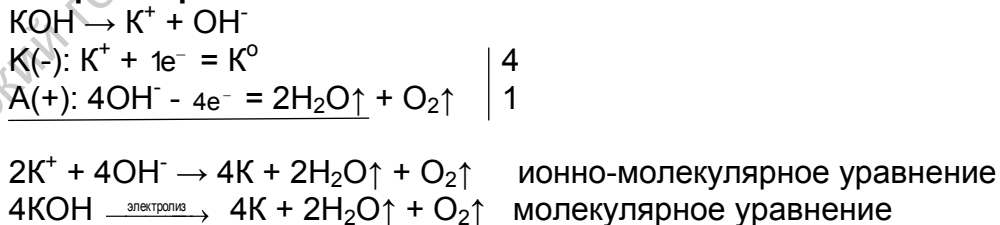
Рассмотрим несколько примеров электролиза в расплаве.

#### **Пример. Электролиз расплава NaCl**

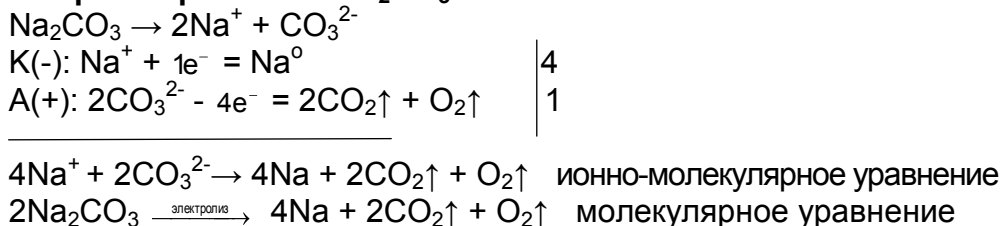


На поверхности катода образуется слой металлического натрия, а на аноде выделяется газообразный хлор.

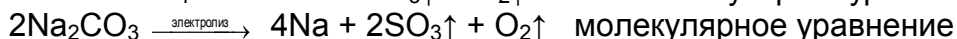
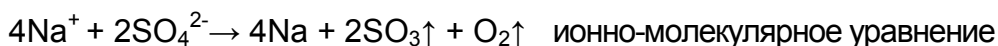
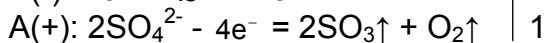
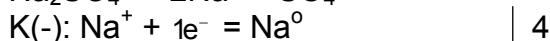
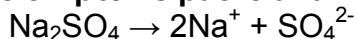
#### **Пример. Электролиз расплава KOH**



#### **Пример. Электролиз расплава Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**



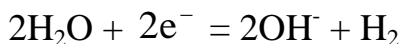
### Пример. Электролиз расплава $\text{Na}_2\text{SO}_4$



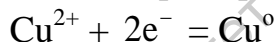
Для электролиза в расплаве используют вещества, которые плавятся без разложения.

При электролизе *водных растворов* электролитов на электродах наряду с разряджением катионов и анионов или вместо них могут восстанавливаться или окисляться молекулы воды. Чтобы определить, какие частицы участвуют в катодном процессе нужно воспользоваться рядом стандартных электродных потенциалов. В зависимости от значения электродного потенциала возможны три варианта протекания катодного процесса:

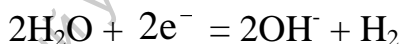
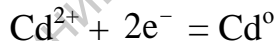
1. Если в растворе содержатся катионы, например  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ( $E^0 < -1,18 \text{ В}$ ), то они не будут восстанавливаться в водном растворе, т.к. легче них восстанавливаются молекулы воды:



2. Если в растворе содержатся ионы, потенциал которых больше нуля ( $E^0 > 0$ ), то они легко восстанавливаются на катоде, например:

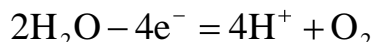


3. В растворе, содержащем ионы, значение стандартного потенциала которых находится в интервале от  $-1,18 \text{ В}$  до  $0 \text{ В}$ , при электролизе протекает параллельно два процесса – восстановление катионов металла и молекул воды, например:



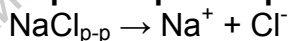
При этом большая часть из всего количества электричества расходуется на восстановление ионов металла.

В анодном процессе могут принимать участие только анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ . Если в растворе присутствуют другие анионы, то окислению подвергается вода:

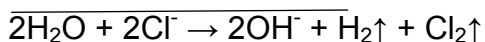
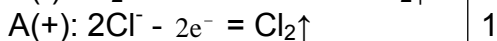
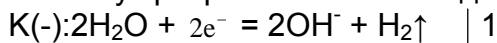


Рассмотрим примеры электролиза в растворе.

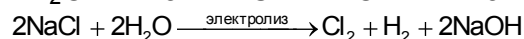
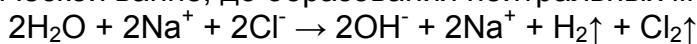
### Пример. Электролиз раствора $\text{NaCl}$ (инертные электроды)



Катионы  $\text{Na}^+$  не могут разряжаться на катоде, в катодном процессе участвует вода:

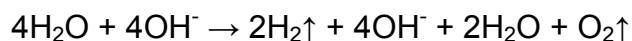
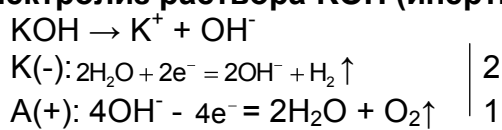


Сократить или объединить в молекулы ионы нельзя, в обе части уравнения добавляем одинаковое число ионов противоположного знака (в данном случае  $\text{Na}^+$ ), из имеющихся в электролитической ванне, до образования нейтральных молекул:

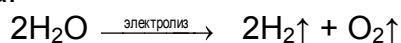


Электролиз раствора хлорида натрия сводится к разложению растворенного вещества (NaCl) и растворителя (H<sub>2</sub>O). На катоде выделяется H<sub>2</sub>, на аноде – Cl<sub>2</sub>, в катодном пространстве накапливается NaOH.

**Пример. Электролиз раствора KOH (инертные электроды)**

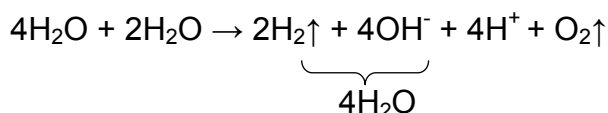
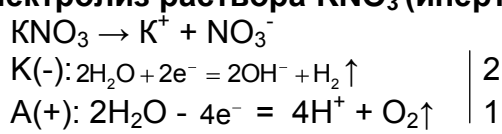


После сокращения молекул H<sub>2</sub>O и ионов OH<sup>-</sup> в левой и правой частях, получаем уравнение электролиза:

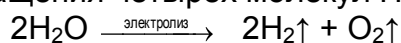


Электролиз раствора гидроксида натрия сводится к разложению воды. Концентрация KOH в растворе увеличивается.

**Пример. Электролиз раствора KNO<sub>3</sub> (инертные электроды)**

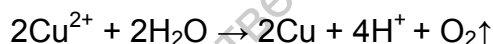
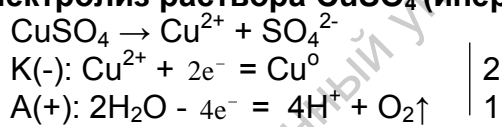


После сокращения четырех молекул H<sub>2</sub>O, получим молекулярное уравнение электролиза:

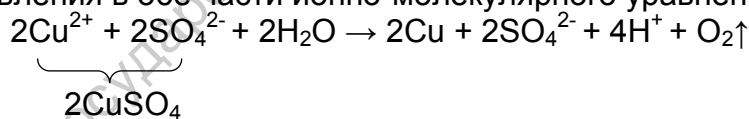


Электролиз раствора нитрата калия сводится к разложению воды. Концентрация соли KNO<sub>3</sub> в растворе увеличивается.

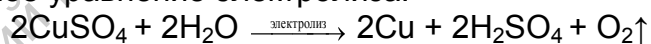
**Пример. Электролиз раствора CuSO<sub>4</sub> (инертные электроды)**



После добавления в обе части ионно-молекулярного уравнения катионов 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> получаем:

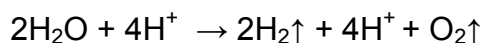
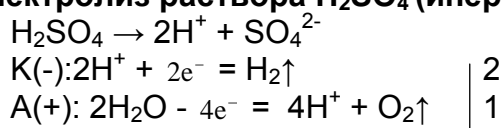


Молекулярное уравнение электролиза:

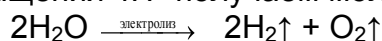


На катоде выделяется металлическая медь, на аноде – кислород, в электролизере (в анодном пространстве) накапливается серная кислота.

**Пример. Электролиз раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (инертные электроды)**

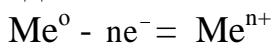


После сокращения 4H<sup>+</sup> получаем молекулярное уравнение:



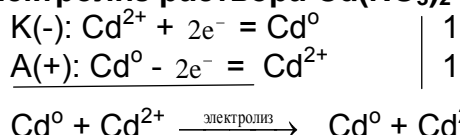
Электролиз раствора серной кислоты сводится к разложению воды. Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе увеличивается.

Если анод растворимый, т.е. изготовлен из Cu, Ag, Zn, Ni, Fe и других металлов (кроме Pt и Au), то, независимо от природы аниона, всегда идет окисления атомов металла из которого изготовлен анод:



Образовавшиеся при этом катионы металла переходят в раствор. Масса анода уменьшается, отсюда и его название – **растворимый**. Анионы остаются в растворе. На катоде катионы металла разряжаются.

**Пример. Электролиз раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (анод растворимый – Cd)**



Так как все ионы сокращаются, то составить молекулярное уравнение электролиза нитрата кадмия невозможно. Это означает, что электролиз раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с анодом из кадмия сводится к переносу кадмия с анода на катод.

Все количественные расчеты электролиза проводят по молекулярному уравнению, которое составляют на основании схемы электролиза или по *законам Фарадея*. Два закона, открытые Фарадеем, определяют соотношение между массой вещества, образующегося на электроде, и количеством электричества, прошедшего через раствор.

**Первый закон Фарадея:** масса вещества, образующегося на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор.

Количество электричества  $q$  может быть рассчитано по формуле:

$$q = I \cdot \tau,$$

где  $I$  – сила тока в амперах,  $\tau$  – продолжительность пропускания тока. Если время измеряется в секундах, то количество электричества будет выражено в кулонах Кл (1 Кл = 1 А·с). Часто количество электричества выражают в более крупных единицах – ампер-часах (1 А·час = 3600 Кл).

В расчетах процесса электролиза часто пользуются единицей количества заряда – фарадеем F.

**Фарадей** – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т.е.  $6,02 \cdot 10^{23}$  электронов или один моль однозарядных ионов).

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$$

**Второй закон Фарадея:** для разряда одного моль ионов на электроде через раствор необходимо пропустить столько фарадеев электричества, сколько элементарных зарядов имеет данный ион.

Таким образом, при пропускании через раствор нитрата серебра 96500 Кл на катоде разрядится один моль ионов  $\text{Ag}^+$  и получится 1 моль атомов серебра. При электролизе раствора хлорида меди (II) для восстановления 1 моль ионов  $\text{Cu}^{2+}$  через раствор должно пройти  $2 \cdot 96500$  Кл электричества. Аналогично при пропускании через раствор бромида калия 1 F электричества на аноде окисляется 1 моль бромид-ионов и образуется 0,5 моль  $\text{Br}_2$ .

## Как использовать полученные знания для решения задач?

**Пример. Рассчитать массу меди, которая должна выделиться на катоде, если через раствор хлорида меди пропустить ток 5 А в течение 2 час.**

Решение. Молярная масса меди равна 63,54 г/моль. Следовательно, для выделения на катоде 63,54 г меди через раствор необходимо пропустить 2·96500 Кл или 2·26,8 А·час электричества:

$$m_{\text{Cu}} = (63,54 \cdot 5 \cdot 2) / (2 \cdot 26,8) = 11,85 \text{ г}$$

При проведении электролиза в реальных условиях на электроде обычно протекают два параллельных процесса, поэтому только часть пропущенного электричества расходуется на выделение нужного вещества. Количественной характеристикой полноты использования тока является выход по току. **Выход по току** ( $\eta$ ) – это отношение массы практически выделившегося вещества ( $m_{\text{пр.}}$ ) к массе, рассчитанной по закону Фарадея ( $m_{\text{теор.}}$ ):

$$\eta = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

**Пример. Определите массу цинка, который выделится на катоде при электролизе раствора сульфата цинка в течение 1 ч при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 50 %.**

Решение. Согласно закону Фарадея,

$$m = M_3 \cdot I \cdot t / 96500,$$

где  $m$  – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде;  $M_3$  – масса моля эквивалентов вещества;  $I$  – ток;  $t$  – продолжительность электролиза. Масса моля эквивалентов цинка в  $\text{ZnSO}_4$  равна  $65,38/2 = 32,69$  г. Подставив в уравнение закона Фарадея числовые значения, определим массу цинка, который должен выделиться:

$$m_{\text{Zn}} = 32,69 \cdot 26,8 \cdot 3600 / 96500 = 32,69 \text{ г}$$

Так как выход по току цинка составляет 50%, то практически на катоде выделится цинка  $m_{\text{пр.}} = 32,69 \cdot 50 / 100 = 16,345$  г.

**Пример. Какая масса (г) гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при н.у.?**

Решение. Объем моля эквивалентов кислорода (н.у.) равен  $22,4/4 = 5,6$  л. Следовательно, 11,2 л кислорода составляет 2 моль эквивалентов. Столько же, т.е. 2 моль эквивалентов КОН, образовалось у катода или  $56,11 \cdot 2 = 112,22$  г (56,11 г – масса 1 моль эквивалентов КОН).

**Пример. В течение какого времени необходимо пропускать ток силой 2 А через раствор сульфата цинка, чтобы на катоде выделилось 10 г металла, если выход по току составляет 70 %?**

Решение. Рассчитываем теоретическое количество электричества ( $M_{\text{Zn}} = 65,39$  г/моль):

$$q_{\text{теор.}} = (26,8 \cdot 2 \cdot 10) / 65,39 = 8,2 \text{ А·час}$$

$$q_{\text{пр.}} = 8,2 / 0,7 = 11,71 \text{ А·час}$$

$$t = q_{\text{пр.}} / I = 11,71 / 2 = 5,85 \text{ час}$$

*Применение электролиза.* Электролиз находит широкое распространение в различных областях техники. Основные направления использования этого процесса:

- получение металлов;
- очистка металлов;

- получение металлических покрытий;
- анодирование алюминия и его сплавов;
- получение различных химических веществ;
- защита от коррозии;
- зарядка аккумуляторов.

Решение задач с использованием законов Фарадея подробно рассматривается в курсе дисциплины «Физическая химия».

**Изучив данный материал, Вы в полной мере владеете знаниями, необходимыми для расчета количественных характеристик различных окислительно-восстановительных процессов. Проверьте себя, решив следующие задания:**

1. Составьте уравнения ОВР, протекающих в водных растворах:

- пероксид водорода + серная кислота + перманганат калия
- бром + гидроксид железа (II) + гидроксид натрия
- иодид калия + манганат калия + вода
- сульфид натрия + серная кислота + иодат калия
- цинк + дихромат калия + соляная кислота
- нитрит калия + дихромат калия + соляная кислота

Используя справочные данные, подтвердите возможность самопроизвольного протекания этих реакций в стандартных условиях.

2. Определите возможность окисления в водных растворах при стандартных условиях раствором перманганата калия

( $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\circ = +1,51 \text{ В}$ ) следующих веществ:

- $\text{CoSO}_4$  ( $\text{Co}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ,  $E^\circ = +1,95 \text{ В}$ )
- $\text{CrCl}_2$  ( $\text{Cr}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ ,  $E^\circ = -0,41 \text{ В}$ )
- $\text{MnSO}_4$  ( $\text{Mn}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ,  $E^\circ = +1,51 \text{ В}$ )
- $\text{CuCl}$  ( $\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ ,  $E^\circ = +0,16 \text{ В}$ )

Составьте уравнения реакций.

3. Рассчитайте величину электродного потенциала для реакций:

а)  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $E^\circ = +1,51 \text{ В}$ )

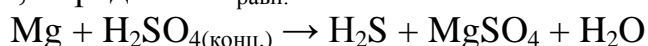
при  $C(\text{MnO}_4^-) = C(\text{Mn}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л и  $\text{pH} = 3$

б)  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  ( $E^\circ = +1,45 \text{ В}$ )

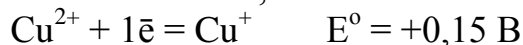
при  $\text{pH}$  от 1 до 5.

Постройте график зависимости  $E$  от  $\text{pH}$ .

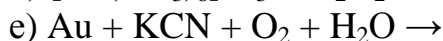
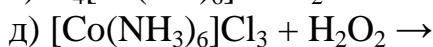
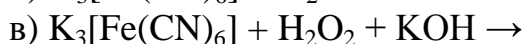
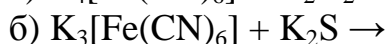
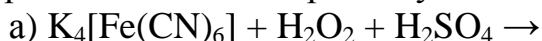
4. Рассчитайте ЭДС реакции, сделайте вывод о направлении протекания процесса в системе, определив  $K_{\text{равн}}$ :



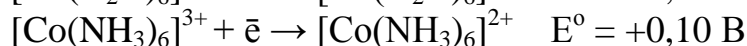
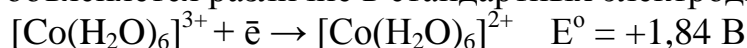
5. Вычислите константу равновесия реакции диспропорционирования в водном растворе:  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ , если



6. Составьте уравнения ОВР с участием комплексных соединений. Возможно ли их протекание в стандартных условиях?



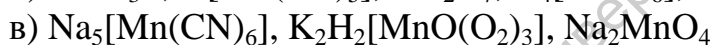
7. Чем объясняется различие в стандартных электродных потенциалах:



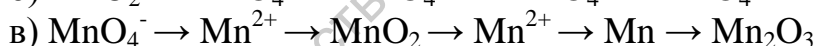
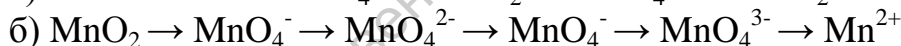
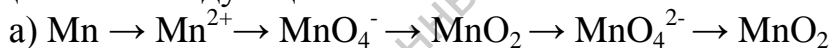
Какое валентное состояние кобальта более устойчиво и как влияют лиганды на устойчивость кобальта в том или ином валентном состоянии? Какой из ионов более сильный окислитель?

8. Возможна ли реакция между перманганатом калия и этиловым спиртом в кислой среде с образованием углекислого газа?

9. Расположите указанные соединения в порядке возрастания степени окисления марганца:



10. Составьте уравнения возможных реакций, позволяющих осуществить превращения по следующим схемам:





### ГЛАВА 3. Понятие эквивалента окислителя и восстановителя. Диаграммы Латимера и Фроста

**Насколько важны понятия «эквивалента» и «молярной массы эквивалента» при изучении окислительно-восстановительных процессов?**

Количественные расчеты по уравнениям ОВР можно выполнять на основе закона эквивалентов. Эквивалентом является та часть молекулярной массы окислителя или восстановителя, которая теряет или приобретает один электрон.

**Пример. Вычислите эквиваленты: а) окислителей  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , б) восстановителей  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .**

Решение.

а) Восстанавливаясь,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  присоединяет 6 электронов, эквивалент  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равен его молекулярной массе (294), деленной на 6, т.е. 49 а.е.м. Как восстановитель  $\text{Cl}^{+5}$  присоединяет 6 электронов, поэтому эквивалент  $\text{KClO}_3$  равен его молекулярной массе (122,5), деленной на 6, т.е. 20,42 а.е.м.;

б) Окисляясь,  $\text{Fe}^{+3}$  переходит в  $\text{Fe}^{+6}$  и отдает при этом 3 электрона. Эквивалент  $\text{FeCl}_3$  равен его молекулярной массе (162,5), деленной на 3, т.е. 54,17 а.е.м.  $\text{S}^{+4}$  окисляясь, теряет 2 электрона, эквивалент  $\text{K}_2\text{SO}_3$  равен его молекулярной массе (158), деленной на 2, т.е. 79 а.е.м.

Один и тот же окислитель или восстановитель может характеризоваться несколькими значениями эквивалентов, если в зависимости от условий или партнера он может принимать или отдавать различное число электронов.

**Пример.  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается в кислой среде в соединения, содержащие ион  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной среде – в  $\text{MnO}_2$ , в щелочной – в соединение с ионом  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Вычислите эквивалент  $\text{KMnO}_4$  в каждом случае.**

Решение.

В кислой среде  $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ , эквивалент  $\text{KMnO}_4 = M/5 = 31,6$  а.е.м.

В щелочной среде  $\text{Mn}^{+7} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ , эквивалент  $\text{KMnO}_4 = M/1 = 158$  а.е.м.

В нейтральной среде  $\text{Mn}^{+7} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ , эквивалент  $\text{KMnO}_4 = M/3 = 52,7$  а.е.м.

Окислители и восстановители характеризуются молярной массой эквивалента, численно равной величине эквивалента.

**Пример. Сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в сернокислой среде раствором  $\text{KMnO}_4$  (объем раствора равен 30 мл,  $C_n = 0,09$  н.)?**

Решение. Эквивалентная концентрация (нормальность,  $C_n$  или н.) – это отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора.

Следовательно, количество моль эквивалентов окислителя  $\text{KMnO}_4$  равно  $C_n \cdot V_{\text{ра}} = 0,09 \cdot 0,03 = 0,0027$ . В соответствии с законом эквивалентов 0,0027 моль эквивалентов окислителя могут окислить 0,0027 моль эквивалентов восстановителя. Эквивалент  $\text{KNO}_2$  как восстановителя ( $\text{N}^{+3} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+5}$ ) равен  $\frac{1}{2}$  молекулярной массы  $\text{KNO}_2$ , то масса  $\text{KNO}_2$  равна  $m = v_{\text{экв}} \cdot 1/2M = 42,5 \cdot 0,0027 = 0,115$  г.

**Пример. Какая часть моля эквивалентов содержится в следующих количествах восстановителей: а) в 250 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ , содержащего 4%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho = 1,02$  г/мл); б) в 200 мл 24% раствора  $\text{HI}$  ( $\rho = 1,2$  г/мл,  $\text{HI}$  окисляется до  $\text{I}_2$ )?**

Решение.

а) Рассчитаем массу раствора  $\text{FeSO}_4$ :  $m = V \cdot \rho = 250 \cdot 1,02 = 255$  г. Затем, используя формулу

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}, \text{ находим массу кристаллогидрата:}$$

$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \cdot 255 = 10,2$  г. Содержание безводной соли  $\text{FeSO}_4$  рассчитаем, используя  $M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 56 + 32 + 64 + 7 \cdot 18 = 152 + 126 = 278$  г/моль:

$$278 \text{ г} - 152 \text{ г}$$

$$10,2 \text{ г} - x \rightarrow x = 5,58 \text{ г } \text{Fe}^{+2} \text{ переходит в } \text{Fe}^{+3}$$

$$152 \text{ г} - 1 \text{ моль эквивалентов}$$

$$5,58 \text{ г} - y \rightarrow y = 0,03669 = 0,037 \text{ моль эквивалентов}$$

б)  $m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 200 \cdot 1,2 = 240$  г,  $m_{\text{в-ва}}(\text{HI}) = 0,24 \cdot 240 = 57,6$  г

Эквивалент  $\text{HI}$  как восстановителя ( $2\text{I} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ ) равен его молекулярной массе (128), деленной на 2, т.е. 64:

$$64 \text{ г} - 1 \text{ моль эквивалентов}$$

$$57,6 \text{ г} - x \rightarrow x = 0,9 \text{ моль}$$

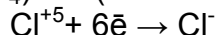
А поскольку принимает участие 2 молекулы  $\text{HI}$ , то  $0,9/2 = 0,45$  моль.

**Пример. Каким количеством граммов  $\text{KMnO}_4$ , действующего в качестве окислителя в кислой среде, можно заменить 1 г  $\text{KClO}_3$ ?**

Решение. Рассчитаем эквивалент  $\text{KMnO}_4$  (в кислой среде) и  $\text{KClO}_3$ :



$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = (39 + 55 + 64)/5 = 31,6 \text{ а.е.м}$$



А 1 г  $\text{KClO}_3$  составляет  $1 \cdot 6/122,5 = 0,049$  моль эквивалентов,

$$20,42 \text{ г} - 1 \text{ моль эквивалентов}$$

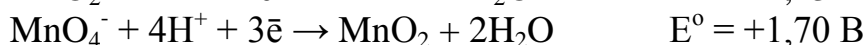
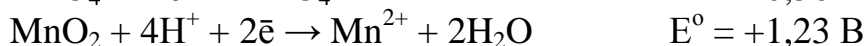
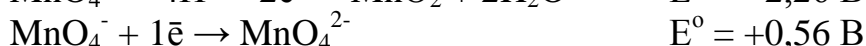
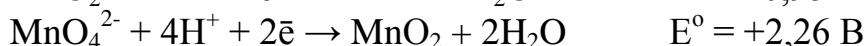
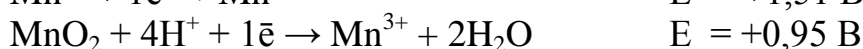
$$1 \text{ г} - x \rightarrow x = 0,049 \text{ моль эквивалентов}$$

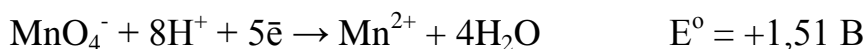
В соответствии с законом эквивалентов, для  $\text{KMnO}_4$  число моль эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  равно 0,049. Так как масса моля эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  равна 31,6 г, то масса  $\text{KMnO}_4$  составляет  $0,049 \cdot 31,6 = 1,55$  г.

**Диаграммы Латимера и диаграммы Фроста как формы представления стандартных электродных потенциалов. Как определить области устойчивости соединений элементов в различных степенях окисления?**

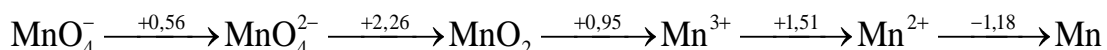
Существует несколько форм представления стандартных электродных потенциалов: таблицы, диаграммы Латимера и диаграммы Фроста. В таблицах приведены стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар; в зависимости от формы записи они относятся к кислой или щелочной среде. Такая форма представления значений стандартных электродных потенциалов часто не содержит всех возможных вариантов окислительно-восстановительных полуреакций.

При обобщении данных по стандартным потенциалам различных переходов для одного элемента удобно пользоваться диаграммами Латимера. Например, для марганца в кислой среде характерны следующие переходы (полуреакции):

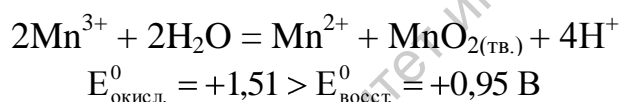




Записывают в ряд окисленные и восстановленные формы этих полуреакций по убыванию степеней окисления марганца, затем соединяют их стрелками по направлению восстановления с указанием соответствующих значений  $E^0$  и получают диаграмму Латимера для марганца в кислой среде:



Диаграммы Латимера, суммирующие химию данного элемента в растворе, позволяют предсказать дисмутации некоторых форм существования этого элемента. Диспропорционирование обычно наблюдается тогда, когда вещество одновременно является и хорошим окислителем, и хорошим восстановителем. Такие частицы легко выделить на диаграмме Латимера. Как правило, значение  $E^0$  постепенно уменьшается слева направо; хорошие восстановители расположены справа, хорошие окислители – слева, а устойчивые формы – в центре. Когда монотонное уменьшение значений  $E^0$  нарушается, возникает возможность диспропорционирования. Для марганца в кислой среде такие нарушения наблюдаются для двух форм:  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Оба ионы неустойчивы уже потому, что они восстанавливаются водой, но даже если бы они были устойчивы по отношению к ней, их все равно следовало бы считать в водном растворе неустойчивыми из-за реакций диспропорционирования. Например, для  $\text{Mn}^{3+}$  в нейтральном растворе:



Таким образом, значения  $E^0$  широко используются для предсказания направления окислительно-восстановительных реакций в водном растворе.

С помощью диаграмм Латимера также можно легко вычислить электродный потенциал любой окислительно-восстановительной пары для данного элемента. В качестве примера определим величину  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0$ . Заметим, что функция  $E$  не обладает свойством аддитивности, складывать можно только величины  $nE$ , которые пропорциональны  $\Delta G$ :

$$3E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 + 2E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0$$

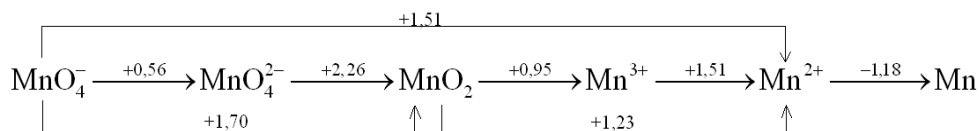
Следовательно,  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 1,69 \text{ В}$ . В общем случае электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением:

$$E_3^0 = \frac{(n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0)}{n_3},$$

где  $E_i^0$  - электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, а  $n_i$  – разница степеней окисления данной сопряженной окислительно-восстановительной пары (обычно число электронов, которые участвуют в этом процессе). Некоторые диаграммы Латимера приведены в Приложении 3.

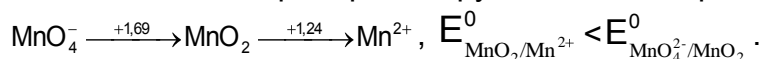
**Пример.**  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$ ,  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,69 \text{ В}$ . Найдите  $E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ . Диспропорционирует ли  $\text{MnO}_2$  в стандартных условиях?

Решение.

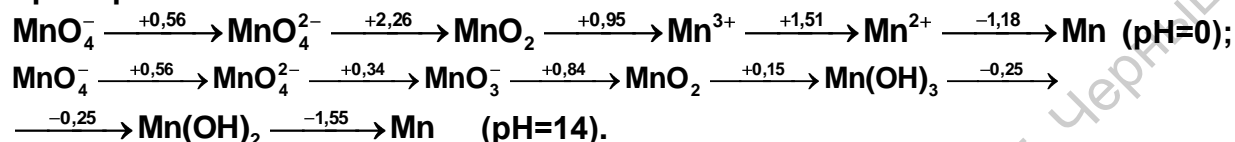


$$E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 5E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 3E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,24 \text{ В.}$$

$\text{MnO}_2$  не диспропорционирует в стандартных условиях на диаграмме Латимера:



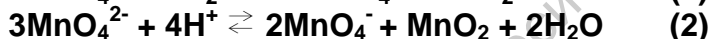
**Пример.**



Для каких из указанных соединений или ионов самопроизвольно пойдут процессы диспропорционирования при  $\text{pH} = 0$  и при  $\text{pH} = 14$ ?

Решение. К диспропорционированию неустойчивы соединения, у которых значения потенциала слева меньше значения потенциала справа, то есть в кислой среде –  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , в щелочной –  $\text{MnO}_3^-$ .

**Пример.** Рассчитайте константы равновесия реакций:



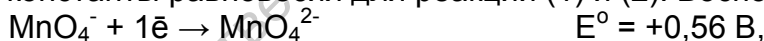
и сделайте вывод о сравнительной устойчивости манганатов в нейтральной и кислой средах при стандартных условиях.

Решение. В соответствии с диаграммой Латимера:

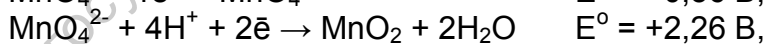


$E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} > E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}$ , следовательно, манганаты неустойчивы в кислой среде.

Рассчитаем константы равновесия для реакций (1) и (2). Воспользуемся полуреакциями:



тогда  $\Delta E^0_1 = +0,65 - (+0,56) = +0,09 \text{ В}$ ;



тогда  $\Delta E^0_2 = +2,26 - (+0,56) = +1,70 \text{ В}$ .

$$K_{p(1)} = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{2 \cdot 0,09}{0,059}} = 10^3, \quad K_{p(2)} = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{2 \cdot 1,7}{0,059}} = 10^{57}$$

Таким образом, процесс диспропорционирования манганатов в нейтральной среде протекает в незначительной степени во времени, на что указывает величина  $K_{p(1)}$ . А в кислой среде манганаты неустойчивы, реакция диспропорционирования протекает мгновенно.

**Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы по теме «Марганец».**

Диаграммы окисленных состояний, чаще называемые диаграммами Фроста, представляют собой графическое изображение рядов Латимера. На оси абсцисс откладывают значения степеней окисления  $n$  рассматриваемого химического элемента

$X^{n+}$ , а на оси ординат – вольт-эквивалент  $(nE)^*$  пары  $X^{n+}/X^0$ . Рассмотрим принцип построения диаграммы Фроста для марганца, представленной на рис. 3.

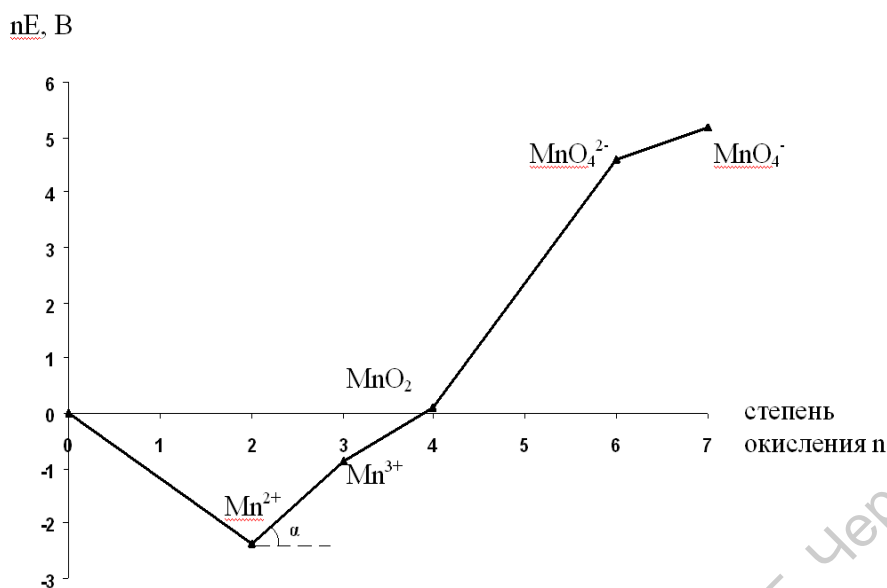


Рис.3. Диаграмма Фроста для марганца при  $pH = 0$ .

1. Начало координат соответствует очевидному условию:  
 $nE = 0$  для пары  $X^{n+}/X^0$  при  $n = 0$ , т.е. для  $Mn^0$ .

2. Для получения координат других точек на диаграмме Фроста стандартный электродный потенциал сопряженной пары «окислитель-восстановитель», в которой восстановленной формой является состояние со степенью окисления ноль, умножают на степень окисления окисленной формы. Например, значение вольт-эквивалента для  $Mn^{2+}$  равно  $E^0_{Mn^{2+}/Mn^0} \cdot 2$ , а для  $MnO_2$   $E^0_{MnO_2/Mn^0} \cdot 4$ .

Все значения координат точек диаграммы Фроста для марганца при  $pH = 0$  приведены в таблице:

Форма	Степень окисления (n)	$E^0_{Mn^{n+}/Mn^0}$	$nE^0$
Mn	0	0	0
$Mn^{2+}$	+2	-1,18	-2,36
$Mn^{3+}$	+3	-0,283	-0,85
$MnO_2$	+4	0,025	0,10
$MnO_4^{2-}$	+6	0,77	4,62
$MnO_4^-$	+7	0,74	5,18

На диаграмме окислительных состояний наклон линий ( $tg\alpha$ ) равен стандартному электродному потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары. Так, в данном случае  $tg\alpha = E^0_{Mn^{3+}/Mn^{2+}}$ . Следовательно, диаграмма Фроста характеризует окислительную способность соединений с различными степенями окисления.

Какую же информацию можно получить из диаграмм Фроста, не проводя никаких расчетов?

\* **Вольт эквивалентом** ( $nE$ ) называют произведение стандартного электродного потенциала ( $E$ ) полуреакции  $X^{n+} + n\bar{e} \rightarrow X^0$  на степень окисления ( $n$ ).

Во-первых, можно определить *наиболее устойчивую степень окисления элемента* при данной кислотности среды, ей отвечает минимум на кривой (рис. 4а). Для марганца в кислой среде такой формой является  $\text{Mn}^{2+}$ . Действительно, при восстановлении всех форм марганца в кислой среде и окислении  $\text{Mn}^0$  образуются соединения  $\text{Mn}^{2+}$ .

Во-вторых, можно определить *формы, неустойчивые по отношению к процессам диспропорционирования*. Если координата точки, соответствующей данному окислительному состоянию, находится выше линии, соединяющей любые соседние точки (рис. 4б), то эта форма диспропорционирует. Поясним это на примере реакции диспропорционирования  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в кислой среде:



Если  $E^0 = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} - E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-} > 0$ , то эта реакция возможна. В данном случае

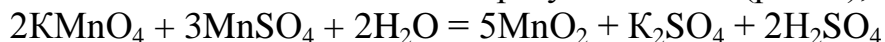
$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} > E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-}$  - наклон линии  $\text{MnO}_4^{2-}$ - $\text{MnO}_2$  превышает наклон линии  $\text{MnO}_4^-$ - $\text{MnO}_4^{2-}$  на рис. 3, и, следовательно,  $E^0 > 0$ .



Рис.4. Схемы диаграмм Фроста, иллюстрирующие наиболее стабильные окислительные формы (а), формы, склонные к реакции диспропорционирования (б), и формы, склонные к реакциям диспропорционирования (в)

В-третьих, можно определить *продукты реакции взаимодействия двух соединений элемента в разных степенях окисления*. При реакции получается соединение, координата которого на диаграмме находится ниже линии, соединяющей координаты реагирующих веществ (рис. 4в).

Так, при взаимодействии  $\text{MnO}_4^-$  с  $\text{Mn}^{2+}$  образуется  $\text{MnO}_2$  (рис. 3), например:



В-четвертых, диаграммы Фроста помогают сравнивать окислительно-восстановительную способность подобных соединений при анализе изменения свойств в группах периодической системы элементов.

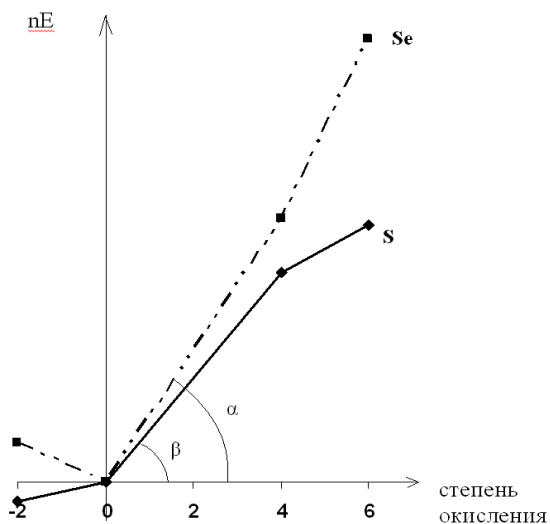


Рис. 5. Диаграммы Фроста для серы и селена при pH = 0

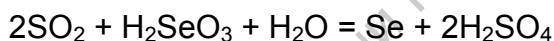
**Пример. Сравните окислительную способность сернистой и селенистой кислот, используя диаграммы Фроста.**

Решение. Чтобы сопоставить окислительную способность сернистой и селенистой кислот, сравним наклоны соответствующих линий на диаграмме Фроста.

Как видно из рис. 5,  $\text{tg}\alpha > \text{tg}\beta$  и, следовательно, окислительная способность селенистой кислоты выше, чем у сернистой:

$E^0_{\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}} > E^0_{\text{SO}_2/\text{S}}$ . Такое сравнение также позволяет

определить возможные продукты реакции оксида серы (IV) и селенистой кислоты. Оба соединения могут быть как окислителем, так и восстановителем. Однако селенистая кислота — более сильный окислитель, и поэтому взаимодействие этих соединений протекает в соответствии с уравнением реакции:



Продуктом восстановления селенистой кислоты будет селен, так как степень окисления ноль для селена наиболее устойчива (находится в минимуме на диаграмме Фроста).

## Список использованной литературы

1. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник в 2-х томах. – М.: изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007.
2. Лидин Р.А. Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
3. Неорганическая химия: в 3-х томах. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.
4. Гельфман М.М., Юстратов В.П. Химия. Серия «Учебники для ВУЗов. Специальная литература». – СПб.: Лань, 2000. – 480 с.
5. Общая химия. Биофизическая химия биогенных элементов: учебник для ВУЗов / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2000, - 560 с.
6. Зеленин К.М. Химия. – СПб.: Спец. лит-ра, 1997. – 688 с.
7. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для технических направлений и спец. ВУЗов. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
8. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: учебник для ВУЗов. – М.: Высш. шк., 1994. – 610 с.
9. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П. Общая и неорганическая химия в вопросах: пособие для ВУЗов / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
10. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. – М.: Просвещение, Учеб. лит-ра, 1997. – 256 с.
11. Кракова А.И., Варламова Т.М. Общая и неорганическая химия: базовый курс. – М.: Рольф, 2001. – 288 с.
12. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадьгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учебное пособие. М.: Высш. шк., изд. Центр «Академия», 1999. – 368 с.
13. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. – 696 с.
14. Коренев Ю.М., Григорьев А.М., Желиговская Н.Н., Дунаева К.Н. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
15. Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Высш. шк., 1997. – 384 с.
16. Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
17. Блинохватов А.Ф., Ефанова Т.Г., Сиванова О.В. Окислительно-восстановительные реакции. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1998. – 92 с.



**Стандартные электродные потенциалы  $E^0$   
в водных растворах при 298 К**

Элемент	Уравнение электродного процесса	$E^0$ , В	
Азот	$3N_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2HN_3$	-3,40	
	$N_2 + 4H_2O + 2\bar{e} = 2NH_2OH + 2OH^-$	-3,04	
	$N_2 + 5H^+ + 4\bar{e} = 2N_2H_5^+$	-0,23	
	$N_2 + 4H_2O + 4\bar{e} = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,15	
	$N_2 + 4H_2O + 2\bar{e} = 2NH_2OH + 2OH^-$	-3,04	
	$NO_2^- + H_2O + \bar{e} = NO + 2OH^-$	+0,46	
	$NO_3^- + 2H_2O + 3\bar{e} = NO + 4OH^-$	-0,14	
	$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} = NO_2^- + 2OH^-$	-0,01	
	$NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} = NO_2 + H_2O$	+0,78	
	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87	
	$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} = HNO_2 + H_2O$	+0,94	
	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O$	+0,957	
	$HNO_2 + H^+ + 2\bar{e} = NO + H_2O$	+1,00	
	$HN_3 + 3H^+ + 2\bar{e} = NH_4^+ + N_2$	+1,96	
	Алюминий	$AlO_2^- + 2H_2O + 3\bar{e} = Al + 4OH^-$	-2,35
		$AlF_6^{3-} + 3\bar{e} = Al + 6F^-$	-2,07
$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$		-1,66	
Барий	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,91	
Бериллий	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,97	
Бор	$BF_4^- + 3\bar{e} = B + 4F^-$	-1,04	
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} = Br^- + 3H_2O$	+1,44	
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = Br_2 + 6H_2O$	+1,52	
	$BrO_4^- + 2H^+ + 2\bar{e} = BrO_3^- + H_2O$	+1,88	
Ванадий	$V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,50	
	$V^{3+} + \bar{e} = V^{2+}$	-0,255	
	$VO_2^+ + 4H^+ + 5\bar{e} = V + 2H_2O$	-0,25	
Висмут	$Bi(OH)_3 + 3\bar{e} = Bi + 3OH^-$	-0,46	

Продолжение приложения 1		
Элемент	Уравнение электродного процесса	E°, В
Водород	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,320
	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,8
	$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^-$	-2,251
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,000
Германий	$\text{H}^+ + \bar{e} = \text{H}$	-2,1065
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
	$\text{Ge}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Ge}$	-0,124
Железо	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,53
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,037
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,356
	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,700
Золото	$\text{AuCl}_4^- + 3\bar{e} = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} = \text{Au} + 2\text{NH}_3$	> 0,56
	$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Au}^+$	+1,41
	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,50
	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	+1,68
Йод	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,25
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+0,536
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45

## Продолжение приложения 1

Элемент	Уравнение электродного процесса	E°, В
Кадмий	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,60
	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
Калий	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,924
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
Кислород	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	+0,401
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
Кобальт	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83
	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,1
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co}$	+0,33
	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	+1,808
Кремний	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,2
	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,7
	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Литий	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,179
	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} = \text{Mn}^{2+}$	+1,509
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,692

## Продолжение приложения 1

Элемент	Уравнение электродного процесса	E°, В	
Медь	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,429	
	$\text{CuI} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185	
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07	
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12	
	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	+0,153	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337	
	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,52	
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \bar{e} = \text{CuCl}$	+0,53	
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \bar{e} = \text{CuBr}$	+0,64	
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} = \text{CuI}$	+0,84	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \bar{e} = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	+1,12	
	Молибден	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
		$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Mo}$	-0,20
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$		+0,154	
Мышьяк	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56	
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71	
Натрий	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714	
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250	
	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49	
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,476	
Олово	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,90	
	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25	
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136	
	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106	
	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Sn}$	+0,01	
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,151	

Продолжение приложения 1		
Элемент	Уравнение электродного процесса	E°, В
Ртуть	$\text{HgI}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\Gamma$	+0,038
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	+0,788
Рубидий	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,850
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,920
Свинец	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
	$\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,355
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
Селен	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,741
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
Сера	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,46
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,149
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{S}$	+0,141
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,22
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,357
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
Серебро	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = 2\text{CN}^- + \text{Ag}$	-0,29
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,373

Продолжение приложения 1		
Элемент	Уравнение электродного процесса	E°, В
	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
Сурьма	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675
	$\text{SbO}_3^+ + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
	$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,446
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
Теллур	$\text{Te} + 2\bar{e} = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,892
	$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
Углерод	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,475
Фосфор	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,39
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,383
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,39
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,383
	$\text{P}_{(\text{бел.})} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{PH}_3$	-0,276
Фтор	$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,063
	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,10
	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HF}_{(\text{p.})}$	+2,87
Хлор	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	+3,06
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,56
		+0,63

Продолжение приложения 1		
Элемент	Уравнение электродного процесса	E°, В
Хром	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,189
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,451
	$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	-0,913
	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,945
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,188
	$\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,477
Цезий	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,293
Цинк	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^- + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216

Общие константы устойчивости комплексных ионов  $K_{уст.} = 1/K_{нест.}$

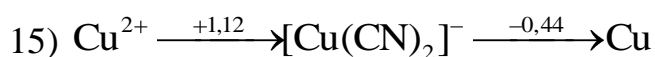
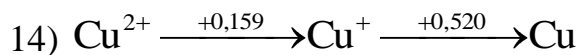
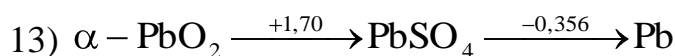
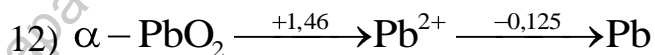
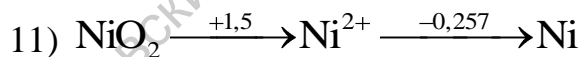
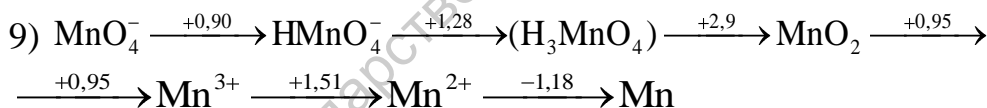
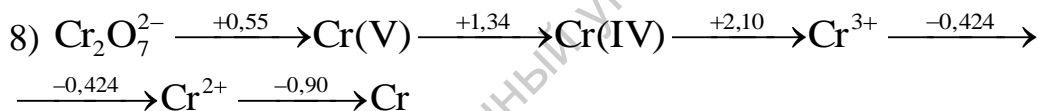
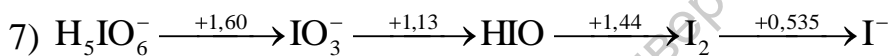
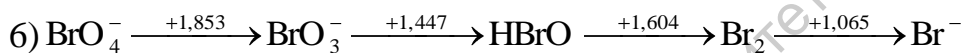
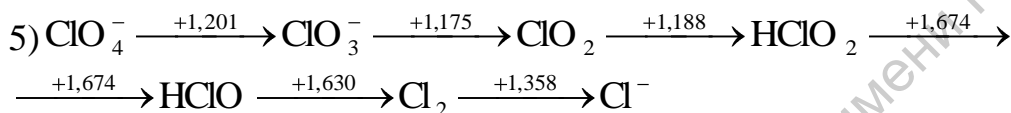
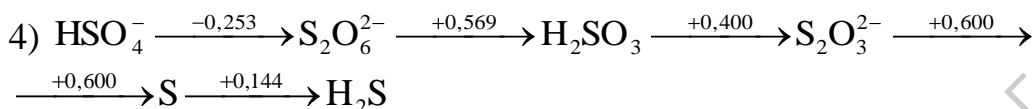
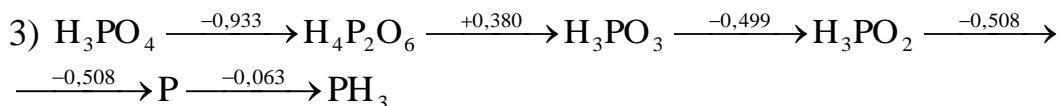
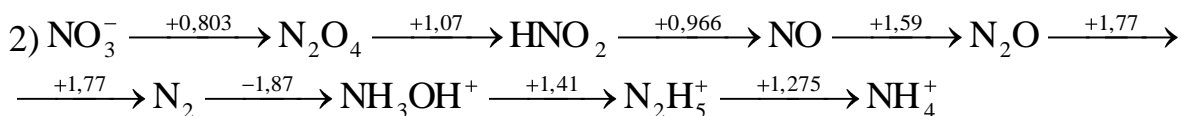
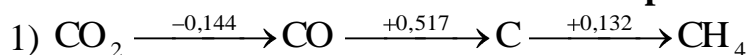
Комплексный ион	$K_{уст}$	$lgK_{уст}$
Аммиачные		
$Au(NH_3)_2^+$	$1 \cdot 10^{27}$	27
$Ag(NH_3)_2^+$	$1,74 \cdot 10^7$	7,24
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$3,63 \cdot 10^6$	6,56
$Co(NH_3)_6^{2+}$	$2,45 \cdot 10^4$	4,39
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$1,99 \cdot 10^{35}$	35,3
$Cu(NH_3)_2^+$	$7,25 \cdot 10^{10}$	10,86
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$	12,03
$Hg(NH_3)_4^{2+}$	$1,99 \cdot 10^{19}$	19,3
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1,02 \cdot 10^8$	8,01
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$5,01 \cdot 10^8$	8,7
Бромидные		
$AgBr_2^-$	$2,19 \cdot 10^7$	7,34
$AuBr_2^-$	$2,88 \cdot 10^{12}$	12,46
$BiBr_4^-$	$6,92 \cdot 10^7$	7,84
$CdBr_4^{2-}$	$5,01 \cdot 10^3$	3,7
$HgBr_4^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{21}$	21,00
$ZnBr_4^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	-2,5
Гидроксидные		
$Ag(OH)_2^-$	$1,00 \cdot 10^4$	4,0
$Al(OH)_4^-$	$1,00 \cdot 10^{33}$	33,0
$Cd(OH)_4^{2-}$	$2,63 \cdot 10^8$	8,42
$Cr(OH)_4^-$	$7,94 \cdot 10^{29}$	29,9
$Cu(OH)_4^{2-}$	$3,63 \cdot 10^{14}$	14,56
$Fe(OH)_4^{2-}$	$3,63 \cdot 10^8$	8,56
$Zn(OH)_4^{2-}$	$5,02 \cdot 10^{17}$	17,70
Иодидные		
$AgI_2^-$	$5,5 \cdot 10^{11}$	11,74
$BiI_4^-$	$8,91 \cdot 10^{14}$	14,95
$CdI_4^{2-}$	$2,24 \cdot 10^5$	5,35
$HgI_4^{2-}$	$6,76 \cdot 10^{29}$	29,83
$PbI_4^{2-}$	$8,32 \cdot 10^3$	3,92
$ZnI_4^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	-0,51
Нитритные		
$Ag(NO_2)_2^-$	$6,76 \cdot 10^2$	2,83
Изотиоционатные		
$Ag(NCS)_2^-$	$1,7 \cdot 10^8$	8,23

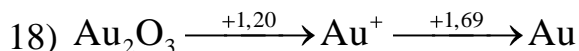
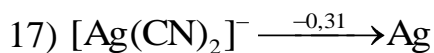
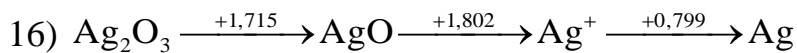


Комплексный ион	$K_{уст}$	$lgK_{уст}$
$Co(NCS)_4^{2-}$	$5,12 \cdot 10^{-1}$	-0,309
$Fe(NCS)_6^{3-}$	$1,70 \cdot 10^3$	3,23
$Fe(NCS)_4^-$	$3,39 \cdot 10^4$	4,53
$Hg(NCS)_4^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{21}$	21,23
Тиосульфатные		
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	13,46
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	$1,86 \cdot 10^{12}$	12,27
Фторидные		
$AlF_6^{3-}$	$4,68 \cdot 10^{20}$	20,67
$FeF_6^{3-}$	$1,26 \cdot 10^{16}$	16,10
Хлоридные		
$AgCl_2^-$	$1,1 \cdot 10^5$	5,04
$AuCl_4^-$	$2,0 \cdot 10^{21}$	21,30
$BiCl_6^{3-}$	$2,63 \cdot 10^6$	6,42
$CdCl_4^{2-}$	$5,01 \cdot 10$	1,7
$CuCl_2^-$	$2,24 \cdot 10^5$	5,35
$HgCl_4^{2-}$	$1,66 \cdot 10^{15}$	15,22
$SnCl_4^{2-}$	30,2	1,48
$SnCl_6^{2-}$	$6,61 \cdot 10^6$	6,82
$ZnCl_4^{2-}$	$10^{-1}$	-1,0
Цианидные		
$Ag(CN)_2^-$	$7,08 \cdot 10^{19}$	19,85
$Au(CN)_2^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$	38,3
$Au(CN)_4^-$	$10^{56}$	56
$Cd(CN)_4^{2-}$	$1,29 \cdot 10^{17}$	17,11
$Co(CN)_6^{4-}$	$1,23 \cdot 10^{19}$	19,09
$Co(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{64}$	64
$Cu(CN)_2^-$	$1,00 \cdot 10^{24}$	24
$Fe(CN)_6^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$	36,9
$Fe(CN)_6^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{43}$	43,9
$Hg(CN)_4^{2-}$	$9,33 \cdot 10^{38}$	38,97
$Ni(CN)_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$	31,0
Этилендиаминовые		
$Co(en)_3^{3+}$	$4,9 \cdot 10^{48}$	48,69
$Cu(en)_2^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$	20,13
$Ni(en)_3^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{19}$	19,11

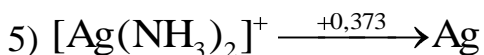
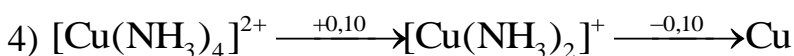
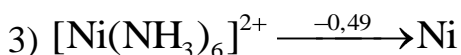
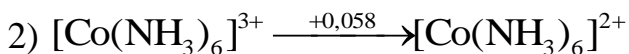
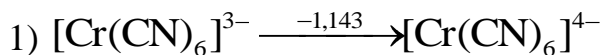
### Диаграммы Латимера

**pH = 0**

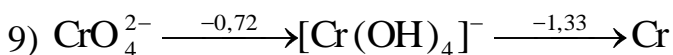
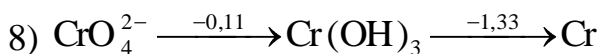
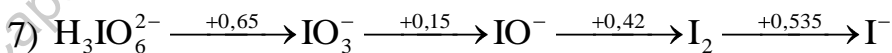
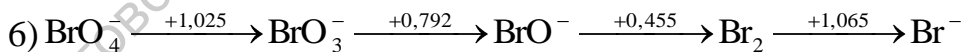
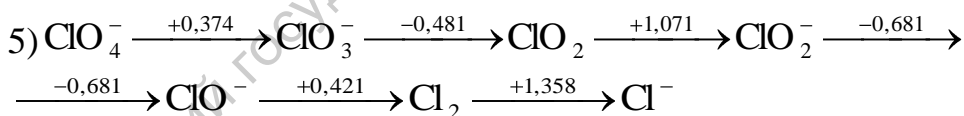
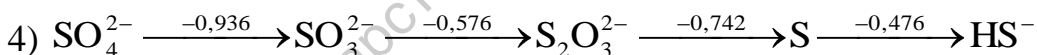
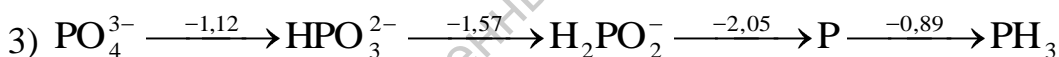
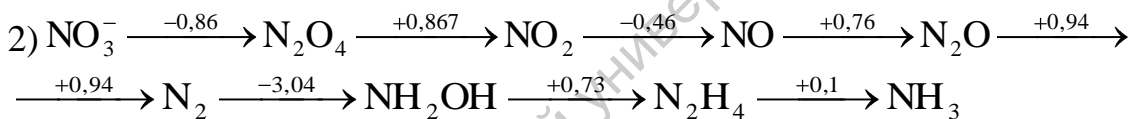


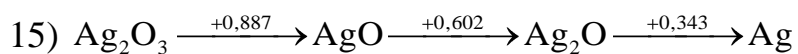
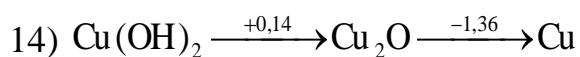
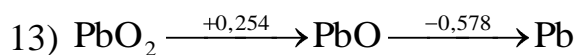
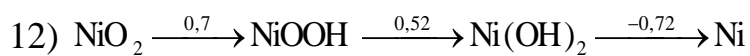
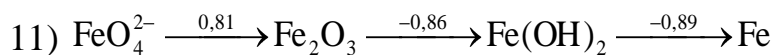
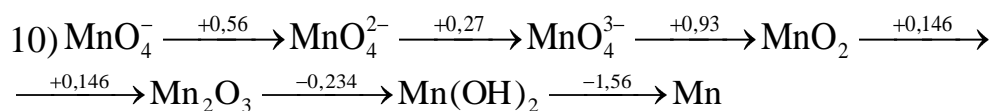


**pH = 7**



**pH = 14**





## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.	
Введение	2	
Глава 1. Основные понятия и определения. Составление уравнений окислительно-восстано-вительных реакций	3	
Глава 2. Стандартные окислительно-восстанови-тельные потенциалы. Константа равновесия окислительно-восстановительного процесса	15	
Глава 3. Понятие эквивалента окислителя и восстановителя. Диаграммы Латимера и Фроста	32	
Список использованной литературы	39	
Приложение 1	Стандартные электродные потенциалы $E^0$ в водных растворах при 298 К	40
Приложение 2	Общие константы устойчивости комплексных ионов	47
Приложение 3	Диаграммы Латимера	49