

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Институт химии
Кафедра аналитической химии

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К РЕШЕНИЮ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ
«ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ»**

к курсу «Аналитическая химия 1»
для студентов, осваивающих основную образовательную программу по направлениям
«Химия» и «Химия, физика и механика материалов»

Санкт-Петербург
2020

*Рекомендованы Учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ
в качестве методических указаний
Одобрены на заседании кафедры аналитической химии*

УДК 546

Рецензенты:

доцент кафедры неорганической химии СПбГУ к.х.н. М. Ю. Скрипкин;

доцент, к.х.н. Никитина Татьяна Георгиевна, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет Министерства здравоохранения Российской Федерации».

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ
«ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ» к курсу и практикуму
«Аналитическая химия 1» для студентов института химии / А.Е. Зеймаль, И.Д. Кучумова.
– СПб., 2020. – 30 с.

Методические указания по решению расчетных задач написаны преподавателями кафедры аналитической химии в соответствии с программой лекционного курса, семинарских и лабораторных занятий для студентов 2 курса института химии СПбГУ. В указаниях представлены основные типы задач, которые студентам полезно решить при изучении этой темы, приведены теоретические предпосылки и разобраны решения некоторых задач, имеющих практический интерес для аналитика. Предложены задачи для самостоятельной работы с ответами.

Окислительно-восстановительные равновесия. Определения.

Окислительно-восстановительными называют процессы, сопровождающиеся переносом электронов от одних групп атомов (восстановитель) к другим (окислитель). Поэтому окислительно-восстановительную реакцию обычно рассматривают как совокупность двух полуреакций:

$Red_1 - ne^- = Ox_1$ - вещество 1 переходит в свою окисленную форму;

$Ox_2 + ne^- = Red_2$ - вещество 2 переходит в восстановленную форму.

Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции справедливо уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где T – абсолютная температура, К;

R - молярная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

F – постоянная Фарадея, $9,65 \cdot 10^4$ Кл;

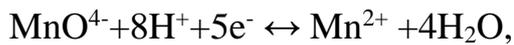
a – активности окисленной и восстановленной форм в растворе.

$E = E^0$ при температуре 298 К и давлении 1 атм и активностях всех участников полуреакции равных 1.

Если один из компонентов окислительно-восстановительного равновесия образует индивидуальную твердую или жидкую фазу, активность его принята равной единице. Если участник реакции образует газообразную фазу – вместо активности в уравнении Нернста стоит величина его парциального давления, отнесенная к стандартному атмосферному давлению.

Таким образом, E^0 может служить количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности вещества, присутствующего в растворе в обеих формах. В качестве точки отсчета ($E^0 = 0$ В) принят потенциал стандартного водородного электрода.

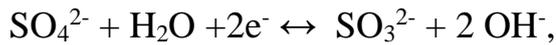
Если в полуреакции участвуют ионы водорода, например



уравнение Нернста для такой полуреакции будет выглядеть следующим образом:

$$E = E^o + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Для полуреакции с участием гидроксид-ионов, например

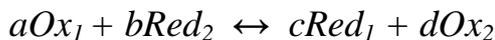


активность OH^- будет присутствовать в уравнении Нернста в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{SO}_3^{2-}} (a_{\text{OH}^-})^2}, \quad \text{а } E^o - \text{ стандартный потенциал этой}$$

полуреакции

Направление и глубину протекания окислительно-восстановительной реакции характеризуют константой равновесия, которая будет зависеть от величин стандартных потенциалов полуреакций. Реакцию



можно представить как совокупность двух полуреакций и для каждой записать уравнение Нернста:

$$E_1 = E_1^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^c},$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b},$$

где n – общее количество электронов, участвующих в реакции.

Реакция будет протекать до установления равновесия $E_1 = E_2$.

$$E_1^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^c} = E_2^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b},$$

$$E_1^o - E_2^o = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}^d}{a_{\text{Red}_2}^b} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^c} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}^d a_{\text{Red}_1}^c}{a_{\text{Red}_2}^b a_{\text{Ox}_1}^a} = \frac{RT}{nF} \ln K_p.$$

Подставим численные значения констант, перейдем от натуральных логарифмов к десятичным и при 25°C получим:

$$\lg K_p = \frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$$

С помощью константы равновесия можно оценить полноту протекания реакции и вычислять равновесные концентрации всех участников реакции после ее завершения.

1. Расчеты с использованием стандартных потенциалов.

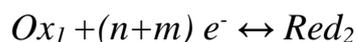
Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных полуреакций, записанных в форме полуреакции восстановления, приведены в справочных таблицах. Иногда их называют нормальными потенциалами. Следует помнить, что они вычислены без учета электростатических взаимодействий в растворе (ионная сила раствора принята равной нулю, а коэффициенты активности - единице) и концентрации (активности) всех участников полуреакции приняты равными единице. Если полуреакция сочетает в себе окислительно-восстановительный процесс и взаимодействия окисленной или восстановленной формы с другими компонентами раствора, - концентрации всех участников побочных взаимодействий также приняты равными единице (нормированы).

Многие полуреакции можно представить как сочетание двух и более процессов с известными константами. Стандартный потенциал такой полуреакции может быть вычислен. Рассмотрим различные

1. Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием двух полуреакций.



Стандартный потенциал для полуреакции



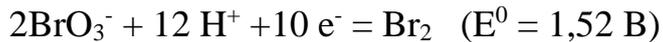
можно рассчитать по формуле

$$E_3^0 = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{m+n}$$

Пример 1.1. Вычислить стандартный потенциал полуреакции



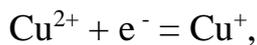
если известны стандартные потенциалы для полуреакций:



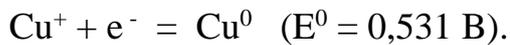
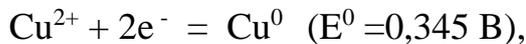
Интересующая нас полуреакция является суммой двух других, поэтому:

$$E^0 = \frac{1,52 \times 10 + 1,09 \times 2}{12} = 1,45 \text{ В}.$$

Пример 1.2. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



если известны стандартные потенциалы для полуреакций:



В этом примере требуется вычислить стандартный потенциал одной из стадий восстановления меди, поэтому:

$$E^0 = \frac{0,345 \times 2 - 0,531}{2-1} = 0,159 \text{ В}.$$

1.2. Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием процесса окисления-восстановления и реакции осадкообразования.

Пусть окисленная форма представляет собой малорастворимое соединение OxA с константой растворения K_s . Полуреакцию

$\text{OxA} + n\text{e}^- = \text{Red} + \text{A}$ можно представить как сумму процесса образования осадка $\text{Ox} + \text{A} = \text{OxA}$ и процесса восстановления



$$E = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

$$[\text{Ox}] = \frac{K_s}{[\text{A}]}.$$

Уравнение Нернста, описывающее оба процесса, будет выглядеть: $E = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_s}{[\text{A}][\text{Red}]}$.

Так как при расчете стандартного потенциала концентрации [Red] и [A] приняты равными единице

$$E_{AOx/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_s.$$

Аналогично, если осадок образует восстановленная форма, получим

$$E_{Ox/RedA}^0 = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0,059}{n} \lg K_s.$$

Пример 1.3.

Стандартный потенциал полуреакции $Ag^+ + e^- = Ag^0$ ($E^0 = 0,80$ В), рассчитать стандартный потенциал для полуреакции:



$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Ag^+]}{[Ag]}, [Ag^+] = \frac{K_s^0}{[Br^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{1}$$

$$E_x^0 = E^0 + 0,059 \lg 5 \cdot 10^{-13} = 0,800 - 0,726 = 0,074 \text{ В.}$$

Пример 1.4.

Рассчитать стандартный потенциал полуреакции $Ag_2S + 2e^- = 2Ag^0$. Константа растворения сульфида серебра $K_s^0 = 2 \cdot 10^{-50}$. В полуреакции участвуют два электрона.

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Ag^+]}{[Ag]}, [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s^0}{[S^{2-}]}}$$

$$E_x^0 = E^0 + (0,059/2) \lg 2 \cdot 10^{-50} = -0,67 \text{ В.}$$

1.3. Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием процесса окисления-восстановления и реакции комплексообразования.

Расчеты стандартных потенциалов в системах с комплексообразователем базируются на серьезном допущении – рассматривают существование только комплекса с максимальным лигандным числом и описывающую это равновесие общую константу β_n , а существованием промежуточных комплексных форм пренебрегают. Концентрации (активности) всех участников равновесия приняты равными 1.

Полуреакцию $OxL_N + n e^- = Red + N L$ можно представить как сумму двух процессов:

$$\text{Ox} + n e^- = \text{Red}, \quad E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \text{ и}$$

$\text{OxL}_N = \text{Ox} + N L$, с константой $\beta_N = \frac{[\text{OxL}_N]}{[\text{Ox}][L]^N}$. Выразим из константы равновесную концентрацию окисленной формы $[\text{Ox}] = \frac{[\text{OxL}_N]}{\beta_N [L]^N}$ и подставим в уравнение Нернста.

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_N]}{[\text{Red}][L]^N} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_N}.$$

По определению, концентрации всех участников равновесия равны 1.

$$E_{\text{OxL}_N/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_N}.$$

Аналогично, если в комплексообразовании с лигандом М участвует восстановленная форма

$$E_{\text{Ox/RedM}_M}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_M.$$

Если окисленная и восстановленная формы связаны в комплексные соединения, стандартный потенциал такой полуреакции вычисляют следующим образом:

$$E_{\text{OxL}_N/\text{Red M}_M}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_M}{\beta_N}.$$

Пример 1.5.

Стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}^0$ составляет 0,80 В, вычислить стандартный потенциал для этой полуреакции в 1М растворе аммиака с учетом константы устойчивости аммиачных комплексов серебра ($\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$). Образование комплекса по первой ступени пренебрегают, тогда

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1}{\beta_2 [\text{NH}_3]^2},$$

$$E_{(\text{ам})}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{1}{\beta_2 [\text{NH}_3]^2} = 0,800 - 0,427 = 0,373 \text{ В}$$

Пример 1.6.

Вычислить стандартный потенциал полуреакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Известен стандартный потенциал $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$ и

значения констант устойчивости цианидных комплексов железа (III) ($\beta_6^{\text{III}} = 7,9 \cdot 10^{43}$) и железа (II) ($\beta_6^{\text{II}} = 7,8 \cdot 10^{36}$).

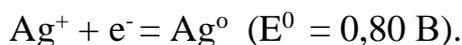
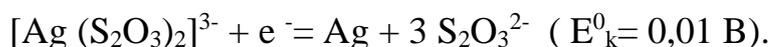
$$E^0 = E_{Fe}^0 + 0,059 \lg \frac{\beta_6^{\text{II}}}{\beta_6^{\text{III}}} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{7,8 \cdot 10^{36}}{7,9 \cdot 10^{43}} = 0,357 \text{ В.}$$

Вычисленные нами значения стандартных потенциалов полуреакций приблизительно (в пределах погрешности определения констант) соответствуют приведенным в справочной литературе.

Знание величин стандартных потенциалов полуреакций с участием комплексных или малорастворимых соединений позволяет решать и обратную задачу – рассчитывать значения констант устойчивости и констант растворения малорастворимых соединений. Измерение потенциалов в реальных растворах и последующая экстраполяция на «стандартные условия» – это один из способов определения констант.

Пример 1.7.

Рассчитать значение константы устойчивости комплекса $[\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, если известны:

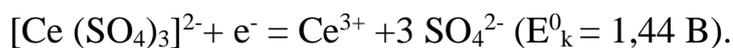
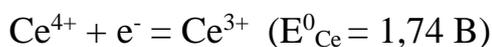


$$E_k^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg \beta_2; \lg \beta_2 = \frac{0,80 - 0,01}{0,059} = 13,39, \text{ отсюда } \beta_2 = 2,45 \cdot 10^{13}.$$

Пример 1.8.

Рассчитать значение константы устойчивости β_3 комплекса $[\text{Ce} (\text{SO}_4)_3]^{2-}$.

По справочным данным, стандартные потенциалы полуреакций:



Кроме того, для Ce(III) приведена константа устойчивости сульфатного комплекса $[\text{CeSO}_4]^+$ $\lg \beta_1 = 3,72$.

$$E_k^0 = E_{\text{Ce}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}(\text{SO}_4)]_3}{[\text{Ce}^{3+}][\text{SO}_4]^3}.$$

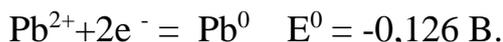
Поскольку в уравнении полуреакции ($E_k^0 = 1,44 \text{ В}$) присутствует комплексная форма только для Ce(IV), а ион Ce (III) записан без лигандов (то

есть в виде аквакомплексов), мы не должны учитывать в расчетах комплексообразование Ce(III) !

$$E_{\text{к}}^0 = E_{\text{Ce}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_3}, \lg \beta_3 = \frac{1,74 - 1,44}{0,059} = 5,085; \text{ отсюда } \beta_3 = 1,2 \cdot 10^5$$

Пример 1.9.

Рассчитать произведение растворимости (K_s^0) осадка PbSO_4 .



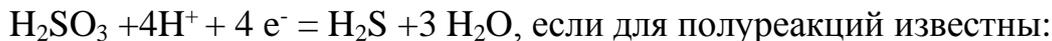
$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}^{2+}}^0 = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg K_s^0.$$

$$\lg K_s^0 = \frac{\Delta E \times 2}{0,059} = -7,76. \quad K_s^0 = 1,74 \cdot 10^{-8}.$$

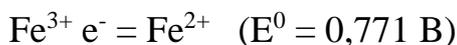
В справочных таблицах: $K_s^0(\text{PbSO}_4) 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Задачи.

1.1. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



1.2. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



1.3. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



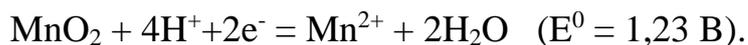
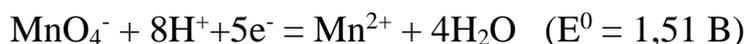
1.4. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции





1.5. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции

$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, если известны потенциалы полуреакций:



1.6. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции

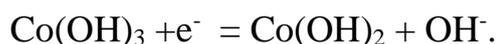
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$, если известен потенциал полуреакции:

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag} \quad (E^0 = 0,80 \text{ В})$ и произведение растворимости хромата серебра: $K^0_{\text{S}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

1.7. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции

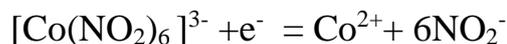
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$, если известен стандартный потенциал полуреакции: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2 \text{Hg} \quad (E^0 = 0,792 \text{ В})$ и константа растворимости соли $K^0_{\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-18}$.

1.8. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции

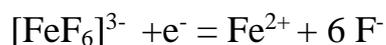


Известны стандартный потенциал для полуреакции $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$ ($E^0 = 1,81 \text{ В}$) и произведения растворимости для гидроксидов кобальта: $K^0_{\text{S}}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 2,0 \cdot 10^{-16}$; $K^0_{\text{S}}(\text{Co}(\text{OH})_3) = 4 \cdot 10^{-45}$.

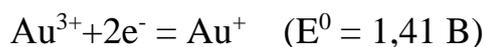
1.9. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



1.10. Рассчитать стандартный потенциал полуреакции



1.11. Вычислить константу устойчивости роданидного комплекса золота $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$, если известны стандартные потенциалы полуреакций:



2. Расчет величин формальных потенциалов.

При более строгих расчетах, проводимых для реальных условий, используют формальные (условные) потенциалы. Формальным потенциалом (E^{01}) принято называть потенциал полуреакции, записанной в форме восстановления, при условии, что активности окисленной и восстановленной форм равны 1 (или их отношение равно 1), а активности (концентрации) всех остальных веществ в системе известны или заданы.

Представим активности окисленной и восстановленной форм в уравнении Нернста как произведение общих концентраций (C), коэффициентов активности (γ) и долей этих форм в растворе (α) с учетом возможных конкурирующих взаимодействий (осаждения, комплексообразования и протонирования): $a = \alpha\gamma C$.

Тогда уравнение Нернста $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$, запишется как

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}\gamma_{Ox}C_{Ox}}{\alpha_{Red}\gamma_{Red}C_{Red}}.$$

Представим логарифм произведения как сумму логарифмов:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}.$$

Слагаемые, характеризующие вклад конкурирующих взаимодействий и влияние ионной силы раствора войдут в величину формального потенциала:

$$E^{01} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}.$$

$$E = E^{01} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}.$$

Усредненные значения коэффициентов активности γ_i рассчитывают по уравнению Дэвиса:

$$-\frac{\lg \gamma_i}{z_i^2} = \frac{0,51\sqrt{\mu}}{1+1,5\sqrt{\mu}} - 0,2\mu,$$

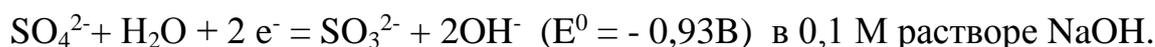
где μ - общая ионная сила раствора, $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$.

Основное различие между стандартным и формальным потенциалами вносит слагаемое, отражающее факторы конкурирующих реакций с окисленной и восстановленной формами. Слагаемым, содержащим коэффициенты активности, чаще всего пренебрегают. Но в некоторых случаях это может привести к существенным искажениям результатов.

2.1. Расчет формальных потенциалов для полуреакций с участием ионов водорода (гидроксид-ионов).

Пример 2.1.

Рассчитать формальный потенциал для полуреакции



Запишем уравнение Нернста для этой полуреакции

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}][\text{OH}^-]^2}.$$

$$E^{01} = -0,93 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1 [0,1]^2} = -0,870\text{В.}$$

Общая ионная сила в 0,1 М растворе NaOH равна 0,1 М. Усредненные коэффициенты активности для однозарядных ионов составляют величину 0,81, для двухзарядных – 0,44 .

$$E^{01} = -0,93 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,44}{0,44 [0,081]^2} = -0,865\text{В.}$$

Как видим, в этом примере учет ионной силы раствора внес вклад 0,005 В в величину формального потенциала.

Пример 2.2..

Рассчитать величину формального потенциала окисления сульфита до сульфата в 10^{-3}М растворе HCl.



H_2SO_3 : $K_{a,1} = 1,58 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}.$$

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}.$$

Факторы, связанные с ионной силой раствора не будем рассматривать. Рассчитаем долю H_2SO_3 при $\text{pH} = 3$. Сульфат-ион присутствует в депротонированной форме ($\alpha=1$)

$$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} = 5,95 \cdot 10^{-2}$$

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[1 \cdot 10^{-3}]^4}{[5,95 \cdot 10^{-2}]} = 0,170 - 0,318 = -0,148 \text{ В.}$$

Пример 2.3.

Рассчитать величину формального потенциала окисления сульфита до сульфата в растворе с $\text{pH} = 3$ и общей ионной силой раствора 0,2 М.



H_2SO_3 : $K_{a,1} = 1,58 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}.$$

При ионной силе 0,2 М коэффициенты активности однозарядных ионов составляют 0,80; двухзарядных ионов - 0,41. Активность ионов водорода равна $0,8 \cdot 10^{-3}$.

Рассчитаем долю недиссоциированной формы сернистой кислоты с учетом коэффициентов активности.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{(a_{\text{H}})^2}{(a_{\text{H}})^2 + (a_{\text{H}})K_1 + K_1K_2} = 4,82 \cdot 10^{-2}$$

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[a_{\text{H}}]^4}{\alpha_{Red}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\gamma_{Ox}=0,41}{\gamma_{Red}=1} = 0,170 - 0,322 - 0,011 = -0,163\text{В.}$$

Как видно из рассмотренных нами примеров, изменение ионной силы раствора повлияло на величину формального потенциала, изменение составило 0,015 В. Значимо это или нет – зависит от конкретной задачи.

2.2. Расчет формальных потенциалов, для окислительно-восстановительных процессов протекающих в условиях комплексообразования окисленной или восстановленной форм.

Расчет потенциалов для реальных систем может быть сопряжен с некоторыми сложностями, так как константы устойчивости, приведенные в справочных таблицах, определены разными авторами, разными методами и в различных условиях. Если мы используем в расчетах стандартный потенциал полуреакции с участием лигандов, следует помнить, что он вычислен для концентрации лиганда 1М, а количество лигандов в комплексном ионе зависит от его концентрации в растворе.

Общий подход к расчетам:

-рассчитывают равновесную концентрацию лиганда при заданном значении рН (или активность лиганда с учетом ионной силы раствора)

$$\alpha_L = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}; [L] = C_L \times \alpha_L;$$

-рассчитывают долю не связанного в комплекс металла с учетом констант устойчивости всех форм комплексного соединения при известной концентрации лиганда:

$$\alpha_{Me} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \dots};$$

когда в растворе присутствуют несколько лигандов – учитывают все формы, в которых ион металла может существовать в растворе;

-рассчитывают формальный потенциал по формуле

$$E^{01} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox} \gamma_{Ox}}{\alpha_{Red} \gamma_{Red}}.$$

Если конечная цель расчетов – вычисление равновесных концентраций после завершения реакции, чаще всего при расчетах формальных потенциалов пренебрегают коэффициентами активности окисленной и восстановленной форм.

Пример 2.4.

Рассчитать формальный потенциал восстановления Fe(III) до Fe(II) ($E^0=0,771В$) в растворах роданида калия а) 0,1 М и б) 1 М.

$$[Fe(SCN)_n] : \beta_1=1 \cdot 10^3, \beta_2=2 \cdot 10^4, \beta_3= 4,3 \cdot 10^4, \beta_4= 3,4 \cdot 10^4, \beta_5=1,7 \cdot 10^4.$$

$$E^{01} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Fe^{3+}} \gamma_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}} \gamma_{Fe^{2+}}}$$

Роданид – анион сильной кислоты, возможность протонирования учитывать не нужно.

а) Рассчитаем долю Fe(III), не связанного в комплекс:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^3 [0,1] + 2 \cdot 10^4 [0,1]^2 + 4,3 \cdot 10^4 [0,1]^3 + 3,4 \cdot 10^4 [0,1]^4 + 1,7 \cdot 10^4 [0,1]^5};$$

$\alpha_{Fe^{3+}} = 2,88 \cdot 10^{-3}$. В ходе расчетов видно, что преобладающими формами являются комплексы с лигандным числом 2 и 3.

$$E^{01} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{2,88 \cdot 10^{-3}}{1} = 0,771 - 0,150 = 0,621 \text{ В.}$$

Если учесть коэффициенты активности при ионной силе 0,1 М (для однозарядного иона – 0,81, $\gamma_{Fe^{2+}} = 0,44$; $\gamma_{Fe^{3+}} = 0,16$):

$$a_{SCN} = 0,81 \times 0,1 = 8,1 \times 10^{-2}; \text{ доля Fe(III) изменится: } \alpha_{Fe^{3+}} = 4,2 \cdot 10^{-3}.$$

$$E^{01} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \gamma_{Ox}(=0,16)}{\gamma_{Red}(=0,44)} = 0,771 - 0,166 = 0,605 \text{ В.}$$

б) В 1М растворе роданида калия рассчитаем $\alpha_{Fe^{3+}} = 8,57 \cdot 10^{-6}$.

$$E^{01} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{8,57 \cdot 10^{-6}}{1} = 0,771 - 0,299 = 0,472 \text{ В.}$$

Коэффициенты активности при ионной силе 1М близки к единице: $\gamma_{Fe^{2+}} = 0,96$; $\gamma_{Fe^{3+}} = 0,91$.

$$E^{01} = 0,771 - 0,299 - 0,001 = 0,471 \text{ В.}$$

Пример 2.5.

Рассчитать формальный потенциал полуреакции: $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ ($E^0 = 0,159 \text{ В}$) в 0,1 М растворе аммиака ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$[Cu(NH_3)_n]^{2+}: \beta_1 = 1 \cdot 10^4, \beta_2 = 2 \cdot 10^7, \beta_3 = 1,15 \cdot 10^{10}, \beta_4 = 1,7 \cdot 10^{12}.$$

$$[Cu(OH)_n]^{(2-n)+}: \beta_1 = 1 \cdot 10^6, \beta_2 = 1,5 \cdot 10^{13}, \beta_3 = 2,6 \cdot 10^{14}, \beta_4 = 3,6 \cdot 10^{14}.$$

$$[Cu(NH_3)_n]^+: \beta_1 = 8,5 \cdot 10^5, \beta_2 = 7,24 \cdot 10^{10}.$$

Рассчитаем $[OH^-]$ в 0,1 М растворе аммиака ($1,34 \cdot 10^{-3}$), доли окисленной и восстановленной форм меди: $\alpha_{Cu^{2+}} = 8,41 \cdot 10^{-9}$ $\alpha_{Cu^+} = 1,38 \cdot 10^{-9}$. Ионная сила в 0,1 М аммиака близка к нулю: $\gamma = 1$.

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\alpha_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^+}} = 0,159 + 0,046 = 0,205 \text{ В.}$$

2.3. Расчет формальных потенциалов для полуреакций, протекающих в условиях образования осадка одной из форм.

Пример 2.6.

Рассчитать формальный потенциал полуреакции: $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ ($E^0 = 0,159 \text{ В}$) в растворе: 10^{-2} М по бромиду калия и 10^{-1} М по сульфату калия; K_S^0 для $CuBr$ составляет $5,25 \cdot 10^{-9}$.

Рассчитаем ионную силу раствора и коэффициенты активности:

$$\mu = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ М}; \quad \gamma_{Br^-} = 0,81; \quad \gamma_{Cu^{2+}} = 0,42; \quad \gamma_{Cu^+} = 0,81.$$

Рассчитаем формальный потенциал по формуле:

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\gamma_{Cu^{2+}} \gamma_{Br^-} C_{Br}}{\gamma_{Cu^+} K_S^0} = 0,159 + 0,348 = 0,507 \text{ В}$$

Если не учитывать влияние ионной силы раствора:

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{Br}}{K_S^0} = 0,159 + 0,370 = 0,529 \text{ В.}$$

Пример 2.7.

Рассчитать формальный потенциал полуреакции $0,05 \text{ М KSCN}$.

$$[Cu(SCN)_n]^{+(2-n)} + e^- = CuSCN. \quad (K_S^0 = 4,8 \cdot 10^{-15}); \quad E^0_{Cu} = 0,159 \text{ В.}$$

$$[Cu(SCN)_n]: \quad \beta_1 = 2 \cdot 10^2, \quad \beta_2 = 4,47 \cdot 10^3, \quad \beta_3 = 1,55 \cdot 10^5, \quad \beta_4 = 3 \cdot 10^6.$$

Окисленная форма участвует в реакции комплексообразования, восстановленная форма образует с лигандом малорастворимое соединение.

$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\alpha_{Cu^{2+}} \gamma_{Cu^{2+}} [SCN]^- \gamma_{SCN}}{\gamma_{Cu^+} K_S^0}.$$

Рассчитаем, пренебрегая коэффициентами активности:

$$\alpha_{Cu^{2+}} = 1,66 \cdot 10^{-2}, \quad E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1,66 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-2}}{4,8 \cdot 10^{-15}} = 0,159 + 0,663 = 0,823 \text{ В.}$$

С учетом ионной силы раствора $0,05 \text{ М}$ - коэффициенты активности $\gamma_{SCN^-} = 0,84$; $\gamma_{Cu^{2+}} = 0,50$; $\gamma_{Cu^+} = 0,84$. При активности $a_{SCN} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ получим

$$\alpha_{Cu^{2+}} = 2,624 \cdot 10^{-2}, \quad E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{2,62 \cdot 10^{-2} \times 0,50 \times 4,2 \cdot 10^{-2}}{0,84 \times 4,8 \cdot 10^{-15}} = 0,159 + 0,657 = 0,816 \text{ В.}$$

Задачи.

2.1. Рассчитать формальный потенциал полуреакции

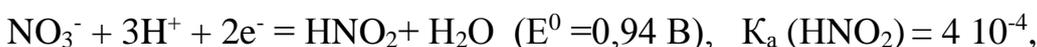


2.2. Рассчитать формальный потенциал полуреакции



$$K_a(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}.$$

2.3. Рассчитать формальный потенциал полуреакции



а) при pH=3, б) при pH=5.

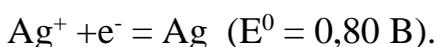
2.4. Рассчитать формальный потенциал полуреакции



$$K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}; \quad \text{H}_2\text{SO}_3: K_{a,1} = 1,58 \cdot 10^{-2}, \quad K_{a,2} = 6,3 \cdot 10^{-8}.$$

Влиянием ионной силы раствора можно пренебречь.

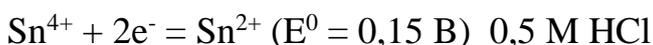
2.5. Рассчитать формальный потенциал полуреакции в 10^{-2} М KBr.



2.6. Рассчитать формальный потенциал полуреакции

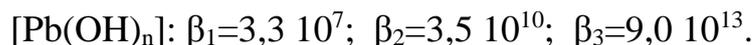
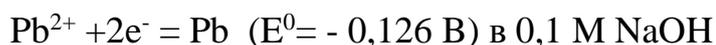
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$..при pH = 3, если известен $E^0 = 0,447 \text{ В}$ и известны константы диссоциации H_2CrO_4 : $K_{a,1} = 1,6 \cdot 10^{-1}$, $K_{a,2} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

2.7. Рассчитать формальный потенциал полуреакции



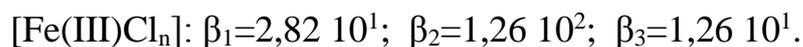
$$[\text{SnCl}_n]: \beta_1 = 3,24 \cdot 10^1; \quad \beta_2 = 1,74 \cdot 10^2; \quad \beta_3 = 1,07 \cdot 10^2, \quad \beta_4 = 3,0 \cdot 10^1.$$

2.8. Рассчитать формальный потенциал полуреакции

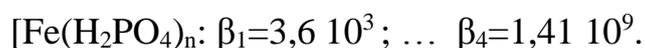
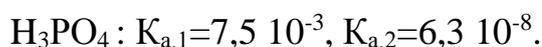


2.9. Рассчитать формальный потенциал полуреакции

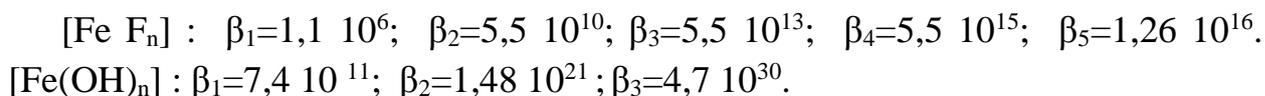
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,771 \text{ В}$) в среде $0,1 \text{ М HCl}$ с учетом ионной силы раствора.



2.10. Рассчитать формальный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ($E^0=0,771 \text{ В}$) в $0,1 \text{ М H}_3\text{PO}_4$ с учетом ионной силы раствора.

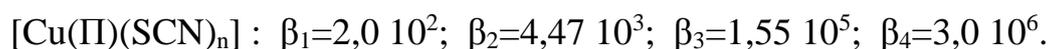


2.11. Рассчитать формальный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ($E^0=0,771 \text{ В}$) в $0,1 \text{ М NaF}$. $\text{HF}: K_a=6,6 \cdot 10^{-4}$.



2.12. Рассчитать формальный потенциал полуреакции

$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ ($E^0=0,159 \text{ В}$) в растворе $0,5 \text{ М KSCN}$, если $K_s^0(\text{CuSCN}) = 4,8 \cdot 10^{-15}$, а) учитывая ионную силу раствора и б) без учета ионной силы.



3. Расчет констант равновесия и равновесных концентраций участников реакций с помощью стандартных и формальных потенциалов.

Рассмотрим несколько примеров, позволяющих понять, как правильно выбрать условия и допущения в зависимости от стоящей задачи.

Пример 3.1.

Рассчитать термодинамическую константу равновесия реакции между железом (III) и иодид-ионом. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,771 \text{ В}$); $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ ($E^0 = 0,535 \text{ В}$)

$$\lg K_p^0 = \frac{\Delta E^0 \times n}{0,059} = \frac{(0,771 - 0,535) \times 2}{0,059} = 8,0$$

$$K_p^0 = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2 \times a_{I_2}}{(a_{Fe^{3+}})^2 \times (a_{I^-})^2} = 10^8.$$

Пример 3.2.

Рассчитать константу равновесия реакции между нитратом железа (III) и иодидом калия в среде 0,1 М HNO₃ и рассчитать концентрации реагирующих веществ после завершения реакции. Исходные концентрации реагирующих веществ: Fe(NO₃)₃ - 2 · 10⁻²М; KI - 2 · 10⁻² М. Влиянием общей ионной силы раствора пренебречь.



$$\lg K_p^1 = \frac{\Delta E^0 \times n}{0,059} = \frac{(0,771 - 0,535) \times 2}{0,059} = 8,0.$$

Допустим, что реакция протекает до конца. Обозначим концентрации непрореагировавших веществ [Fe³⁺] = [I⁻] = X. Тогда концентрации продуктов реакции после установления равновесия составят:

$$Fe(NO_3)_2 = C_{исх} - X \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}; \quad I_2 = C_{исх} - X \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Подставим численные значения в выражение для константы и рассчитаем X.

$$K_p^1 = \frac{[Fe^{2+}]^2 \times [I_2]^1}{[Fe^{3+}]^2 \times [I^-]^2} = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2 \times 1 \cdot 10^{-2}}{(X)^2 \times (X)^2} = 1 \cdot 10^8. \quad (X)^4 = 4 \cdot 10^{-14}.$$

$$X = [Fe^{3+}] = [I^-] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Наше допущение, что реакция протекает полно, было не совсем корректным. Для более строгого расчета нужно подставить в константу исправленные значения [Fe(NO₃)₂] = 1,96 · 10⁻²М, [I₂] = 0,98 · 10⁻²М и сделать пересчет.

Реакцию с таким значением константы равновесия (при стехиометрии реакции 1:2) нельзя применять для прямого титриметрического анализа – систематическая ошибка составит более 5%.

Если исходные вещества были добавлены не в стехиометрическом соотношении, например Fe(NO₃)₂ - 2 · 10⁻²М; KI - 3 · 10⁻² М, после установления равновесия мы получим: [Fe(NO₃)₂] ≈ 2 · 10⁻²М; [I₂] ≈ 1 · 10⁻²М; [KI] = 1 · 10⁻² М.

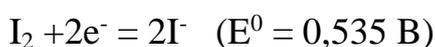
$$K^1 = \frac{[Fe^{2+}]^2 \times [I_2]^1}{[Fe^{3+}]^2 \times [I^-]^2} = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2 \times 1 \cdot 10^{-2}}{(x)^2 \times (10^{-2})^2} = 1 \cdot 10^8, [Fe^{3+}]^2 = 4 \cdot 10^{-10}, [Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-5} M.$$

Процесс восстановления железа будет протекать достаточно полно только в присутствии избытка иодид-ионов.

Пример 3.3.

Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации веществ после завершения реакции:

$K_2SO_3 + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2KI + 2H^+$ в растворе с $pH = 2,0$. Исходные концентрации реагирующих веществ: $K_2SO_3 - 1 \cdot 10^{-2} M$, $I_2 - 1 \cdot 10^{-2} M$; ионная сила раствора не задана. Известны стандартные потенциалы полуреакций



и константы диссоциации: для H_2SO_3 : $K_{a,1} = 1,58 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$; для H_2SO_4 : $K_{a,2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

- Рассчитаем формальный потенциал для полуреакции

$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$ при $pH = 2$. Вычислим доли тех форм компонентов, которые представлены в уравнении полуреакции:

$$\alpha_{H_2SO_3} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}} = 0,388. \quad \alpha_{SO_4^{2-}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a,2}} = 0,536.$$

$$E^{01} = 0,17 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{SO_4^{2-}} \times (H^+)^4}{\alpha_{H_2SO_3}} = 0,17 - 0,23 = -0,06 V.$$

Потенциал пары $I_2 / 2I^-$ не зависит от кислотности раствора.

- Рассчитаем условную константу равновесия реакции:

$$\lg K^1 = \frac{(0,535 + 0,060) \times 2}{0,059} = 20,17. \quad K^1 = \frac{[SO_4^{2-}] \times [I^-]^2}{[H_2SO_3] \times [I_2]} = 1,48 \cdot 10^{20}.$$

В выражение для константы K^1 не входит концентрация иона водорода, так как это условие мы уже учли при расчете формального потенциала. Константа велика, реакция протекает полно, мы можем принять, что после установления равновесия $[SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} M$; $[I^-] = 2 \cdot 10^{-2} M$.

- Обозначим равновесные концентрации непрореагировавших веществ $[H_2SO_3] = [I_2] = X$ и подставим численные значения концентраций продуктов реакции в выражение для константы, тогда:

$$X^2 = \frac{[SO_4^{2-}] \times [I^-]^2}{K^1} = 2,7 \cdot 10^{-24}.$$

После завершения реакции $[H_2SO_3] = [I_2] = 1,65 \cdot 10^{-12}$ М.

Проведем расчеты для того же примера через стандартные потенциалы. Здесь мы не сможем учесть возможное протонирование окисленной и восстановленной форм. Расчет будет менее точен.

$$\text{Рассчитаем константу реакции: } \lg K^0 = \frac{(0,535 - 0,170) \times 2}{0,059} = 12,37.$$

$$K^0 = \frac{[SO_4^{2-}] \times [I^-]^2 \times [H^+]^4}{[H_2SO_3] \times [I_2]} = 2,36 \cdot 10^{12}.$$

Подставим в выражение для константы численные значения концентраций, и рассчитаем: $X^2 = 1,7 \cdot 10^{-24}$; $[H_2SO_3] = [I_2] = 1,3 \cdot 10^{-12}$ М.

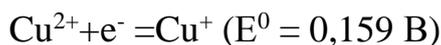
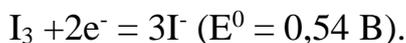
В этом примере мы получили незначительные расхождения в расчетах. При других значениях pH разница может оказаться существенной.

Пример 3.4.

Рассчитать константу равновесия и равновесную концентрацию Cu^{2+} после установления равновесия в реакции:



Исходные концентрации реагирующих веществ: $CuSO_4 = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $KI = 1,10^{-1}$ М. Иодид-ион в этой реакции выступает как восстановитель и как реагент-осадкообразователь с восстановленной формой меди.



a) Воспользуемся стандартным потенциалом полуреакции $E^0_{CuI} = 0,860$ В, учитывая K_s^0 и рассчитанным при $a_{I^-} = 1$.

$$\lg K_p = \frac{(0,860 - 0,540)}{0,059} = 5,423;$$

В выражение для константы равновесия реакции концентрация иодид-иона входит во второй степени:

$$K_p = \frac{[I_2]^{1/2}}{[Cu^{2+}][I^-]^2} = 2,65 \cdot 10^5.$$

Допустим, что для реакции со стехиометрией 1:1 такое значение константы равновесия позволяет считать ее протекающей полно. Тогда после установления равновесия $[I_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[I^-] = C_{KI} - 2C_{Cu} = 0,08 \text{ М}$. Иодид-ион присутствует в избытке. Подставим равновесные концентрации участников реакции в выражение для константы и рассчитаем $[Cu^{2+}]$.

$$K_p = \frac{[0,005]^{1/2}}{[Cu^{2+}][0,08]^2} = 2,65 \cdot 10^5, \text{ отсюда } [Cu^{2+}] = 4,17 \cdot 10^{-5}.$$

б) Рассчитаем формальный потенциал E^{01} при $[I^-] = 0,08 \text{ М}$.

$$E^{01} = E^0 + 0,059 \lg \frac{[I^-]}{K_S} = 0,159 + 0,641 = 0,800 \text{ В}; \lg K_p^1 = 4,407.$$

Здесь при расчете формального потенциала с учетом образования осадка мы уже учли равновесную концентрацию иодид-иона как осадителя; поэтому в выражении для константы она присутствует в первой степени:

$$K_p^1 = \frac{[I_2]^{1/2}}{[Cu^{2+}][I^-]^1} = 2,55 \cdot 10^4. [Cu^{2+}] = 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

С учетом общей ионной силы раствора $\mu = 0,11$ ($10^{-2} \text{ М } K_2SO_4 + 8 \cdot 10^{-2} \text{ М } KI$), $\gamma_I = 0,81$, эффективно действующая концентрация иодида $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

$$K_p = \frac{[0,005]^{1/2}}{[Cu^{2+}][0,065]^1} = 2,55 \cdot 10^4. \text{ Тогда } [Cu^{2+}] = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

в) Мы могли бы рассчитать это равновесие, используя полуреакцию



$$\lg K_p = \frac{(0,159 - 0,540)}{0,059} = -6,458. K_p = 3,48 \cdot 10^{-7}.$$

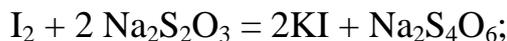
Но тогда константа равновесия реакции должна быть записана следующим образом:

$$K_p = 3,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[I_2]^{1/2} [Cu^+]}{[Cu^{2+}][I^-]^1} = \frac{[I_2]^{1/2} K_S}{[Cu^{2+}][I^-]^2}, \text{ поскольку } [Cu^+] = \frac{K_S}{[I^-]}.$$

Подставив равновесные концентрации и $K_S^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$, получим те же значения $[Cu^{2+}] = 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Задачи

3.1. Рассчитать константу равновесия и равновесную концентрацию иода после завершения реакции



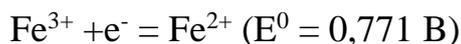
Исходные концентрации веществ: 10^{-2} М раствор иода (в 10^{-1} М растворе KI), $2 \cdot 10^{-2}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Стандартные потенциалы полуреакций



3.2. Рассчитать условную константу равновесия и концентрацию железа (II) после завершения реакции.



Исходные концентрации веществ: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{HNO}_3 = 0,3$ М. Стандартные потенциалы полуреакций:



3.3. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации веществ после завершения реакции:

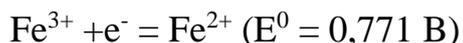
$\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{KI} + 2\text{H}^+$ в буферном растворе с $\text{pH} = 5,0$. Исходные концентрации реагирующих веществ: $\text{K}_2\text{SO}_3 = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{I}_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ М; общая ионная сила раствора 0,1 М. Стандартные потенциалы полуреакций



3.4. Рассчитать константу равновесия и концентрации железа (II) и бихромат-иона после завершения реакции.



Исходные концентрации веществ: $\text{FeCl}_2 = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{HCl} = 3$ М. Стандартные потенциалы полуреакций:





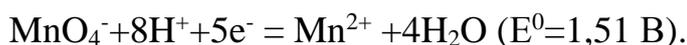
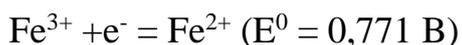
3.5. Рассчитать $[\text{H}^+]$, константу равновесия и концентрацию железа (II) после завершения реакции.



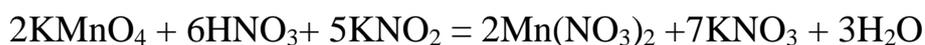
Исходные концентрации веществ: $\text{Fe SO}_4 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\text{KMnO}_4 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,20 \text{ М}$. $K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

Константы устойчивости комплексов $[\text{Fe(III)(SO}_4)_n]$ $\beta_1 = 1,1 \cdot 10^4$; $\beta_2 = 2,4 \cdot 10^5$; $[\text{Fe(II)SO}_4]$ $\beta_1 = 2 \cdot 10^2$.

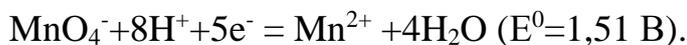
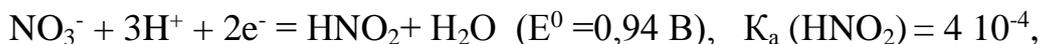
Стандартные потенциалы полуреакций:



3.6. Титрование перманганата калия $0,02 \text{ М}$ в среде $0,15 \text{ М}$ азотной кислоты раствором нитрита калия $0,05 \text{ М}$. Рассчитать константу равновесия и концентрации реагирующих веществ в точке эквивалентности. Фактором разбавления можно пренебречь.



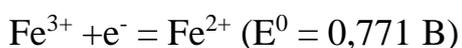
Стандартные потенциалы полуреакций



3.7. Рассчитать константу равновесия и концентрации железа (II) и бихромат-иона после завершения реакции.



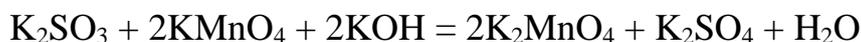
Исходные концентрации веществ: $\text{FeCl}_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $\text{HCl} = 0,2 \text{ М}$. Стандартные потенциалы полуреакций:



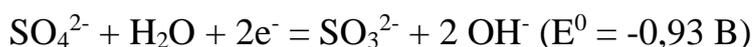
$$[\text{Fe(III)Cl}_n]: \beta_1=2,82 \cdot 10^1; \beta_2=1,26 \cdot 10^2; \beta_3=1,26 \cdot 10^1.$$

$$[\text{Fe(II)Cl}_n]: \beta_1=2,3 \cdot 10^0; \beta_2=2,5 \cdot 10^0.$$

3.8. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации непрореагировавших веществ в реакции



Исходные концентрации реагентов K_2SO_3 0,05 М; KMnO_4 0,10 М; KOH 0,20 М.



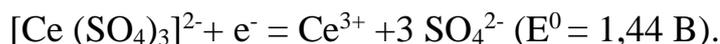
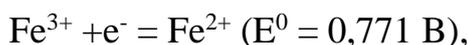
3.9. Рассчитать формальный потенциал, константу равновесия и концентрацию железа (II) после завершения реакции.



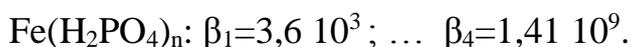
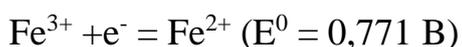
Исходные концентрации реагирующих веществ: FeSO_4 и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ $1 \cdot 10^{-2}$ М, H_2SO_4 10^{-1} М. $K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

Константы устойчивости комплексов железа

$$[\text{Fe(III)(SO}_4)_n]: \beta_1 = 1,1 \cdot 10^4, \beta_2 = 2,4 \cdot 10^5; [\text{Fe(II):SO}_4]: \beta_1 = 2 \cdot 10^2.$$



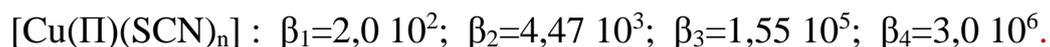
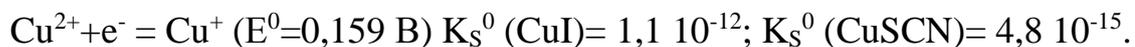
3.10. Рассчитать рН раствора, формальные потенциалы, условную константу реакции и равновесные концентрации веществ в точке эквивалентности при титровании раствора FeSO_4 $3 \cdot 10^{-2}$ М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $5 \cdot 10^{-3}$ М в среде 0,5 М фосфорной кислоты.



3.11. Рассчитать константу равновесия реакции и равновесную концентрацию меди (II) после ее завершения:



Исходные концентрации веществ: CuSO_4 $1 \cdot 10^{-2}$ М; KI и KSCN $1 \cdot 10^{-1}$ М .
Общую ионную силу раствора принять 0,2 М.

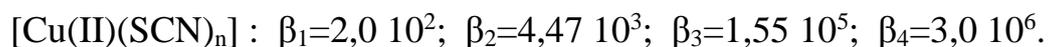
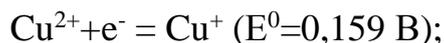


3.12. Рассчитать константу равновесия реакции и равновесную концентрацию меди (II) после завершения реакции:



Исходные концентрации: CuSO_4 : $1 \cdot 10^{-2}$ М; KI: $1 \cdot 10^{-1}$ М; KSCN: $2 \cdot 10^{-1}$ М.

$K_S^0 (\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$; $K_S^0 (\text{CuSCN}) = 4,8 \cdot 10^{-15}$. Ионная сила раствора 0,3 М.



Приложение.

Таблица 1. Усредненные значения коэффициентов активности при различной ионной силе раствора

I	Значение γ при различных абсолютных зарядах ионов z			
	1	2	3	4
0,0005	0,975	0,903	0,802	0,678
0,001	0,964	0,867	0,738	0,588
0,0025	0,945	0,803	0,632	0,455
0,005	0,924	0,74	0,54	0,35
0,01	0,898	0,66	0,445	0,255
0,025	0,85	0,545	0,325	0,155
0,05	0,84	0,5	0,21	0,062
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037
0,2	0,8	0,41	0,14	0,028
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042
0,5	0,84	0,5	0,21	0,062
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1	0,99	0,96	0,91	0,85

Ответы к задачам.

1.3.: 1,24 В; 1.4.: 0,87 В; 1.5.: 1,69 В; 1.6.: 0,448 В; 1.7.: 0,264 В; 1.8.: 0,12В; 1.9.: 0,512 В; 1.10.: -0,179 В; 1.11.: lgK 43,7.

2.1.: 0,012 В; 2.2.: 0,88 В; 2.3.: а)0,679 В, б)0,545 В; 2.4.: +0,025 В; 2.5.: 0,192 В; 2.6.: 0,556 В; 2.7.: 0,205 В; 2.8.: -0,449 В; 2.9.: 0,714 В; 2.10.: 0,596 В; 2.11.: 0,005В; 2.12.: 0,673 В.

3.1.: $K = 1,8 \cdot 10^{15}$, $[I_2] = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; 3.2.: $K = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[Fe^{2+}] = 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}$;
3.3.: $K = 1,5 \cdot 10^{24}$, $[I_2] = 1,63 \cdot 10^{-15} \text{ M}$; 3.4.: $K = 6,8 \cdot 10^{73}$, $[Fe^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$;
3.5.: $[H^+] = 0,137 \text{ M}$; $lgK = 65,3$; $[Fe^{2+}] = 6,5 \cdot 10^{-13} \text{ M}$; 3.6.: $lgK = 112,4$; $[HNO_2] = 4,45 \cdot 10^{-15} \text{ M}$;
3.7.: $lgK = 50,0$, $[Fe(II)] = 1,23 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; 3.8.: $lgK = 48,4$; $[SO_3^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-18} \text{ M}$;
3.9.: $E^{01} = 0,670 \text{ В}$, $K = 1,12 \cdot 10^{13}$, $[Fe(II)] = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; 3.10.: $pH = 1,24$, $E^{01}_{ox} = 1,16 \text{ В}$, $E^{01}_{red} = 0,449 \text{ В}$, $[Fe(II)] = 8,1 \cdot 10^{-13} \text{ M}$;
3.11.: $K^1 = 7,32 \cdot 10^4$, $[Cu^{2+}] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 3.12.: $K^1 = 1 \cdot 10^4$, $[Cu^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Оглавление

Окислительно- восстановительные равновесия. Определения.	3
1 .Расчеты с использованием стандартных потенциалов.	5
Задачи.....	10
2 .Расчет величин формальных потенциалов.	12
Задачи.....	18
3. Расчет констант равновесия и равновесных концентраций участников реакций с помощью стандартных и формальных потенциалов.	19
Задачи.....	24
Приложение.....	28
Таблица 1. Усредненные значения коэффициентов активности при различной ионной силе раствора.....	28
Ответы к задачам.	29