

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической химии

Л.М.Бахметьева, Д.В.Пушкин, Л.Б.Сережкина

Окислительно-восстановительные реакции

Учебное пособие

*Допущено советом по химии УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 – Химия*

Издательство «Универс-групп»
2005

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

ББК 24.1
УДК 546
Б 30

Бахметьева Л.М., Пушкин Д.В., Сержкина Л.Б.
Б 30 Окислительно-восстановительные реакции: Учебное пособие. Изд. 2-е.
Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 59 с.
ISBN 5-467-00062-4

Учебное пособие предназначено для студентов первого курса дневного и вечернего отделений химического факультета СамГУ, изучающих курс «Неорганическая химия» в рамках учебного плана подготовки химиков-специалистов. В предлагаемом пособии рассматриваются основные понятия и способы уравнивания окислительно-восстановительных реакций, элементы электрохимии, используемые для количественной оценки протекания окислительно-восстановительных реакций. Приведенные вопросы и задачи помогут студентам осуществлять самостоятельную подготовку к семинарским и лабораторным занятиям.

ББК 24.1
УДК 546

Отв. редактор проф. В.Н.Сержкин
Рецензент проф. В.А.Блатов

ISBN 5-467-00062-4

© Бахметьева Л.М., Пушкин Д.В.,
Сержкина Л.Б., 2005

1. Общие понятия и методы подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

Окислительно-восстановительными реакциями называются такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Для характеристики состояния атома в молекуле или ионе пользуются понятием «степень окисления». Степенью окисления называют условный электрический заряд, который получил бы данный атом, если каждая общая пара электронов, связывающая его с другим атомом, полностью перешла бы к более электроотрицательному атому. Это тот условный заряд атома, который вычисляют, исходя из предположения, что молекула или молекулярный ион состоят только из одноатомных ионов. Для определения степени окисления атома в химическом соединении используют следующие условные допущения:

- водород во всех соединениях (кроме гидридов металлов) имеет степень окисления +1;
- кислород во всех соединениях (кроме пероксосоединений) имеет степень окисления –2;
- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.

При окислительно-восстановительных реакциях протекают два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление. Один связан с отдачей электронов атомами или ионами, а другой – с присоединением электронов.

Окислителями называются вещества, атомы или ионы которых принимают электроны. Очевидно, что *только окислительными* свойствами обладают вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в *высшей* степени окисления (они способны только понижать свою степень окисления). Окислительными свойствами могут обладать и вещества, содержащие атомы в *промежуточной* степени окисления, или простые вещества – неметаллы. Так, к типичным и часто используемым в практике окислителям относятся кислород и галогены в виде простых веществ, азотная кислота, царская водка, концентрированная серная кислота, дихромат калия, хлорат калия (бертолетова соль), перманганат калия, пероксодисульфат аммония и некоторые другие.

Восстановителями называются вещества, атомы или ионы которых отдают электроны. Очевидно, что *только восстановительными* свойствами обладают вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в *низшей* степени окисления (они способны только повышать свою степень окисления). Восстановительными свойствами могут обладать и вещества, содержащие атомы в *промежуточной* степени окисления, или простые вещества – металлы и неметаллы. К типичным и часто используемым в практике восстановителям относятся многие металлы в виде простых веществ

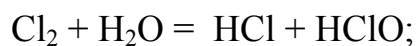
(Na, K, Ca, Mg, Al, Zn), такие неметаллы, как углерод, бор, кремний, водород в виде простых веществ, а также сероводород, иодоводородная кислота и ее соли, соли олова (II) и железа (II) и некоторые другие.

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на **три группы**:

– реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, например:



– реакции диспропорционирования, в которых молекулы или атомы одного и того же вещества реагируют друг с другом как восстановитель и окислитель. В этом случае атомы элемента находятся в промежуточной степени окисления, вследствие чего могут одновременно повышать и понижать ее. Например:



– реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в которых степень окисления изменяется у разных, но входящих в состав одной и той же молекулы или одного и того же вещества атомов, например:



Для составления уравнения реакции (подбора коэффициентов) используют 2 способа: электронного баланса и ионно-электронных схем. *Метод электронного баланса* применяется при подборе коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих при сплавлении или термическом разложении веществ, при обжиге – взаимодействии твердого вещества с газообразным, при взаимодействии металлов с практически безводными кислотами. *Метод ионно-электронных схем* используют при нахождении коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, происходящих в водных растворах, причем это могут быть кислые или щелочные растворы или растворы, близкие к нейтральным. В *методе электронного баланса* составляют вспомогательные *электронные* уравнения. Методика уравнивания с помощью электронных уравнений подробно приводится в школьном курсе и, как показывает практика, хорошо усваивается учащимися. В связи с этим мы не будем рассматривать метод электронного баланса в настоящей работе, но подробно остановимся на методике подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях с помощью *ионно-электронных схем* (метод полуреакций). В последнем методе составляют вспомогательные *ионно-электронные* уравнения. Следует различать методику уравнивания в кислой и щелочной среде. При составлении уравнения реакции, исходные вещества и предполагаемые продукты в которой не содержат соединений с ярко выраженным кислотным или основным характером, считают, что характер среды близок к ней-

тральному. В этом случае рекомендуется уравнивать по схеме для слабо-щелочной (щелочной) среды, хотя встречаются и исключения. При использовании ионно-электронного метода следует учитывать, что при составлении полуреакций, отвечающих отдельно процессу восстановления и процессу окисления, атомы элементов, изменяющие свою степень окисления, записывают в форме тех частиц, которые реально присутствуют в водных растворах. Это означает, что *сильные электролиты* (соли, сильные кислоты и основания) записывают в виде *ионов*, *неэлектролиты* (например, многие органические вещества), *слабые электролиты* (например, сероводородная, хлорноватистая и угольная кислоты, пероксид водорода), *газообразные вещества* (например, SO_2 , NO , CO , Cl_2 , O_2 , H_2) записывают в виде *молекул*, а *малорастворимые вещества* – осадки (например, MnO_2 , PbO_2 , PbO , I_2 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CuS , PbCl_2) – в виде электронейтральных формульных единиц, т.е. в молекулярном виде.

Мы приведем формальные правила ионно-электронного метода для уравнивания на примере реакции взаимодействия перманганата калия с сульфитом калия в кислой и щелочной средах (в нейтральной среде эта реакция уравнивается как в щелочной).

Кислая среда

1. Определяем состав продуктов. Чтобы сделать вывод о том, какое из реагирующих веществ будет окислителем, а какое – восстановителем, и в какие вещества они будут превращаться, построим схемы возможных степеней окисления для атомов обоих элементов, изменяющих степени окисления (в нашем случае для Mn и S). Известно, что высшая степень окисления элемента, как правило, равна номеру группы (N), в которой он находится. Низшая степень окисления для металлов – это ноль, а для неметаллов – это отрицательная степень окисления, которая определяется числом электронов, недостающих для достижения конфигурации атома инертного газа, т.е. численно равна $8-N$.

В перманганат-ионе MnO_4^- атом марганца находится в высшей степени окисления +7, поэтому может проявлять только *окислительные* свойства. В кислой среде MnO_4^- восстанавливается до солей Mn(II) (схема 1).

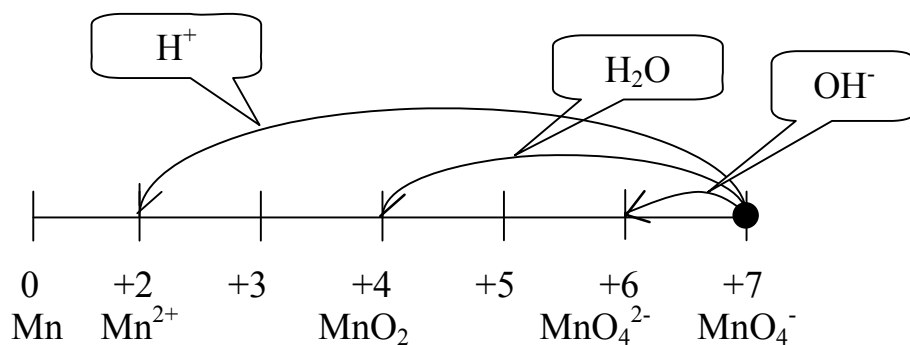


Схема 1. Окислительно-восстановительные превращения соединений марганца

В сульфит-ионе атом серы находится в промежуточной степени окисления +4, поэтому может проявлять обе функции: и восстановительную, и окислительную. Но поскольку партнер по реакции – перманганат калия – может проявлять только окислительные свойства, то сульфит калия будет проявлять противоположную функцию – *восстановительную*. Единственная возможная степень окисления, в которую может перейти S(IV), отдавая электроны (схема 2), это S(VI) в форме SO_4^{2-} – иона.

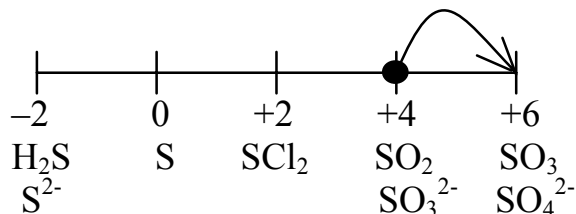


Схема 2. Окислительно-восстановительные превращения соединений серы

2. Будем составлять вначале схему одной полуреакции



Необходимо уравнивать число атомов всех элементов в левой и правой частях, учитывая, что при уравнивании в кислой среде в ионные схемы можно включать только катионы водорода H^+ и молекулы воды H_2O .

Следует придерживаться следующей последовательности действий:

а) уравнивать число атомов, меняющих степень окисления. В приведенном примере число атомов Mn в обеих частях полуреакции одинаково;

б) уравнивать число атомов кислорода добавлением молекул H_2O в ту часть, в которой имеется недостаток атомов кислорода или их не имеется вовсе. В нашем примере следует добавить в правую часть полуреакции 4 молекулы H_2O



в) появившиеся в правой части атомы водорода уравнивать добавлением в левую часть катионов водорода H^+ . В нашем случае – восемь катионов водорода



Число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения стало одинаковым;

г) уравнивать алгебраическую сумму зарядов частиц в левой и правой части добавлением в **левую** или вычитанием из нее необходимого числа электронов. В правой части рассматриваемой полуреакции суммарный заряд равен +2, а в левой он равен +7. Для того, чтобы суммы зарядов частиц стали в обеих частях одинаковыми, надо к **левой** прибавить 5 отрицательных зарядов, то есть 5 электронов, и получим ионно-электронное уравнение



2. Составим схему второй полуреакции

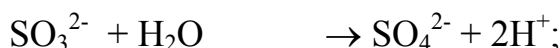


а) число атомов серы в обеих частях полуреакции одинаково;

б) уравниваем число атомов кислорода добавлением одной молекулы воды в левую часть



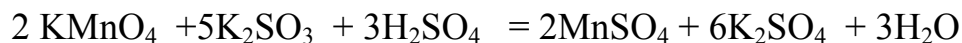
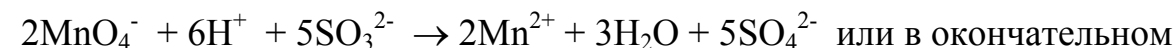
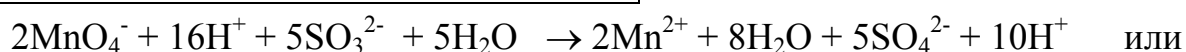
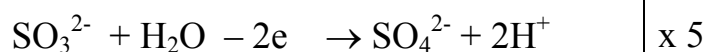
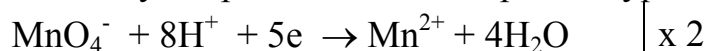
в) уравниваем число атомов водорода добавлением двух катионов H^+ в правую часть



г) учитывая, что в левой части суммарный заряд частиц равен -2, а в правой он нулевой, вычитаем из **левой** части два электрона



Составив две ионно-электронные схемы, находим коэффициенты, на которые следует умножить число частиц одной и второй полуреакций, и записываем суммарное ионно-электронное уравнение



Щелочная среда

В щелочной среде MnO_4^- восстанавливается до производных Mn(VI) в форме манганат-иона MnO_4^{2-} . Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона (схемы 1, 2).

При уравнивании в щелочной среде в ионные схемы можно включать только гидроксид-анионы OH^- и молекулы воды H_2O .

1. Составим схему первой полуреакции. Следует придерживаться следующей последовательности действий:

а) уравнивать число атомов, меняющих степень окисления. В приведенном примере число атомов серы в обеих частях полуреакции



одинаково;

б) уравнивать число атомов кислорода добавлением гидроксид-анионов OH^- в ту часть, в которой имеется недостаток атомов кислорода или их не имеется вовсе, причем число добавленных OH^- должно превышать в 2 раза

число недостающих атомов кислорода. В нашем примере следует добавить в левую часть полуреакции 2 иона OH^-

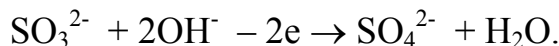


в) появившиеся в левой части атомы водорода уравнивать добавлением в правую часть необходимого количества молекул H_2O . В нашем случае – одной молекулы



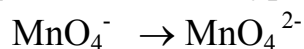
Число атомов каждого элемента в обеих частях полуреакции стало одинаковым;

г) уравнивать алгебраическую сумму зарядов частиц в левой и правой части добавлением в **левую** или вычитанием из нее необходимого числа электронов. В правой части рассматриваемой полуреакции суммарный заряд равен -2, а в левой он равен -4. Для того, чтобы суммы зарядов частиц стали в обеих частях одинаковыми, вычитаем из **левой** 2 отрицательных заряда, то есть 2 электрона, и получаем ионно-электронную полуреакцию

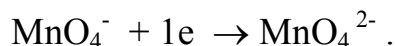


2. Составим схему второй полуреакции восстановления перманганат-иона до манганат-иона.

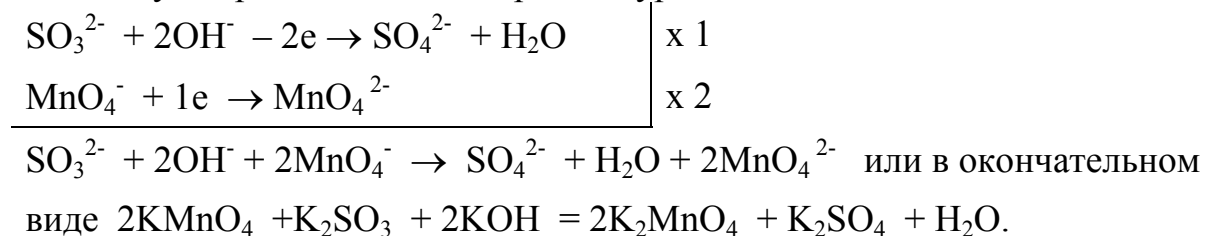
В данном конкретном примере процедура упрощается, так как число всех атомов и в левой, и в правой части полуреакции



одинаково. Поэтому достаточно уравнивать алгебраическую сумму зарядов частиц в левой и правой частях. В правой части рассматриваемой полуреакции суммарный заряд равен -2, а в левой он равен -1. Для того, чтобы суммы зарядов частиц стали в обеих частях одинаковыми, добавляем в **левую** 1 отрицательный заряд, то есть 1 электрон, и получаем вторую ионно-электронную полуреакцию



Составив обе ионно-электронные схемы, находим коэффициенты, на которые следует умножить число частиц первой и второй полуреакций, и записываем суммарное ионно-электронное уравнение

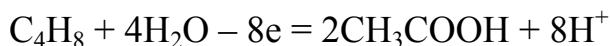


Метод ионно-электронных схем позволяет легко уравнивать и окислительно-восстановительные реакции с участием органических веществ.

Расставим, к примеру, коэффициенты в уравнении окисления бутена-2 перманганатом калия в кислой среде:



Запишем полуреакции окисления и восстановления:



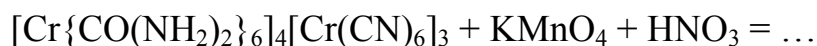
Сбалансировав количество отдаваемых и принимаемых электронов и проведя соответствующие сокращения, запишем ионно-электронное уравнение:



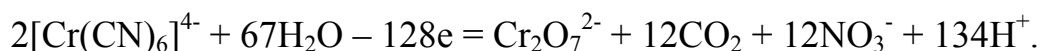
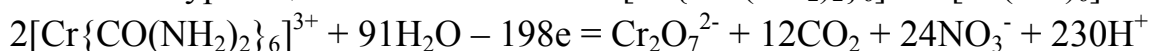
или в молекулярном виде:



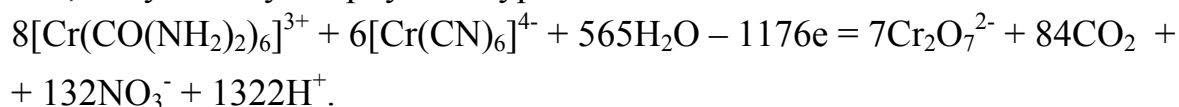
Даже самые сложные, на первый взгляд, реакции могут быть легко уравнены методом ионно-электронных схем. Допустим, необходимо определить продукты реакции и расставить коэффициенты в нижеприведенном уравнении при условии, что все элементы-восстановители окисляются до высшей возможной степени окисления:



Запишем полуреакции окисления ионов $[\text{Cr}\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$:



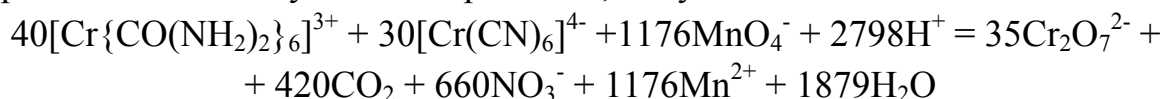
Для упрощения дальнейших выкладок, учитывая стехиометрию комплекса-восстановителя в исходном уравнении, домножим первую полуреакцию на 4, а вторую – на 3 и сложим полученные уравнения. Таким образом, получаем суммарную полуреакцию окисления:



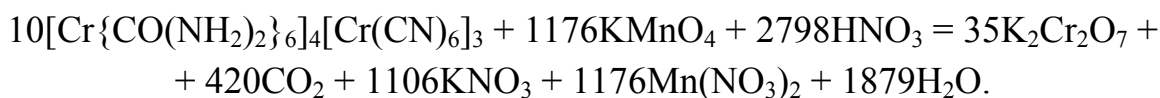
Полуреакция восстановления запишется как:



Сбалансировав количество отдаваемых и принимаемых электронов и проведя соответствующие сокращения, получим:



или окончательно:



Приведенная реакция любопытна тем, что значения целого ряда коэффициентов в уравнении составляют несколько тысяч (!). Поэтому найти

стехиометрические коэффициенты в уравнении простым подбором или методом электронного баланса вряд ли быстро удастся.

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

Определите продукты и расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях следующих реакций:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 19. $\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 2. $\text{PbO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 20. $\text{P} + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 3. $\text{KMnO}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | 21. $\text{KMnO}_4 + \text{P} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 4. $\text{KMnO}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ | 22. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 5. $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$ | 23. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 6. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 24. $\text{KClO} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 7. $\text{KClO} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 25. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 8. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{P} \rightarrow$ | 26. $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 9. $\text{KI} + \text{KNO}_2 \rightarrow$ | 27. $\text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 10. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ | 28. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 11. $\text{NO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 29. $\text{NaNO}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 12. $\text{KOH} + \text{O}_3 \rightarrow$ | 30. $\text{Si} + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 13. $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ | 31. $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 14. $\text{CaOCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ | 32. $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 15. $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$ | 33. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 16. $\text{I}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 34. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 \rightarrow$ |
| 17. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{FeCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 35. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 18. $\text{Au} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | 36. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |

2. Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций

Для описания окислительно-восстановительных процессов необходимо не только уметь записать уравнение окислительно-восстановительной реакции, но и дать количественную оценку процесса. Количественная характеристика должна содержать информацию о направлении и глубине протекания окислительно-восстановительной реакции. Окислительно-восстановительные процессы подчиняются всем общим законам физической химии. А, как известно, в химической термодинамике количественной мерой степени протекания любого процесса «слева направо» в соответствии с написанным стехиометрическим уравнением реакции является константа равновесия, вычисляемая по общим правилам. Однако численные значения константы равновесия неудобно использовать в практиче-

ском отношении, так как для разных окислительно-восстановительных систем они изменяются в слишком большом интервале: от величин, меньших 10^{-50} , до величин, больших 10^{20} . Поэтому используют не величину константы равновесия, а однозначно связанную с ней величину изменения свободной энергии Гиббса (ΔG^0):

$$\Delta G_{\text{ок.-вос.}} = -RT \ln K_{\text{ок.-вос.}}$$

Это позволяет оперировать с более удобными численными значениями величин.

Электродные потенциалы. Понятие о гальваническом элементе.

Электродвижущая сила гальванического элемента.

Стандартный электродный потенциал

При погружении металла в водный раствор, содержащий ионы этого металла, на поверхности раздела металл–раствор образуются два слоя с противоположными зарядами – двойной электрический слой, и возникает разность потенциалов между металлом и раствором. Величина этой разности потенциалов зависит от природы металла, концентрации ионов металла и температуры. Однако не существует надежного метода определения абсолютного значения этой разности потенциалов.

Можно взять два каких-нибудь металла (например, Zn и Cu) в виде пластинок, опущенных в растворы своих солей, разделенных диафрагмой. Каждый из металлов может выделить в раствор то количество ионов, которое отвечает равновесию его с раствором. Однако отвечающие такому равновесию потенциалы этих металлов неодинаковы. Если пластинки соединить проволокой, то разница этих потенциалов приводит к переходу части электронов с цинковой пластинки на медную. В результате возникает *самопроизвольно* протекающий процесс, при котором цинковая пластинка растворяется, а на медной разряжаются ионы Cu^{2+} и выделяется металлическая медь. Переход электронов по проволоке от цинковой пластинки к медной дает электрический ток. Помещая на пути его электроизмерительные приборы, можно этот ток количественно охарактеризовать.

Специфической особенностью большинства окислительно-восстановительных реакций является возможность пространственного разделения процессов окисления (отдачи электронов) и процессов восстановления (присоединения электронов). Эти процессы осуществляются в электрохимических ячейках на поверхностях раздела электродов и растворов, находящихся с ними в контакте. Обычная жидкостная электрохимическая (или гальваническая) ячейка схематически показана на рис. 1.

Ячейки, в которых протекают отдельно реакции окисления и восстановления, называют «полуэлементами», а система в таком случае представляет собой химический источник тока – *гальванический элемент*. Хи-

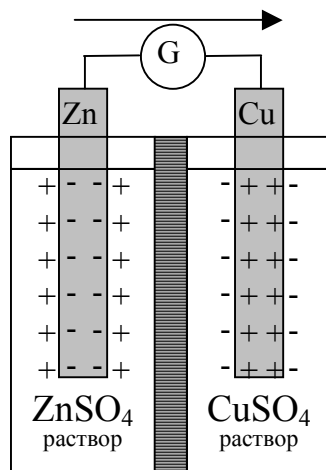
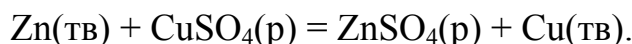


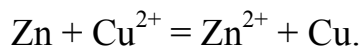
Рис. 1. Медно-цинковый гальванический элемент

мическая реакция в гальваническом элементе протекает на электродах в виде двух электродных реакций: окисления и восстановления. Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом; электрод, на котором осуществляется восстановление – катодом. Электроды могут быть изготовлены из различных веществ. Самые простые электроды представляют собой металлы, опущенные в растворы их солей. К гальваническим элементам, содержащим металлические электроды, относится медно-цинковый элемент (элемент Даниэля-Якоби). Элемент Даниэля-Якоби раньше широко использовался как источник постоянного тока на телеграфных станциях и для работы дверных звонков (рис.1).

В гальваническом элементе протекает реакция:



Роль анода выполняет цинковый электрод, на котором происходит процесс окисления: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$. На катоде, роль которого выполняет медный электрод, идет процесс восстановления ионов меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$. При суммировании уравнений электродных процессов можно получить уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе:



Гальванический элемент сокращенно обозначается перечислением реагентов и продуктов слева направо: анод | анодный раствор || катодный раствор | катод. Одна вертикальная линия обозначает изменение фазы. Двойная вертикальная линия указывает наличие проницаемой перегородки или солевого мостика между растворами. Так, медно-цинковый гальванический элемент записывается:



Проведение химической реакции с измерением переноса электронов по проводам при пространственном разделении реакций окисления и восстановления (с помощью гальванического элемента) позволяет *количест-*

венно превратить работу химического процесса в электрическую работу, если процесс осуществляется обратимо. Это позволяет непосредственно определить на опыте величину $\Delta G^{\circ}_{\text{ок.-вос}}$, измерив ее в электрических единицах. Остается лишь выразить ΔG° через электродвижущие силы соответственно построенных гальванических элементов. Величина ΔG° определена в соответствии с правилом знаков термодинамики: положительной принимается энергия, приобретаемая системой. С электрической работой дело обстоит иначе: положительной названа работа системы над окружающей средой (т.е. положительная величина $A_{\text{эл}}$ связана с потерей энергии системой). Это приводит к следующему уравнению, связывающему ΔG° и $A_{\text{эл}}$:

$$\Delta G^{\circ} = -A_{\text{эл}}$$

Электрическая работа определяется через электродвижущую силу (ЭДС) E и прошедшее количество электричества. Если в химическом источнике тока превращается 1 моль некоторого вещества, при этом совершается работа

$$A_{\text{эл}} = nFE,$$

где F – число Фарадея, равное $9.64846 \cdot 10^4$ Кл/моль; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе и приходящихся на одну молекулу превращаемого вещества. В результате получаем следующее соотношение между интересующей нас термодинамической величиной ΔG и измеряемой на опыте ЭДС химического источника тока E :

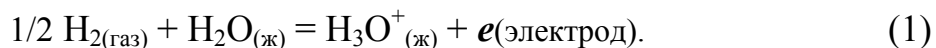
$$\Delta G = -nFE.$$

Таким образом, для самопроизвольно протекающей реакции $\Delta G < 0$, а $E > 0$.

Как находят значение E ? Выше уже отмечалось, что в настоящее время еще не разработаны ни экспериментальные, ни теоретические методы надежного определения разностей потенциалов, соответствующих отдельным электродам гальванического элемента. Можно точно определять только ЭДС цепи, то есть алгебраическую сумму разностей потенциалов двух электродов. Однако в большинстве случаев для практических целей достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциалы различных электродов по отношению к потенциалу какого-нибудь электрода, выбранного за стандарт. Зная эти величины для двух полуэлементов, можно определить ЭДС составленной из них цепи.

В настоящее время в качестве такого электрода сравнения всегда применяется *нормальный водородный электрод*. За условную величину, характеризующую потенциал рассматриваемого электрода, принимают ЭДС гальванического элемента, составленного из этого электрода и нормального водородного электрода. Эту величину называют *электродным потенциалом* E данного электрода. Обсудим, что собой представляет нормальный стандартный водородный электрод.

Стандартный нормальный водородный электрод представляет собой электрохимическую ячейку (полуэлемент), в которой происходит реакция ионизации молекулярного водорода, причем активность ионов водорода в растворе отвечает $[H_3O^+] = 1$ моль/л ($pH = 0$) и парциальное давление водорода в газовой фазе равно 101.3 кПа (1 атм) при температуре 298 К. Стехиометрическое уравнение процесса ионизации водорода записывается следующим образом:



Обратимый процесс ионизации водорода проводят на металлической платине (платиновой губке). Хотя в передаче электронов металлическая платина здесь играет только роль посредника, ее роль далеко не универсальна, и платину не удастся заменить другими металлами. Свойства платины оказались наиболее благоприятными для проведения обратимой реакции ионизации водорода.

Для измерения электродного потенциала составляется гальванический элемент, электродами которого служат исследуемый и нормальный водородный. ЭДС гальванического элемента (окислительно–восстановительной реакции) равна алгебраической разности нормального водородного электрода и исследуемого электрода (E_x):

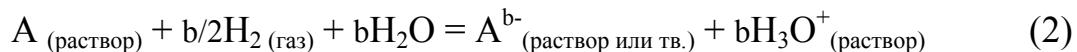
$$\text{ЭДС} = \Delta E = | E^\circ_{\text{вод.эл.}} - E_x |.$$

Поскольку стандартный электродный потенциал водородного электрода по определению равен нулю $E^\circ_{\text{вод.эл.}} = 0$, то $| E_x | = \text{ЭДС}$.

Значение электродного потенциала зависит от ряда факторов: природы веществ, участвующих в электродном процессе, их концентрации, температуры, от природы растворителя. Чтобы учесть только природу веществ, принимающих участие в окислительно–восстановительном процессе, ввели понятие стандартного электродного потенциала. *Стандартным электродным потенциалом* называется электродный потенциал электрода при температуре 298 К, давлении 101.3 кПа, при концентрациях (активностях) в водных растворах всех веществ, участвующих в электродных процессах, равных единице. Стандартный электродный потенциал обозначают символом E° .

Выбор в качестве системы отсчета (электродный потенциал которой условно приравнен нулю) реакции окисления молекулярного водорода (уравнение (1)) означает, что для сравнения свойств различных окислительно-восстановительных систем используется способность соответствующих соединений восстанавливаться молекулярным водородом в водных растворах в соответствии с уравнением (2), а в качестве количественной характеристики этой способности берется значение стандартного электродного потенциала (E°), определяемого как ЭДС гальванического элемента, построенного из полуэлемента, содержащего компоненты рас-

смаатриваемого окислительно-восстановительного процесса (A/A^{b-}) при концентрациях (или активностях) A и A^{b-} , равных 1 моль/л, и полуэлемента – водородного электрода при $[H_3O^+] = 1$ моль/л и $p(H_2) = 101.3$ кПа.



(A может иметь любой знак, а A^{b-} содержит b дополнительных отрицательных зарядов по сравнению с A).

Таким образом, стандартный электродный потенциал (E^0) системы A/A^{b-} служит количественной мерой ее способности осуществлять окисление молекулярного водорода до H_3O^+ в водном растворе. Величина E^0 однозначно определяет константу равновесия реакции типа (2). Если $E^0 > 0$, то система менее активна, чем молекулярный водород в отдаче электронов, и по мере повышения E^0 речь идет о все более сильных окислительных свойствах частицы A . Если $E^0 < 0$, то протекает процесс, обратный реакции (2). Чем более отрицательное значение приобретает E^0 , тем сильнее выражены восстановительные свойства частицы A^{b-} .

Электродами могут служить металлы, как, например, в медно-цинковом гальваническом элементе. Однако электроды могут быть изготовлены из другого материала, и на них могут быть осуществлены любые электродные реакции, включая и самые сложные, например:



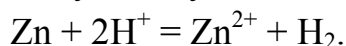
Существует два правила знаков для электродных потенциалов: Европейское соглашение о знаках и Американское соглашение. Для унификации системы знаков электродных потенциалов Международный союз по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1953 г. принял конвенцию, в соответствии с которой для всех стран рекомендовалась система знаков, совпадающая с принятой в Европе. В России, как и в большинстве стран, пользуются Европейским правилом знаков. В соответствии с Европейским правилом знак электродного потенциала определяется по отношению к стандартному водородному электроду. Рассматривается направление движения электронов в гальваническом элементе, составленном из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода.

Электрод характеризуется *отрицательным* значением электродного потенциала, если по отношению к стандартному водородному электроду выступает в роли восстановителя. При этом в гальваническом элементе осуществляется перенос электронов от соответствующего электрода к стандартному водородному электроду. И наоборот: электрод характеризуется *положительным* электродным потенциалом, если по отношению к стандартному водородному электроду выступает в роли окислителя. Во внешней цепи соответствующего гальванического элемента электроны переносятся от стандартного водородного электрода к данному электроду.

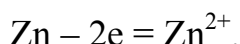
Для иллюстрации приведенного правила рассмотрим цинковый и медный электроды. На цинковом электроде осуществляется электродный процесс:



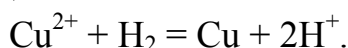
В соответствии с Европейским соглашением о знаках стандартный электродный потенциал является отрицательным. Это означает, что в гальваническом элементе, составленном из стандартного водородного электрода и стандартного цинкового, будет осуществляться суммарный процесс:



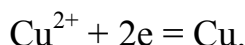
На цинковом электроде равновесие электродного процесса смещено в направлении потери электронов:



Медный электрод имеет положительный стандартный электродный потенциал, равный +0.345 в, поэтому при контакте стандартного водородного электрода и стандартного медного электрода в гальваническом элементе осуществляется процесс:



На медном электроде равновесие смещено в направлении присоединения электронов:



Европейское соглашение относится к экспериментально наблюдаемому электродному потенциалу электрода по отношению к стандартному водородному электроду. Поэтому не имеет принципиального значения, как записан электродный процесс: в направлении присоединения (как процесс восстановления) или в направлении отдачи электронов (как процесс окисления). Например, возможна запись электродного процесса для цинкового электрода:



Лишь с целью унификации, в соответствии с рекомендациями ИЮПАК, предпочтительной является запись электродного процесса в направлении восстановления:



В настоящем пособии использована именно такая форма записи электродного потенциала. Значения стандартных электродных потенциалов приводятся в справочной литературе в виде таблиц.

3. Использование стандартных электродных потенциалов для сравнительной оценки окислительно-восстановительных свойств веществ и определения возможности осуществления окислительно-восстановительных реакций

Значение электродного потенциала электрохимической системы связано со степенью проявления ее окислительно-восстановительных свойств. Чем меньше алгебраическое значение электродного потенциала электрохимической системы, тем сильнее выражены восстановительные свойства восстановленной формы. И наоборот, чем больше алгебраическое значение электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами обладает вещество, отвечающее окисленной форме. Поэтому, пользуясь приведенными в справочниках величинами электродных потенциалов, можно решать важные практические задачи:

1. Сравнить в стандартных условиях окислительную (восстановительную) способность различных веществ.
2. Осуществить в стандартных условиях выбор подходящего окислителя (восстановителя) для окисления (восстановления) предложенных веществ.
3. Определить термодинамическую возможность осуществления интересующей нас окислительно-восстановительной реакции.

Рассмотрим конкретные примеры решения задач подобного рода.

Задача 1. Сравнить восстановительную способность металлов Sn, Pb, Ag, Pd. Расположить их в порядке уменьшения химической активности.

Решение. Понятие стандартного электродного потенциала широко используется для сравнения химической активности металлов. Применение стандартных электродных потенциалов к решению этой задачи привело к введению понятия «электрохимический ряд напряжений металлов». *Электрохимическим рядом напряжений металлов* называется ряд металлов, расположенных в порядке увеличения значений стандартных электродных потенциалов.

Очевидно, что чем левее расположен металл в ряду напряжений (характеризуется меньшим значением стандартного электродного потенциала), тем больше его восстановительная (химическая) активность. И наоборот. В соответствии с правилом знаков металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода, характеризуются отрицательными значениями стандартного электродного потенциала и могут вытеснять из разбавленных растворов сильных кислот-неокислителей молекулярный водород.

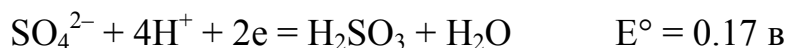
Применительно к поставленной задаче необходимо выписать из таблицы значения стандартных электродных потенциалов и расположить металлы в порядке увеличения алгебраических величин потенциалов.

Металл	Sn	Pb	Ag	Pd
$E^\circ (M^{n+}/M), \text{ в}$	-0.14	-0.13	0.80	0.92

Из приведенных металлов самым активным является олово и наименее активным – палладий.

Задача 2. Сравнить в стандартных условиях восстановительную способность соединений SnCl_2 , H_3PO_3 , HI , SO_2 , H_2S . Расположить эти соединения в порядке возрастания их восстановительной способности.

Решение. Необходимо выписать из таблицы стандартных электродных потенциалов электродные потенциалы электрохимических систем, включающие *исходные вещества и продукты их окисления*:



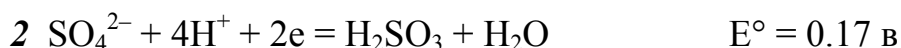
Учитывая, что электрохимическим системам с наиболее выраженными восстановительными свойствами соответствуют меньшие значения электродного потенциала, можно расположить предложенные восстановители в порядке возрастания восстановительной способности в следующий ряд:



Самым слабым восстановителем из числа приведенных соединений является HI , самым сильным – H_3PO_3 .

Задача 3. Указать наиболее сильный окислитель из числа приведенных соединений: H_2SeO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HClO_4 .

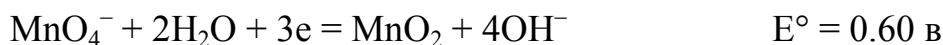
Решение. Из таблицы стандартных электродных потенциалов необходимо выписать электродные потенциалы электрохимических систем, включающих *исходные вещества и продукты их восстановления*:



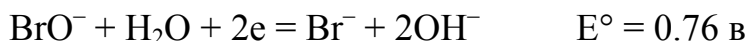
Поскольку наибольшим значением электродного потенциала характеризуется электрохимическая система 3, то с термодинамической позиции в стандартных условиях самым сильным окислителем из числа приведенных является $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Наиболее слабый окислитель – водный раствор серной кислоты.

Задача 4. С помощью каких реагентов можно окислить в щелочной среде MnO_2 до MnO_4^- ?

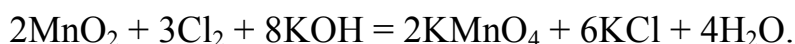
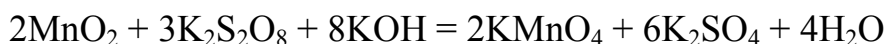
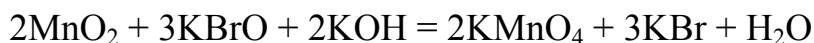
Решение. Находим электродный потенциал, характеризующий равновесие между MnO_2 и MnO_4^- в щелочной среде:



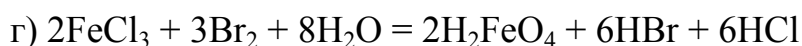
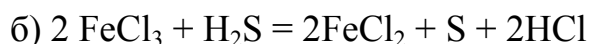
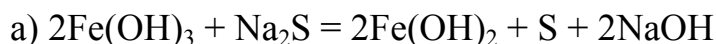
Окислителями по отношению к рассматриваемой системе могут быть системы с электродными потенциалами, превышающими 0.6 в. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, можно предложить в качестве окислителей такие системы, как:



Следовательно, для окисления MnO_2 в MnO_4^- в щелочной среде можно использовать вещества KBrO , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или Cl_2 . При этом будут протекать химические реакции:



Задача 5. Какие из приведенных ниже процессов можно осуществить с термодинамической точки зрения в стандартных условиях?



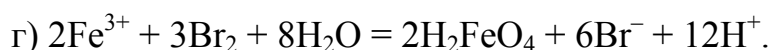
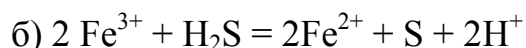
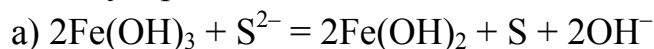
Для выяснения направления ионной окислительно-восстановительной реакции составляют гальванический элемент из двух электродов и, используя табличные значения стандартных электродных потенциалов, рассчитывают ЭДС или ΔE° , которые связаны с природой электродов окислителя и восстановителя соотношением:

$$\Delta E^\circ = \text{ЭДС} = E^\circ_{\text{окислителя}} - E^\circ_{\text{восстановителя}}$$

где $E^\circ_{\text{окислителя}}$ – стандартный электродный потенциал той электрохимической системы, окисленная форма которой находится в левой части стехиометрического уравнения, $E^\circ_{\text{восстановителя}}$ – стандартный электродный потенциал той электрохимической системы, восстановленная форма которой находится в левой части стехиометрического уравнения. Если взятая таким образом разность электродных потенциалов положительна ($\Delta E^\circ > 0$), то направление реакции согласуется с написанной схемой. Если ЭДС элемента

отрицательна ($\Delta E^{\circ} < 0$), то реакция в прямом направлении невозможна, протекает обратная реакция.

Решение. Необходимо вначале записать уравнения в ионно-молекулярном виде:



Затем следует попарно выписать стандартные электродные потенциалы взаимодействующих электрохимических систем:

а) $E^{\circ}(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ в}$ $E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = -0.56 \text{ в}$

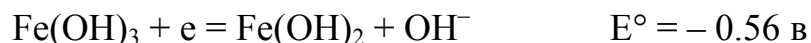
б) $E^{\circ}(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0.14 \text{ в}$ $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ в}$

в) $E^{\circ}(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0.90 \text{ в}$ $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.09 \text{ в}$

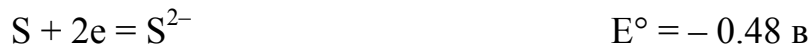
г) $E^{\circ}(\text{H}_2\text{FeO}_4/\text{Fe}^{3+}) > 1.90 \text{ в}$ $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.09 \text{ в}$.

Теперь проанализируем возможность протекания приведенных выше реакций:

а) в качестве окислителя в данной реакции выступает система:



Системой восстановителя является:



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{окислителя}} - E^{\circ}_{\text{восстановителя}} = -0.56 \text{ в} - (-0.48 \text{ в}) = -0.08 \text{ в}.$$

Так как $\Delta E^{\circ} < 0$, то данная реакция не может самопроизвольно идти в прямом направлении при стандартных условиях;

б) система окислителя:



Система восстановителя:



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{окислителя}} - E^{\circ}_{\text{восстановителя}} = 0.77 \text{ в} - 0.14 \text{ в} = 0.63 \text{ в}.$$

$\Delta E^{\circ} > 0$, поэтому реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении при стандартных условиях.

Дальнейший анализ (попытайтесь проделать это самостоятельно) позволяет установить, что реакция **в** осуществима, а реакция **г** неосуществима в стандартных условиях.

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Опишите работу химического источника тока – гальванического элемента.

2. Дайте определение электродного потенциала. Обоснуйте, почему электродный потенциал может выступать количественной характеристикой окислительно-восстановительных реакций.

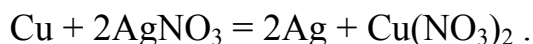
3. Каковы способы определения стандартных электродных потенциалов?

4. Что называется стандартным электродным потенциалом?

5. Дайте определение стандартного водородного электрода и охарактеризуйте электрохимические процессы, происходящие в нем.

6. Сформулируйте правило знаков электродных потенциалов. Приведите примеры электродов с положительными и отрицательными значениями электродных потенциалов. Как ведут себя данные электроды в гальваническом элементе по отношению к стандартному водородному электроду?

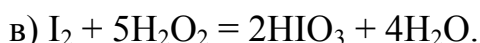
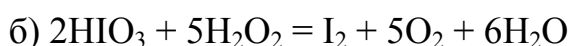
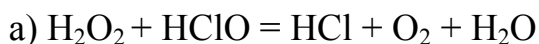
7. Оцените ΔE° и ΔG° реакции:



8. Как связана величина электродного потенциала с окислительными и восстановительными свойствами электрохимических систем?

9. Что называется рядом напряжений металлов? Каков знак стандартного электродного потенциала электродов: металлов, расположенных левее, и металлов, расположенных правее водорода в ряду напряжений?

10. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, указать, в каком направлении будут самопроизвольно протекать реакции:



11. Докажите, что в стандартных условиях бромоводородная кислота не может выступать в качестве восстановителя по отношению к соединениям железа (III).

12. Используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов, укажите окислители, с помощью которых можно в кислой среде окислить H_2O_2 .

13. Предложены вещества: N_2H_4 , NH_2OH , Na_2SO_3 , H_3PO_4 . Выберите из них наиболее сильный восстановитель.

14. Предложены вещества: H_2O_2 , HClO , HIO_3 , FeCl_3 . Выберите из них наиболее сильный окислитель.

4. Зависимость электродного потенциала от концентрации. Уравнение Нернста

Зависимость электродного потенциала от концентрации и температуры была установлена еще в 1881 г. ученым Вальтером Нернстом и была названа его именем. Уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (3)$$

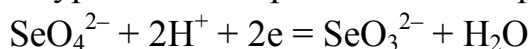
где E – электродный потенциал при произвольных концентрациях реагентов; R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/моль·К); T – температура (К); F – число Фарадея (96485 Кл/моль); n – число электронов, участвующих в электродной реакции; a_{Ox} и a_{Red} – произведение активностей (концентраций) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам веществ, участвующих в электродном процессе, соответственно окисленной формы вещества и взаимодействующих с ней веществ среды и восстановленной формы вещества и взаимодействующих с ней веществ среды.

Аналитические концентрации можно использовать при расчетах в случае растворов с низкой концентрацией, а также при приблизительной оценке электродных потенциалов. Чаще всего окислительно-восстановительные реакции проводят при комнатной температуре, близкой к стандартной. Поэтому если в уравнение (3) подставить $T = 298$ К, значения констант R и F , а также перейти к десятичному логарифму, можно получить более простую запись уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (4)$$

Рассмотрим запись уравнения Нернста для некоторых электродных процессов.

Задача 1. Записать уравнение Нернста для электродного процесса:

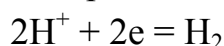


$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{SeO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{SeO}_3^{2-}}}$$

В уравнение не включена вода, т.к. в водных растворах ее активность практически постоянна и близка единице. Для разбавленных растворов активность можно заменить аналитической концентрацией:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{SeO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{SeO}_3^{2-}]}$$

Задача 2. Записать уравнение Нернста для электродного процесса, протекающего на водородном электроде:



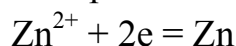
$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}.$$

Следует иметь в виду, что активность молекулярного водорода численно равна его парциальному давлению. При условии, что парциальное давление $\text{H}_{2(\text{газ})} = 1$ атм, уравнение Нернста для водородного электрода при $T = 298$ К принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = 0 + 0.059 \lg a_{\text{H}^+} = -0.059 \text{pH}.$$

Задача 3. Записать уравнение Нернста для расчета электродного потенциала цинкового электрода.

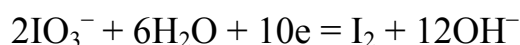
Запишем уравнение электродного процесса:



$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Активность восстановленной формы (Zn) не включена в уравнение, т.к. цинк – простое вещество – находится в твердом агрегатном состоянии. При этом его активность принимается равной единице.

Аналогично выглядят зависимости электродных потенциалов от концентрации для других металлических электродов, а также электродов с участием твердых неметаллов (S, I₂). Так, например, для электрода с электродным процессом:



уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{10} \lg \frac{a_{\text{IO}_3^-}^2}{a_{\text{OH}^-}^{12}}.$$

Пользуясь уравнением Нернста, можно оценить с термодинамической позиции возможность осуществления процесса в условиях реального эксперимента.

Задача 4. Установить возможность протекания реакции

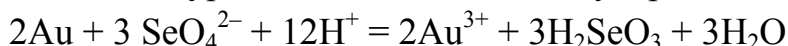


а) в стандартных условиях;

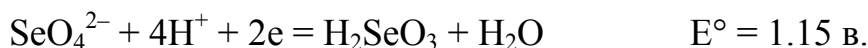
б) в условиях эксперимента, при которых исходные активности веществ, участвующих в электродном процессе, равны:

$a(\text{SeO}_4^{2-}) = 10$ моль/л; $a(\text{H}_2\text{SeO}_3) = 10^{-4}$ моль/л; $a(\text{H}^+) = 20$ моль/л; $a(\text{Au}^{3+}) = 10^{-5}$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение в ионно-молекулярном виде:



Выпишем из справочника стандартные электродные потенциалы, характеризующие соответствующие электродные процессы:



Так как электродный потенциал предполагаемой системы окислителя ($\text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$) меньше электродного потенциала предполагаемой системы восстановителя ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}$) ($\Delta E^\circ = 1.15 - 1.50 = -0.35 < 0$), то рассматриваемая реакция не может идти самопроизвольно при *стандартных* условиях.

Для того, чтобы оценить возможность осуществления процесса в предложенных экспериментальных условиях, необходимо рассчитать электродный потенциал по уравнению Нернста:

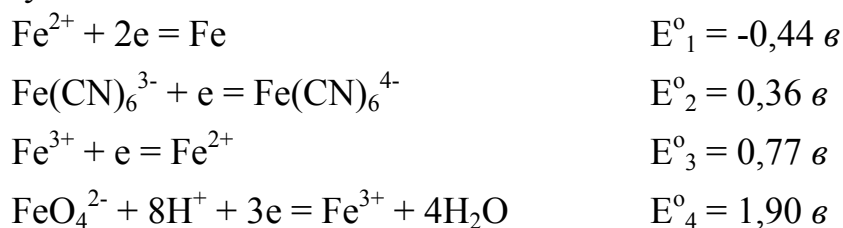
$$\begin{aligned} E_{\text{SeO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SeO}_3} &= E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{SeO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{SeO}_3}} = 1.15 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10 \cdot (20)^4}{10^{-4}} = \\ &= 1.15 + \frac{0.059}{2} \lg 1.6 \cdot 10^{10} \approx 1.15 + 0.30 \approx 1.45(\hat{a}) \\ E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} &= E^\circ + \frac{0.059}{3} \lg a_{\text{Au}^{3+}} = 1.5 + \frac{0.059}{3} \lg 10^{-5} \approx 1.5 - 0.1 \approx 1.4(\hat{a}) \end{aligned}$$

Видно, что в реальных экспериментальных условиях электродный потенциал предполагаемой электрохимической системы окислителя ($\text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$) превышает электродный потенциал системы восстановителя ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}$). Следовательно, реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении. Этот вывод соответствует экспериментально наблюдаемому: разбавленная селеновая кислота не окисляет золото, в то время как реакция глубоко протекает при использовании концентрированной селеновой кислоты.

5. Диаграммы Латимера

Для оценки термодинамической устойчивости в водном растворе веществ, содержащих атомы элемента в разных степенях окисления, удобно использовать диаграммы Латимера. Чтобы понять принцип составления и практического использования такой диаграммы, построим диаграмму Латимера для железа в кислой среде. Выпишем из таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (Приложение) полуреакции

окислительно-восстановительных превращений железа в кислой среде и соответствующие им величины потенциалов:



Для расчета неизвестных потенциалов полуреакций можно пользоваться значениями уже имеющихся потенциалов ступеней восстановления. Например, из известных значений потенциалов для переходов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ ($E^{\circ}_1 = -0,44$ в) и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($E^{\circ}_3 = 0,77$ в) можно рассчитать стандартный потенциал перехода $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}$ (E°_x):

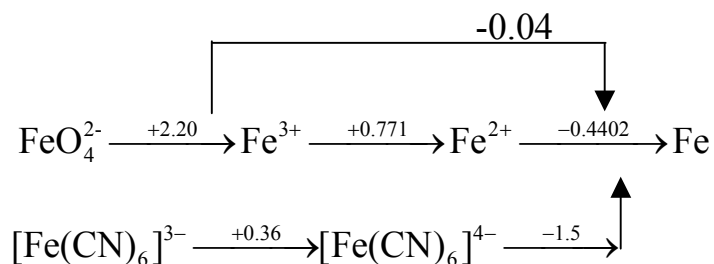
$$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}^{\circ}; E^{\circ}_x = \frac{2E^{\circ}_1 + 1E^{\circ}_3}{3} = \frac{2(-0.44) + 1(0.77)}{3} = -0,04 \text{ (в)}.$$

Следует иметь в виду, что табличные значения E° всегда приводятся в расчете на один электрон. Именно поэтому в расчетную формулу вводятся множители перед E°_1 и E°_3 (2 для E°_1 , 1 для E°_3) и делитель 3. Весь расчет основан на аддитивности свободных энергий Гиббса ступеней восстановления:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_3 = (-n_1 E^{\circ}_1 F) + (-n_3 E^{\circ}_3 F) = -2(-0.44)F - 1(0.77)F = 0.11F \text{ Дж}$$

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF} = -\frac{0.11}{3} = -0.04 \text{ в}.$$

Запишем в ряд окисленные и восстановленные формы этих полуреакций по убыванию степеней окисления железа, затем соединим их стрелками по направлению восстановления с указанием соответствующих значений E° и получим диаграмму Латимера для железа в кислой среде:



В общем случае термодинамическая неустойчивость вещества с данной степенью окисления в водном растворе может быть обусловлена следующими причинами:

1) способностью в кислой среде ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л, $\text{pH}=0$, стандартные условия) восстанавливать катионы водорода



или в щелочной среде ($[\text{H}^+] = 10^{-14}$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 1$ моль/л, $\text{pH}=14$) восстанавливать водород воды



2) способностью в кислой среде окислять кислород (O^{2-}) воды



или в щелочной среде окислять кислород (O^{2-}) гидроксид-ионов



3) диспропорционированием.

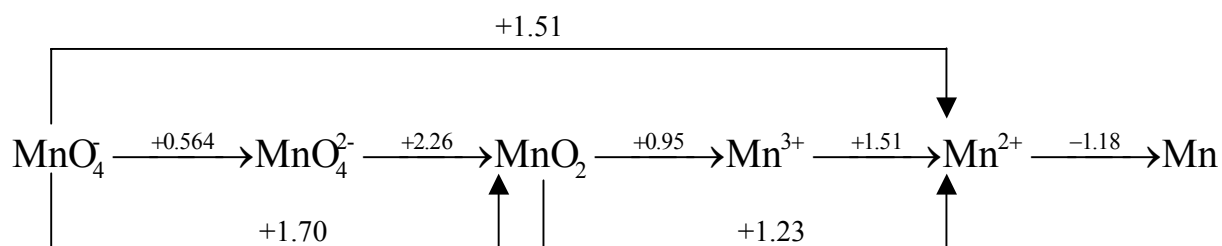
Таким образом, приведенные реакции ограничивают термодинамическую устойчивость веществ в кислых или щелочных водных растворах. Стабилизировать ряд степеней окисления элемента можно введением в водный раствор подходящих лигандов, поскольку значение E° обычно уменьшается при комплексообразовании ионов металлов.

Использование диаграмм Латимера позволяет решать целый ряд задач, в том числе: а) устанавливать наиболее термодинамически устойчивую форму элемента (его степень окисления) в водном кислом и щелочном растворе; б) выявлять, для каких форм (степеней окисления) элемента возможны и будут наиболее вероятны реакции диспропорционирования; в) предсказывать направление протекания окислительно-восстановительных реакций с учетом роли среды; г) выбирать условия повышения устойчивости элемента в данной степени окисления за счет комплексообразования.

Рассмотрим решение некоторых из перечисленных задач на конкретных примерах.

Пример 1. Определим, для каких форм (степеней окисления) марганца возможны реакции диспропорционирования в кислой среде.

Очевидно, что к рассмотрению следует принимать только такие ионы, в которых атомы марганца имеют промежуточные (между +2 и +7) из возможных степеней окисления. Ион, подвергающийся диспропорционированию, выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя. Выступая в качестве окислителя, атом элемента понижает свою степень окисления. Выступая в качестве восстановителя, атом элемента повышает свою степень окисления. Поскольку для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок}} - E^\circ_{\text{вос}} > 0$, то значение E° над стрелкой справа на диаграмме Латимера должно быть больше, чем значение E° слева. Из диаграммы Латимера для марганца в кислой среде видно, что диспропорционировать могут ионы MnO_4^{2-} и Mn^{3+} . Так, в случае ионов MnO_4^{2-} значение $E^\circ = 2.260 \text{ в}$ над стрелкой справа больше, чем $E^\circ = 0.564 \text{ в}$ слева над стрелкой. Поэтому реакция диспропорционирования



будет происходить, так как $\Delta E^\circ = 2.260 \text{ в} - 0.564 \text{ в} > 0$.

В случае ионов Mn^{3+} также значение $\Delta E^\circ = 1.51 \text{ в} - 0.95 \text{ в} > 0$, поскольку $E^\circ = 1.51 \text{ в}$ над стрелкой справа, а $E^\circ = 0.95 \text{ в}$ слева над стрелкой, то есть реакция диспропорционирования



будет происходить.

Отметим, что, как правило, значения E° на всех диаграммах Латимера уменьшаются слева направо. Поэтому указанием на склонность данной частицы к диспропорционированию является нарушение монотонности уменьшения значений E° .

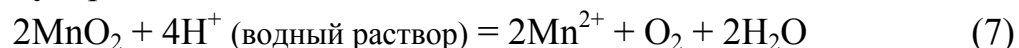
Пример 2. Определим наиболее устойчивую степень окисления марганца в водном растворе с кислой средой, а также установим причины неустойчивости других степеней окисления.

Марганец (III) и марганец (VI) в виде Mn^{3+} и MnO_4^{2-} неустойчивы, так как в кислой среде подвергаются диспропорционированию (см. Пример 1). Для дальнейших рассуждений следует иметь в виду, что значение стандартного потенциала полуреакции (5) определяет максимальное значение потенциала восстановителя, необходимое для восстановления катионов H^+ : $E^\circ_{\text{вос}} < 0.00 \text{ в}$, а значение стандартного потенциала полуреакции (6) определяет минимальное значение потенциала окислителя, необходимое для окисления кислорода (O^{2-}) воды: $E^\circ_{\text{ок}} > 1.229 \text{ в}$. Следовательно, поскольку в реакции



значение $\Delta E^\circ = 1.700 \text{ в} - 1.229 \text{ в} = 0.471 \text{ в}$ положительно, то перманганат-ион в кислой среде ($[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$, $\text{pH}=0$) проявляет сильные окислительные свойства и отвечает неустойчивой степени окисления.

Поскольку в реакции



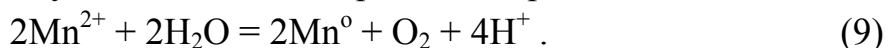
значение $\Delta E^\circ = 1.230 \text{ в} - 1.229 \text{ в} = 0.001 \text{ в}$ положительно, то реакция (7) возможна и, значит, производные марганца (IV) неустойчивы в водном растворе с кислой средой.

Реакция



будет протекать в прямом направлении, так как значение $\Delta E^\circ = 0.00 \text{ в} - (-1.18) \text{ в} = 1.18 \text{ в}$ положительно, что обуславливает неустойчивость марганца в виде простого вещества (Mn^0) в водном растворе с кислой средой.

И, наконец, исследуем возможность протекания реакции

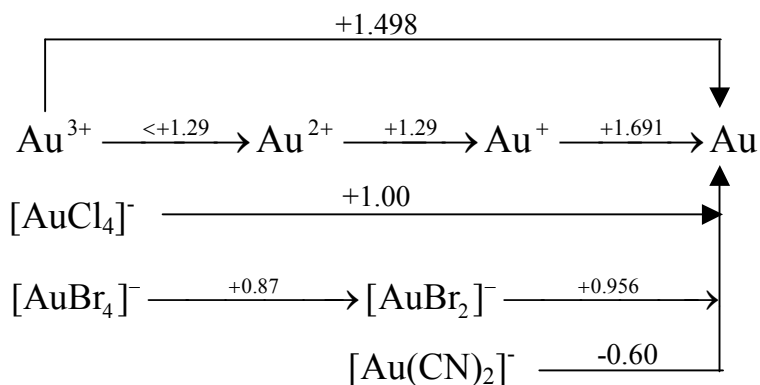


Для реакции (9) $\Delta E^\circ = -1.18 \text{ в} - 1.229 \text{ в} = -2.409 \text{ в}$ и, поскольку значение $\Delta E^\circ < 0$, то реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

Таким образом, на основании того, что восстановление MnO_2 до Mn^{2+} (реакция (7)) и окисление Mn^0 до Mn^{2+} (реакция (8)) протекают самопроизвольно, а потенциал восстановления $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^0$ меньше значения, необходимого для окисления кислорода воды (реакция (9)), делаем вывод о том, что наиболее устойчива в водном растворе при стандартных условиях ($[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$, $\text{pH}=0$) степень окисления марганца +2.

Пример 3. По диаграмме Латимера для золота определим: а) в какой степени окисления золото в водном растворе является устойчивым; б) стабилизируется ли состояние Au(III) при образовании комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$.

Диаграмма Латимера для золота имеет вид



1. Анализ диаграммы Латимера позволяет заключить, что у золота ни одна из степеней окисления не является термодинамически устойчивой. Так, атомы Au(I) и Au(II) подвергаются диспропорционированию (поскольку в обоих случаях значение E° над стрелкой справа больше, чем над стрелкой слева). Потенциалы восстановления Au(III) до Au(II) , Au(I) или Au^0 больше значения, необходимого для окисления кислорода воды (реакция (6)). Поэтому атомы Au(III) в водных растворах играют роль окислителя.

2. Состояние Au(III) в виде комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ термодинамически устойчиво, поскольку для реакции



значение $\Delta E^{\circ} = 1.00 \text{ в} - 1.229 \text{ в} = -0.229 \text{ в}$ отрицательно. Это означает, что в прямом направлении реакция самопроизвольно протекать не будет.

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Постройте диаграмму Латимера для марганца в щелочной среде. Определите: а) в каких степенях окисления марганец будет подвергаться диспропорционированию в щелочном водном растворе; б) наиболее устойчивую степень окисления марганца в водном растворе со щелочной средой и объясните причины неустойчивости других степеней окисления.

2. На основе диаграммы Латимера для золота определите: а) какой из ионов – дибромоаурат(I) или тетрабромоаурат(III) – более устойчив в водном растворе и почему; б) стабилизируется ли состояние Au(I) при образовании комплексного дицианоаурат(I)-иона.

6. Константа химического равновесия окислительно-восстановительной реакции

Удобной характеристикой для оценки глубины протекания любой реакции является константа химического равновесия. Константу равновесия окислительно-восстановительной реакции можно рассчитать из данных об электродных потенциалах. Воспользуемся хорошо известными соотношениями:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{ок.-вос.}} \quad (10)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E^{\circ}, \quad (11)$$

где ΔG° – стандартное изменение свободной энергии Гиббса; $K_{\text{ок.-вос.}}$ – константа химического равновесия окислительно-восстановительной реакции; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; F – число Фарадея; ΔE° – разность стандартных электродных потенциалов.

Из соотношений (10) и (11) следует:

$$K = 10^{\frac{F}{RT \cdot 2.3} \cdot n \cdot \Delta E^{\circ}}$$

После подстановки значений констант и $T = 298 \text{ К}$ можно получить выражение для расчета константы химического равновесия при стандартной температуре:

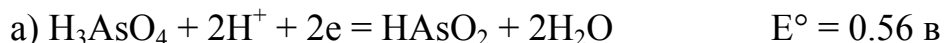
$$K_{\text{равн.}} = 10^{0.059 \cdot n \Delta E^{\circ}}. \quad (12)$$

Рассмотрим примеры расчета константы химического равновесия.

Задача 1. Рассчитать константу химического равновесия реакции:



Решение. Запишем ионно-электронные уравнения реакций и стандартные потенциалы электрохимических систем, при взаимодействии которых осуществляется данный процесс:



В качестве системы окисления в рассматриваемой реакции выступает система *а*, в роли восстановителя – система *б*.

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окисл.}} - E^\circ_{\text{восстан.}} = 0.56 - 0.54 = 0.02 \text{ (В)}$$

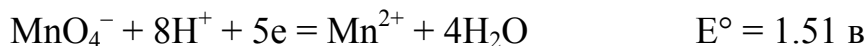
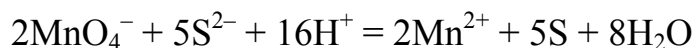
$$n = 2; \quad K_{\text{равн.}} = 10^{\frac{0.02 \cdot 2}{0.059}} = 10^{0.68} \approx 4.8$$

$K_{\text{равн.}} > 1$, следовательно, равновесие смещено в прямом направлении.

Задача 2. Рассчитать константу химического равновесия окислительно-восстановительной реакции:



Решение.



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окисл.}} - E^\circ_{\text{восстан.}} = 1.51 - (-0.48) = 1.99 \text{ (В)}.$$

Число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции (*n*), равно 10.

$$K_{\text{равн.}} = 10^{\frac{1.99 \cdot 10}{0.059}} = 10^{337}$$

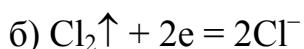
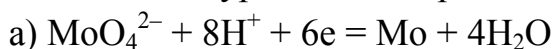
$K_{\text{равн.}} \gg 1$, реакция идет практически до конца в прямом направлении.

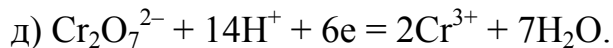
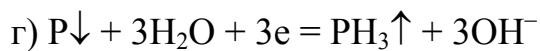
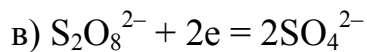
Приведенные расчеты показывают, что даже небольшое значение электродвижущей силы реакции (ΔE) приводит к существенному смещению химического равновесия. В том случае, когда различие в электродных потенциалах электрохимических систем существенно: $K_{\text{равн.}} \gg 1$ либо $K_{\text{равн.}} \ll 1$, реакция идет практически до конца либо в прямом, либо в обратном направлениях.

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Запишите уравнение Нернста и поясните смысл входящих в него величин. Как выглядит это уравнение при стандартной температуре?

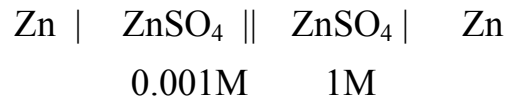
2. Напишите уравнение Нернста для электродных процессов:





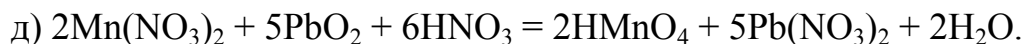
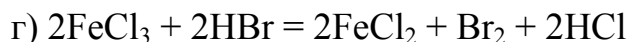
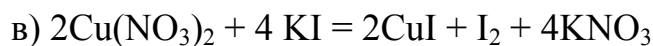
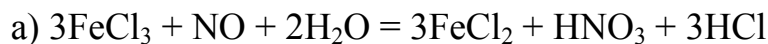
3. Возможно ли дальнейшее окисление Br^- ионов с помощью $KMnO_4$, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л; $[Mn^{2+}] = [MnO_4^-] = [Br^-] = 1$ моль/л?

4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента:



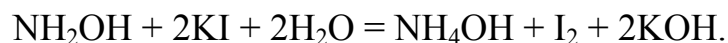
5. Чему равно значение электродного потенциала водородного электрода при $pH = 3$?

6. Рассчитайте константы химического равновесия окислительно-восстановительных реакций:



Какие из приведенных реакций практически не идут в прямом направлении?

7. В начальный момент времени в реакционной смеси при $T = 298$ К находились 0.1 М NH_2OH и 0.1 М KI при $pH = 7$. Определить, сколько молей образуется в результате реакции:



7. Факторы, определяющие направление и глубину протекания окислительно-восстановительных процессов

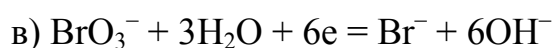
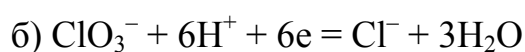
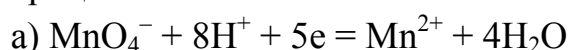
Факторы, влияющие на глубину протекания окислительно-восстановительных реакций, можно установить, проанализировав уравнение Нернста (3). К ним относятся:

1. Природа реагирующих веществ.
2. Активность (концентрация) всех веществ, присутствующих в системе.
3. Температура раствора.
4. Кислотность раствора (pH).
5. Образование малорастворимых веществ.
6. Образование комплексных соединений.
7. Природа растворителей.

Воздействие на окислительно-восстановительные реакции факторов 1–4 является очевидным, поскольку они непосредственно включены в уравнение Нернста. При этом роль природы взаимодействующих веществ и их концентраций уже рассматривалась ранее. Влияние факторов 5–7 осуществляется косвенно через изменение соотношения между активностью (концентрацией) окисленной и восстановленной форм.

7.1. Роль среды в окислительно-восстановительных реакциях

Чтобы убедиться в воздействии кислотности среды на окислительно-восстановительные свойства, запишем уравнение Нернста для электродных процессов:

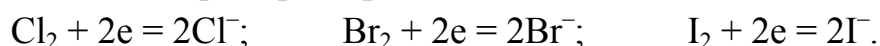


$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-} = E^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_{\text{ClO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-, \text{OH}^-} = E^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_{\text{BrO}_3^-}}{a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{OH}^-}^6}$$

Приведенные примеры показывают, что увеличение кислотности приводит к увеличению электродного потенциала, следовательно, к увеличению окислительных свойств электрохимической системы. Напротив, уменьшение кислотности увеличивает восстановительные свойства электрохимических систем. Сказанное в первую очередь относится к системам, в которых окисленная и восстановленная форма содержат различное количество кислорода. В тех случаях, когда содержание кислорода в окисленной и восстановленной формах не меняется, влияние среды не столь велико. Это относится, например, к процессам:



С тем, чтобы выяснить, насколько существенным является влияние кислотности среды, сравним электродные потенциалы полуреакций **а** и **б** для $\text{pH} = 0$ и $\text{pH} = 7$ при условии, что $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1$; $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-] = 1$.

1. $\text{pH} = 0$, следовательно, $[\text{H}^+] = 1$ моль/л.

Так как $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1$ и $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-] = 1$,

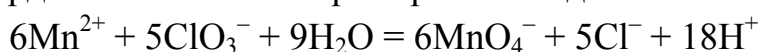
$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E^0 = 1.51\text{В} \quad E_{\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-} = E^0 = 1.45\text{В}$$

2. $\text{pH} = 7$ (нейтральная среда), следовательно, $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л.

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg(10^{-7})^8 =$$

$$= 1.51 - 0.67 = 0.84(\text{В}); E_{\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-} = 1.10(\text{В}).$$

Видно, что с уменьшением кислотности уменьшается окислительная способность электрохимической системы. Однако степень этого изменения различна, что приводит в конечном счете к изменению электродвижущих сил окислительно-восстановительных реакций с изменением pH и к смещению химического равновесия либо в прямом, либо в обратном направлении. Подтвердим сказанное на примере взаимодействия:

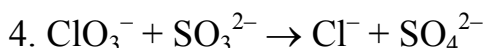
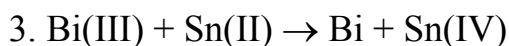
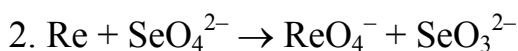
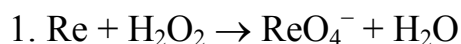


1. $\text{pH} = 0$. Так как $E(\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-) < E(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+})$ (см. расчеты, приведенные выше), то реакция не идет в прямом направлении. Следовательно, в кислой среде в стандартных условиях невозможно окислить с помощью хлорат-иона Mn^{2+} до MnO_4^- .

2. $\text{pH} = 7$. $E(\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-) \gg E(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+})$, следовательно, реакция идет в прямом направлении. Таким образом, в нейтральной среде с термодинамической точки зрения можно окислить соединения марганца (II) до перманганат-иона с помощью хлорат-иона.

Приведенные примеры показывают, что для осуществления заданной окислительно-восстановительной реакции и более глубокого ее протекания необходима определенная кислотность раствора. Выбор среды (кислой или щелочной) можно сделать путем сравнения стандартной ЭДС реакций в кислой и щелочной средах. Оптимальной является та, в которой достигается большее значение ЭДС. Обратимся к примеру:

В какой среде (кислой или щелочной) следует осуществить процессы?



Решение. Из таблицы (Приложение) необходимо выписать стандартные электродные потенциалы, характеризующие электродные процессы, соответственно, в кислой и щелочной среде, и рассчитать для каждой ЭДС реакции. Результаты решения сведены в общую таблицу (табл. 1).

Из данных таблицы следует, что реакции 1, 3, 4 лучше проводить в щелочной среде, реакцию 2 – в кислой среде.

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы и ЭДС

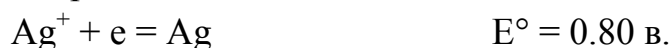
№	Кислая среда			Щелочная среда		
	Уравнение электродного процесса	E° , в	ЭДС, В	Уравнение электродного процесса	E° , в	ЭДС, В
1	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	0.37 1.77	1.40	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\text{e} = \text{Re} + 8\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$	-0.5 8 0.88	1.46
2	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.37 1.15	0.78	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\text{e} = \text{Re} + 8\text{OH}^-$ $\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.58 0.05	0.63
3	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0.32 0.15	0.17	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$ $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.46 -0.93	0.47
4	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.45 0.17	1.28	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0.63 -0.93	1.56

7.2. Влияние образования малорастворимых веществ на окислительно-восстановительные реакции

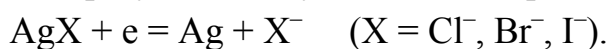
Как уже отмечалось, влияние образования малорастворимых веществ на глубину протекания окислительно-восстановительных реакций связано с изменением соотношения активностей окисленной и восстановленной форм. Обратимся к конкретным примерам.

Пример 1. Рассмотрим влияние образования осадков на процесс растворения серебра.

В отсутствие образования осадков при растворении серебра осуществляется электродная реакция:



При введении в раствор галогенидных ионов (Cl^- , Br^- , I^-) образуются малорастворимые соли. В результате осуществляется равновесие:



В этом случае $[\text{Ag}^+] \neq 1$, т.е. концентрация ионов серебра отличается от стандартной. Следовательно, электродный потенциал данного электрода не равен 0.80 в. Для того, чтобы определить электродный потенциал серебряного электрода в присутствии галогенидных ионов, необходимо рассчитать активность (концентрацию) ионов серебра. В стандартных условиях активность галогенидных ионов равна единице, тогда активность ионов серебра можно найти из величины произведения растворимости галогенидов серебра.

$\text{PP}_{\text{AgX}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-]$, откуда $[\text{Ag}^+] = \text{PP}_{\text{AgX}} / [\text{X}^-]$; $[\text{X}^-] = 1$ моль/л, поэтому $[\text{Ag}^+] = \text{PP}_{\text{AgX}}$.

Подставив соответствующие значения $[Ag^+]$ в уравнение Нернста для серебряного электрода, можно рассчитать электродные потенциалы хлор-серебряного, бромсеребряного и иодсеребряного электродов.

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0 + \frac{0.059}{1} \lg a_{Ag^+} \quad E_{AgX/Ag, X^-} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0.059}{1} \lg PR_{AgX}$$

$$PR_{AgCl} = 1.78 \cdot 10^{-10}; PR_{AgBr} = 5.3 \cdot 10^{-13}; PR_{AgI} = 8.3 \cdot 10^{-17}$$

Расчет дает следующие величины $E^0(AgX/Ag, X^-)$:

$$E^0_{AgCl/Ag, Cl^-} = 0.22 \text{ В}; E^0_{AgBr/Ag, Br^-} = 0.08 \text{ В}; E^0_{AgI/Ag, I^-} = -0.15 \text{ В}.$$

Образование осадка приводит к уменьшению электродного потенциала, следовательно, к увеличению восстановительных свойств системы. При этом восстановительные свойства металлического серебра увеличиваются с уменьшением растворимости осадка. Так, в отсутствие осадка растворение металлического серебра характеризуется достаточно большим положительным стандартным электродным потенциалом и, располагаясь в ряду напряжения правее водорода, серебро не может растворяться в разбавленных кислотах-неокислителях с выделением водорода. В присутствии иодидных ионов металлическое серебро приобретает потенциальную возможность вытеснять из растворов кислот водород, т.е. ведет себя как активный металл. (Заметим, что практически данная реакция не идет из-за кинетического фактора, связанного с высокой энергией активации, лежащей на пути превращения металлического серебра в катион).

Пример 2. В табл. 2 приведены данные о влиянии образования осадков на величину электродного потенциала.

Таблица 2

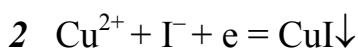
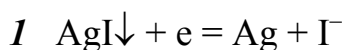
Стандартные электродные потенциалы

Системы без образования осадков		Системы с образованием осадка	
Электродный процесс	E^0 , в	Электродный процесс	E^0 , в
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0.40	$CdCO_3 \downarrow + 2e = Cd + CO_3^{2-}$	-0.74
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2.79	$Ca(OH)_2 \downarrow + 2e = Ca + 2OH^-$	-3.03
$Cu^+ + e = Cu$	0.53	$CuI \downarrow + e = Cu + I^-$	-0.19

Данные представленной таблицы также свидетельствуют об уменьшении электродных потенциалов металлических электродов в системах с образованием осадков.

Всегда ли образование осадков в системе приводит к уменьшению электродного потенциала? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к примеру.

Пример 3. Сравнить воздействие малорастворимых осадков на смещение равновесия электродного процесса в электрохимических системах:



Решение.

Запишем уравнение Нернста для приведенных электрохимических систем:

$$E_{\text{AgI}/\text{Ag},\Gamma^-} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0.059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+}; E_{\text{Cu}^{2+},\Gamma^-/\text{CuI}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}}$$

При стандартных условиях $a_{\Gamma^-} = 1$ моль/л; $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л и поэтому $a_{\text{Ag}^+} = \text{PP}_{\text{AgI}}/a_{\Gamma^-} = \text{PP}_{\text{AgI}} = 8.3 \cdot 10^{-17}$ $a_{\text{Cu}^+} = \text{PP}_{\text{CuI}}/a_{\Gamma^-} = \text{PP}_{\text{CuI}} = 1.1 \cdot 10^{-12}$

$$E^0_{\text{AgI}/\text{Ag},\Gamma^-} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \lg \text{PP}_{\text{AgI}} = 0.80 - 0.059 \cdot 16.08 \approx -0.15(\text{В})$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+},\Gamma^-/\text{CuI}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{1}{\text{PP}_{\text{CuI}}} = 0.16 + 0.059 \cdot 11.96 \approx 0.88(\text{В})$$

Итак, стандартный электродный потенциал системы **1** ($E^0(\text{AgI}/\text{Ag},\Gamma^-) = -0.15$ В) по сравнению со стандартным электродным потенциалом соответствующей системы без осадка ($E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8$ В) уменьшается. Напротив, в системе **2** наблюдается увеличение стандартного электродного потенциала ($E^0(\text{Cu}^{2+},\Gamma^-/\text{CuI}) = 0.88$ В) по сравнению с потенциалом системы без осадка ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16$ В).

Как нетрудно догадаться, это связано с тем, что в случае **1** малорастворимое соединение образуется на базе окисленной (Ag^+) формы, во втором случае – на базе восстановленной формы (Cu^+). Обратитесь к уравнению Нернста (3) и убедитесь, что уменьшение активности окисленной и восстановленной форм по-разному сказывается на электродном потенциале.

Следовательно, образование осадка окисленной формой электродной реакции приводит к увеличению восстановительных свойств электрохимической системы. Образование осадка восстановленной формой электродной реакции усиливает окислительные свойства системы.

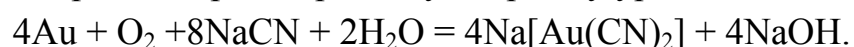
7.3. Влияние комплексообразования на протекание окислительно-восстановительных реакций

Воздействие комплексообразования на протекание окислительно-восстановительных реакций аналогично образованию малорастворимых веществ. В результате образования комплексных соединений соотношение активностей окисленной и восстановленной форм существенно изменяется. В отличие от осадкообразования *комплексообразование* практически всегда приводит к *уменьшению электродного потенциала* по сравнению с соответствующей системой без комплексообразования. Это связано с тем, что комплекс образуется либо только на основе окисленной формы, либо, в

случае образования комплекса обеими формами, комплекс на базе окисленной формы более устойчив. В результате наблюдается уменьшение активности окисленной формы по сравнению с восстановленной формой, и электродный потенциал такой системы снижается по сравнению с системой без комплексообразования. Расчет стандартных электродных потенциалов электрохимических систем с комплексообразованием, используя данные о стандартных электродных потенциалах соответствующих систем без комплексообразования, можно осуществить способом, рассмотренным в разделе 7.2. в случае систем с осадками. При этом необходимо использовать данные о константах устойчивости комплексов. Однако для практических целей можно пользоваться таблицей стандартных электродных потенциалов, в которой приводятся данные и о системах с комплексообразованием.

Для демонстрации сказанного выше рассмотрим влияние комплексообразования, сравнивая электродные потенциалы систем, приведенные в табл. 3. Ознакомившись с данными таблицы 3, Вы убедитесь в справедливости высказанного утверждения об уменьшении электродного потенциала электрохимических систем с комплексообразованием. Кроме того, можно видеть, что усиление восстановительных свойств систем увеличивается с увеличением устойчивости комплексных соединений. Особо остановимся на очень выразительных примерах, представленных в таблице.

Известно, что золото вследствие малой активности является типичным представителем благородных металлов, характеризуясь при этом в обычных условиях высоким значением электродного потенциала ($E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.68$ в). При добавлении же лигандов в виде цианид-ионов происходит настолько существенное снижение электродного потенциала ($E^\circ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}, \text{CN}^-) = -0.61$), что золото в водных растворах в присутствии цианид-ионов ведет себя подобно такому активному металлу как цинк ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76$ в). Поэтому при доступе кислорода воздуха золото легко растворяется в растворе по суммарному уравнению:



Это знаменитый цианидный метод отделения самородного золота от пустой породы. В последующем золото в виде металла выделяется металлическим цинком.

Обратимся еще к одному выразительному примеру, представленному в табл. 3. В отсутствие комплексообразования в кислой среде соединения кобальта (III) являются очень сильными окислителями ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.95$ в), подобными по силе таким окислителям как $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBiO_3 , K_2FeO_4 , O_3 . В присутствии же цианидных ионов электродный потенциал снижается настолько сильно, что становится существенно отрицательным ($E^\circ([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}) = -0.83$ в). Образующаяся электрохимическая система проявляет преимущественно восстановительные свойства. Соеди-

нения кобальта (III) при этом окислительных свойств практически не проявляют. Напротив, соединения кобальта (II) становятся сильнейшими восстановителями. Так, при нагревании соединений кобальта (II) в нейтральном растворе в присутствии цианидных солей наблюдается выделение водорода. По своим восстановительным свойствам в данных условиях соединения кобальта (II) превосходят такие сильные восстановители, как цинк, белый фосфор, H_2S , H_3PO_2 , H_2SO_3 , $SnCl_2$ и др.

Таблица 3

Влияние комплексообразования на электродный потенциал электрохимических систем

Системы без образования комплексов		Системы с образованием комплексов			
Уравнение электродного процесса	E° , в	№	Уравнение электродного процесса	$pK_{уст.}$	E° , в
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0.85	1	$[HgCl_4]^{2-} + 2e = Hg + 4Cl^-$	15	0.48
		2	$[HgBr_4]^{2-} + 2e = Hg + 4Br^-$	21	0.21
		3	$[HgI_4]^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	30	-0.04
		4	$[Hg(CN)_4]^{2-} + 2e = Hg + 4CN^-$	39	-0.37
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-	5	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e = Zn +$	9	-1.04
		6	$4NH_3$ $[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e = Hg + 4CN^-$	20	-1.26
$Au^+ + e = Au$	1.68	7	$[Au(CN)_2]^- + e = Au + 2CN^-$	20	-0.61
$Au^{3+} + 3e = Au$	1.50	8	$[AuCl_4]^- + 3e = Au + 4Cl^-$	21	1.00
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1.95	9	$[Co(CN)_6]^{3-} + e = [Co(CN)_6]^{4-}$	64 (для $[Co(CN)_6]^{3-}$) 19 (для $[Co(CN)_6]^{4-}$)	-0.83
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.77	10	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	44 (для $[Fe(CN)_6]^{3-}$) 37 (для $[Fe(CN)_6]^{4-}$)	0.36

7.4. Влияние природы растворителя на окислительно-восстановительные реакции

Воздействие растворителя на окислительно-восстановительные реакции связано с его влиянием на активность веществ, участвующих в окислительно-восстановительном процессе. Рассмотрим проявление эффекта растворителя на конкретных примерах.

Учитывая, что среди щелочных металлов литий характеризуется максимальной энергией ионизации и наиболее высокой энергией кристаллической решетки, можно ожидать, что литий будет более слабым восстано-

телем по сравнению с другими щелочными металлами. В действительности же в электрохимическом ряду напряжений металлов литий располагается левее других щелочных металлов, т.е. с термодинамической точки зрения в водных растворах литий среди щелочных металлов является наиболее сильным восстановителем. Это связано с тем, что катион лития, имеющий самый маленький радиус из щелочных металлов, обладает самой высокой энергией гидратации и образует очень прочные гидраты $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Вследствие этого активность данного катиона при условии, если сравниваются водные растворы солей щелочных металлов с одинаковой молярностью, существенно ниже. Если учесть, что влияние активности катионов щелочных металлов, описываемое уравнением Нернста, имеет вид: $E = E^\circ + 0.0591 \lg a_{\text{M}^+}$, становится ясным меньшее значение электродного потенциала у лития. Использование менее полярного по сравнению с водой растворителя может поменять местами положение щелочных металлов в ряду напряжений.

Другим примером, показывающим заметное влияние природы растворителя на электродный потенциал, может служить взаимное расположение в ряду напряжений свинца и меди в воде и в органическом растворителе – метилнитрате. Фрагменты рядов напряжений в указанных растворителях выглядят следующим образом:

вода	метилнитрат
Pb...H...Cu	Cu...Pb...

Это значит, что в водном растворе свинец вытесняет медь из растворов ее солей. В растворе метилнитрата, наоборот, медь является более сильным восстановителем и вытесняет свинец из растворов его солей.

8. Роль кинетического фактора в протекании окислительно-восстановительных реакций

Действие кинетического фактора заключается в том, что некоторые окислительно-восстановительные реакции, несмотря на высокие значения ЭДС, осуществляются с очень малой скоростью. Это связано с большой энергией активации данных процессов. Поэтому реально достигаемые электродные потенциалы систем часто отличаются от приведенных в таблицах значений.

В соответствии со скоростью вступления в окислительно-восстановительные реакции все комплексы делятся на две категории: инертные и лабильные. Несоответствие достигаемых электродных потенциалов и табличных данных чаще всего наблюдается в случае инертных комплексов. Так, например, хотя меньшее значение стандартного электродного потенциала ($E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0.36$ в) указывает на то, что $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ должен быть более сильным восстановителем, чем гидратированный ион

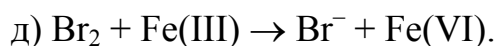
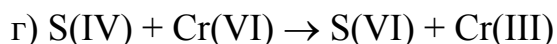
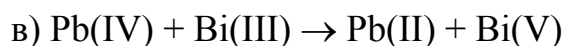
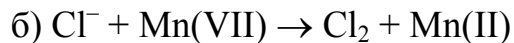
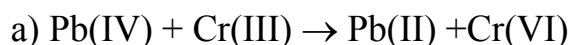
Fe^{2+} ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$ в), цианидный комплекс имеет значительно большую химическую устойчивость, что объясняется малой скоростью окисления в обычных условиях. Другим примером, демонстрирующим влияние кинетического фактора, является инертность в окислительно-восстановительных реакциях солей пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, несмотря на очень большое значение электродного потенциала ($E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-})=2.01$ в). Поэтому данный окислитель всегда используется вместе с катализатором: соединениями Ag (I).

Резюмируя описанное, отметим, что электродный потенциал указывает на принципиальную, потенциальную возможность протекания окислительно-восстановительной реакции, но в действительности процесс может быть малоэффективным из-за кинетического фактора. В этом случае нужно создавать условия, понижающие активационный барьер (катализатор, температура).

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Перечислите факторы, влияющие на протекание окислительно-восстановительных реакций.

2. Какие из приведенных ниже процессов следует проводить в щелочной среде?

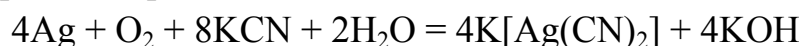


3. Как влияет образование малорастворимых веществ на электродный потенциал? Дайте аргументированный ответ, воспользовавшись справочными данными.

4. Почему с помощью соединений Cu(II) можно окислить иодид-ион, хотя электродный потенциал электрохимической системы $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ ($E^\circ = 0.15$ в) меньше электродного потенциала, характеризующего равновесие в системе: $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ ($E^\circ = 0.54$ в)? Дайте аргументированный ответ.

5. Охарактеризуйте влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные реакции. Дайте обоснованный ответ, используя справочные данные.

6. Объясните, почему серебро не окисляется кислородом воздуха, однако легко протекает реакция:



Подтвердите термодинамическую возможность протекания данной реакции.

7. Какие соединения кобальта (II) проявляют более сильные восстановительные свойства: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$? Учтите, что в результате окисления указанные ионы превращаются соответственно в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

8. Почему смесь HNO_3 (конц.) + HF является одним из наиболее сильных окислителей в водных растворах?

9. Каков механизм влияния природы растворителя на протекание окислительно-восстановительных реакций? Приведите примеры.

10. Охарактеризуйте проявление кинетического фактора в осуществлении окислительно-восстановительных процессов. Каким образом можно снизить неблагоприятный кинетический фактор? Приведите примеры.

Библиографический список

1. Полтораки О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: МГУ, 1984.

2. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976.

3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Т. 2. М.: Мир, 1982.

4. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Окислительно-восстановительные и другие донорно-акцепторные реакции в водных растворах. Л.: ЛГУ, 1978.

5. Хьюи Д. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.

Приложение

Окислительно-восстановительные стандартные электродные потенциалы

Элемент	Реакция	E^0
Ag	$\alpha -Ag_2S + 2e = 2Ag + S^{2-}$	-0,70
	$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$	-0,29
	$AgI + e = Ag + I^-$	-0,152
	$AgCN + e = Ag + CN^-$	-0,04
	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e = Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0,01
	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,071
	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,222
	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$	0,344
	$Ag(NH_3)_2^+ + e = Ag + 2NH_3$	0,373
	$Ag_2CrO_4 + 2e = 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,446
	$Ag_2C_2O_4 + 2e = 2Ag + C_2O_4^{2-}$	0,472
	$AgBrO_3 + e = Ag + BrO_3^-$	0,55
	$2AgO + H_2O + 2e = Ag_2O + 2OH^-$	0,60
	$Ag^+ + e = Ag$	0,799
	$Ag_2O + 2H^+ + 2e = 2Ag + H_2O$	1,173
	$2AgO + 2H^+ + 2e = Ag_2O + H_2O$	1,398
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	-2,35
	$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	-2,31
	$AlF_6^{3-} + 3e = Al + 6F^-$	-2,07
	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,663
	$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e = Al + 3H_2O$	-1,471
	$AlO_2^- + 4H^+ + 3e = Al + 2H_2O$	-1,262
As	$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	-0,60
	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + 2H_2O$	0,248
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0,559

Au	$\text{Au}(\text{CN})_2 + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
	$\text{AuBr}_4^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	0,802
	$\text{AuCl}_4^- + 2e = \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	0,926
	$\text{AuBr}_2^- + e = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,959
	$\text{AuCl}_2^- + 2e = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1,15
	$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$	1,401
	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,498
	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,692
B	$\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,04
	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,869
	$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,905
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,820
	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,16
	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	0,215
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,371
Br	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,50
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,54
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
	$\text{Br}_3^- + 2e = 3\text{Br}^-$	1,05
	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e = 2\text{Br}^-$	1,065
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59

C	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,07
	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOOH}$	-0,20
	$\text{C}(\text{графит}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_4$	-0,132
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01
	$\text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,145
	$\text{HCOO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0,167
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,197
	$\text{HCOO}^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,199
	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,209
	$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,227
	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{OH}$	0,232
	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	0,46
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{C}(\text{графит}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
	$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,497
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,59
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,866
Cd	$\text{CdS} + 2\text{e} = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,005
	$\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	0,063
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e} = \text{Ce}$	-2,48
	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+} (1\text{M H}_2\text{SO}_4)$	1,44
	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+} (1\text{M HNO}_3)$	1,61
	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+} (1\text{M HClO}_4)$	1,70

Cl	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,85
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189
	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,351
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1,3595
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e} = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,39
	$\text{ClO}_2 + 5\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,436
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494
	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,51
	$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,549
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,64	
Co	$\beta\text{-CoS} + 2\text{e} = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-1,07
	$\alpha\text{-CoS} + 2\text{e} = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,90
	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	-0,84
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
	$\text{CoCO}_3 + 2\text{e} = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,64
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e} = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,277
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,095
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,1

	$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	0,166
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e} = \text{Co}$	0,33
	$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	1,38 – 1,842
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,4
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,3
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2
	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	-0,913
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,654
	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e} = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,294
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,366
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Cs	$\text{Cs}^+ + \text{e} = \text{Cs}$	-2,923
Cu	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e} = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,89
	$\text{CuS} + 2\text{e} = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,71
	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,36
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,22
	$\text{CuI} + \text{e} = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$	-0,01
	$\text{CuI}_2^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,00
	$\text{CuBr} + \text{e} = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,03

	$\text{CuCl} + \text{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{CuCl}_2^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	0,177
	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	0,203
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,337
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{e} = \text{CuCl}_2^-$	0,463
	$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	0,520
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e} = \text{CuCl}$	0,538
	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,570
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,609
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e} = \text{CuBr}$	0,640
	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,669
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e} = \text{CuI}$	0,86
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e} = \text{Cu}(\text{CN})_2$	1,12
F	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,1
	$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{FeS} + 2\text{e} = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,95
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
	$\text{FeCO}_3 + 2\text{e} = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,057
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,051
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,047
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,059
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,271
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,356
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+} \text{ (1M H}_2\text{SO}_4\text{)}$	0,68

	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+} \text{ (1M HCl)}$	0,70
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{ (1M HCl)}$	0,71
	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,980
Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0,53
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,15
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	0,000
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,0000
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Hg	$\text{HgS} + 2e = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,69
	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,041
	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,04
	$\text{HgO}(\text{красная}) + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,140
	$\text{HgBr}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	0,21
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}^+ + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{KCl} \text{ (ТВ)}$	0,2415
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \text{ (1M KCl)}$	0,28
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \text{ (0,1M KCl)}$	0,334
	$\text{HgCl}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,48
	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,6151
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,788
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,850
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	0,926

I	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,14
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
	$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49
	$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0,536
	$\text{I}_3^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	0,545
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,56
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99
	$2\text{ICl}_2^- + 2\text{e} = \text{I}_2 + 4\text{Cl}^-$	1,06
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,14
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,60
K	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2,924
Li	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3,045
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862
Mn	$\text{MnCO}_3 + 2\text{e} = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,18
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,727
	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,443
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$ (8M H_2SO_4)	1,509
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257	

Mo	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,091
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}$	-0,200
	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072
	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154
	$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,320
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,606
N	$3\text{N}_2 + 2\text{e} = 2\text{N}_3^-$	-3,4
	$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HN}_3$	-3,1
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,74
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,15
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{NH}_3$	0,057
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,1
	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{NH}_4^+$	0,275
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,41
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,42
	$2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,53
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
	$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,85
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,864
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$2\text{NO}_2 + 2\text{e} = 2\text{NO}_2^-$	0,88	
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{N}_2 + 2\text{OH}^-$	0,94	

	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,03
	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{HNO}_2$	1,09
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,116
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,297
	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,36
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678
	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,766
Na	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2,714
Ni	$\gamma\text{-NiS} + 2\text{e} = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1,04
	$\alpha\text{-NiS} + 2\text{e} = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,83
	$\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{e} = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72
	$\text{Ni(NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,49
	$\text{NiCO}_3 + 2\text{e} = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,45
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,25
	$\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,110
	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0,116
	$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	0,401
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$	0,88
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
	$\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 3\text{H}_2\text{O}$	1,511
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07

P	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e} = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,05
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,94
	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{P(белый)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,502
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{P(красный)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,454
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{P(белый)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,411
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{P(красный)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{PH}_3$	0,06
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$	0,38
	Pb	$\text{PbS} + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$		-0,58
$\text{PbCO}_3 + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$		-0,506
$\text{PbI}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{I}^-$		0,365
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$		-0,3563
$\text{PbF}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{F}^-$		-0,350
$\text{PbBr}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$		-0,280
$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$		-0,268
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$		-0,126
$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$		0,2
$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$		0,248
$\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$		0,277
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$		0,28
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$		0,972

	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449-1,455
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,694
Pd	$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,07
	$\text{PdI}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PdI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623
	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,623
	$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	0,896
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Pd} + 6\text{Cl}^-$	0,96
	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	0,987
	$\text{PdBr}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,993
	$\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$	1,283
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
Pt	$\text{PtS} + 2\text{e} = \text{Pt} + \text{S}^{2-}$	-0,95
	$\text{PtS}_2 + 2\text{e} = \text{PtS} + \text{S}^{2-}$	-0,64
	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,15
	$\text{PtI}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,393
	$\text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,58
	$\text{PtBr}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,59
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,720
	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,980
	$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pt}(\text{OH})_2$	1,045
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	1,188
Ra	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ra}$	-2,925
Rb	$\text{Rb}^+ + \text{e} = \text{Rb}$	-2,925
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,66
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58

	$S_2^{2-} + 2e = 2S^{2-}$	-0,524
	$S + 2e = S^{2-}$	-0,48
	$2S + 2e = S_2^{2-}$	-0,476
	$S + H^+ + 2e = HS^-$	-0,065
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e = 2S^{2-} + 3H_2O$	-0,006
	$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0,08
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = S^{2-} + 4H_2O$	0,149
	$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0,141-0,17
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
	$SO_3^{2-} + 6H^+ + 6e = S^{2-} + 3H_2O$	0,231
	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	0,29
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = H_2S + 4H_2O$	0,311
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,357
	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,40
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0,449
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e = 2S + 3H_2O$	0,5
	$2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,705
	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,01
Sb	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb + 4OH^-$	-0,675
	$Sb + 3H^+ + 3e = SbH_3$	-0,51
	$SbO_3^- + H_2O + 2e = SbO_2^- + 2OH^-$	-0,43
	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Sb + 3H_2O$	0,152
	$SbO^+ + 2H^+ + 3e = Sb + H_2O$	0,212
	$SbO_3^- + 2H^+ + 3e = SbO_2^- + H_2O$	0,353
	$SbO_2^- + 4H^+ + 3e = Sb + 2H_2O$	0,446
	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e = 2SbO^+ + 3H_2O$	0,581
	$Sb_2O_5 + 4H^+ + 4e = Sb_2O_3 + 2H_2O$	0,671
Sc	$Sc^{3+} + 3e = Sc$	-2,077
Se	$Se + 2e = Se^{2-}$	-0,92
	$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se$	-0,40

	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,05
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,7
	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,2
	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{SiH}_4$	0,102
Sn	$\text{SnS} + 2\text{e} = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,94
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,136
	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,108
	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
	$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,091
	$\text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$ (1M HCl)	0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,151
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sr}$	-2,888
Te	$\text{Te} + 2\text{e} = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529
	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,892
	$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,02
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	-1,63
	$\text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-1,306
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,19
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86

	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + \text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,666
	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,502
	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
	$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+} (5\text{M H}_3\text{PO}_4)$	-0,15
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10
Tl	$\text{Tl}_2\text{S} + 2\text{e} = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	-0,93
	$\text{TlI} + \text{e} = \text{Tl} + \text{I}^-$	-0,753
	$\text{TlBr} + \text{e} = \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,658
	$\text{TlCl} + \text{e} = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,557
	$\text{TlOH} + \text{e} = \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0,344
	$\text{Tl}^+ + \text{e} = \text{Tl}$	-0,3363
	$\text{Tl}(\text{OH})_3 + 2\text{e} = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	0,02
	$\text{TlOH} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Tl} + \text{H}_2\text{O}$	0,778
	$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	1,252
U	$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{U} + 4\text{OH}^-$	-2,39
	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} = \text{U}$	-1,798
	$\text{U}^{4+} + \text{e} = \text{U}^{3+}$	-0,607
	$\text{UO}_2^{2+} = \text{UO}_2^+$	0,05
	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334
	$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,62
V	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}$	-1,175
	$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{V} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
	$\text{VO}_2^{2+} + \text{e} = \text{VO}^+$	-0,044
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,360
	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,958
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,004
	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,256
	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,314

W	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,05
	$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,119
	$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,09
	$\text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,031
	$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0,029
	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,049
	$2\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{W}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,801
Y	$\text{Y}^{3+} + 3\text{e} = \text{Y}$	-2,372
Yb	$\text{Yb}^{3+} + \text{e} = \text{Yb}^{2+}$	-1,205
Zn	$\text{ZnS} + 2\text{e} = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
	$\text{ZnCO}_3 + 2\text{e} = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441
Zr	$\text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$	-1,570
	$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43 – - 1,553
	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	-1,539

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие понятия и методы подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях	3
2. Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций	10
3. Использование стандартных электродных потенциалов для сравнительной оценки окислительно-восстановительных свойств веществ и определения возможности осуществления окислительно-восстановительных реакций	17
4. Зависимость электродного потенциала от концентрации. Уравнение Нернста	22
5. Диаграммы Латимера	24
6. Константа химического равновесия окислительно-восстановительной реакции	29
7. Факторы, определяющие направление и глубину протекания окислительно-восстановительных процессов	31
7.1. Роль среды в окислительно-восстановительных реакциях	32
7.2. Влияние образования малорастворимых веществ на окислительно-восстановительные реакции	34
7.3. Влияние комплексообразования на протекание окислительно-восстановительных реакций	36
7.4. Влияние природы растворителя на окислительно-восстановительные реакции	38
8. Роль кинетического фактора в протекании окислительно-восстановительных реакций	39
Библиографический список	41
Приложение	42

**Бахметьева Любовь Михайловна
Пушкин Денис Валериевич
Сережкина Лариса Борисовна**

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 12.12.05

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 3,75. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 100 экз. Заказ № 371

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»