

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

Л. С. ЛИЛИЧ, М. К. ХРИПУН

РАСТВОРЫ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основные типы реакций

Учебное пособие



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1984

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

УДК 546+541.123.22

Л и л и ч Л.С., Х р и п у н М.К. Растворы в неорганической химии: Основные типы реакций. Учебное пособие. -Л.: 1984. 160 с.

В книге изложены современные представления, относящиеся к одному из важнейших разделов неорганической химии - реакциям в растворах. Рассмотрены главные аспекты учения о растворах и основные типы химических реакций в растворах, приведены таблицы потенциалов. Пособие дополняет новыми данными и теоретическими соображениями материал существующих вузовских учебников общей и неорганической химии.

Пособие рассчитано прежде всего на студентов I курса и аспирантов высших учебных заведений как химического, так и нехимического профиля; оно может быть полезно также работникам научно-исследовательских институтов и инженерам, работающим в области растворов.

Библиогр. 38 назв. Ил. 14. Табл. 14.

Р е ц е н з е н т ы : чл.-кор. АН СССР Г.А.Крестов (Ин-т химии неводных растворов АН СССР, Г.Иваново), д-р хим. наук Ю.Н.Кукушкин (Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета)

ИБ № 1996

Лука Стоянович Лилич
Мария Кирилловна Хрипун

РАСТВОРЫ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основные типы реакций

У ч е б н о е п о с о б и е

Редактор Л.П.Макаренкова
Художественный редактор О.Н.Советникова
Обложка художника А.Н.Гришина
Технический редактор Е.И.Веселова
Корректоры Т.Г.Павлова, Л.В.Маньковская

Подписано в печать 24.09.84. Формат бум. 60x84 1/16.
Бумага тип. № 2 Печать офсетная. Усл.печ.л. 9,07.
Усл. кр.-отт. 9,24. Уч.-изд.л. 8,24. Тираж 4676 экз.
Заказ 672. Цена 25 коп.
Издательство ЛГУ имени А.А.Жданова, 199164, Ленинград,
Университетская наб., 7/9

Тулская типография Союзполиграфпрома при Государственном
Комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г.Тула, пр.Ленина, 109

Л 1802000000 - 176 ИЮ - 84
76(02) - 84



Издательство
Ленинградского
университета,
1984 г.

Введение

Огромная роль, которую играют растворы в природе и жизнедеятельности, еще с давних времен поставила перед исследователем проблему познания их сущности. Естественно, что на разных этапах развития человеческой мысли проблема познания природы растворов решалась разными способами, поэтому идея о природе растворов прошла через все фазы изменений мировоззрения - от созерцания к механицизму и, наконец, к диалектике. Первый из этих периодов нашел отражение в философских высказываниях древних греков, второй - в работах алхимиков средних веков. Третий период, простирающийся до наших дней, наиболее полное развитие получил в работах Д.И.Менделеева и его последователей.

История учения о растворах была предметом многих исследований [1], [2]. Природа растворов интересовала в прошлом и интересует поныне многих корифеев науки как естественного, так и гуманитарного направления. В самом деле, неужели не удивительно, что вещество при растворении "исчезает", а при испарении воды рождается вновь. Этот факт был замечен еще древнегреческим философом Фалесом. Разве это не одно из прямых подтверждений материалистической точки зрения, согласно которой материя не исчезает, а может только менять форму существования? Не менее существенно и то, что одни вещества растворяются в одних растворителях, но не растворяются в других. Так, например, сахар и соль растворяются в воде, но не растворяются в керосине, лигроине, в то же время форфор ведет себя противоположным образом. Еще в древние времена зародилась мысль о необходимости подобия между растворителем и растворенным веществом, по типу замка и ключа. Подобное растворяется в подобном. На вопросы о природе растворов пытались ответить Демокрит и Аристотель, а позднее И.Кант и И.Ньютон.

Нельзя не согласиться с известным историком химии П.Бальденом [1], который утверждает, что на протяжении многих веков история химии является историей вопроса о природе растворов, ибо основные реакции протекают именно в растворах. В средние века родился известный лозунг алхимиков: "*Corpora nisi soluta non agunt*" ("Только растворенные вещества взаимодействуют"). Правда, прошли те времена, когда химические реакции проводились только в растворах. Однако до сих пор большинство химических реакций – это реакции в растворах, а поэтому познание природы последних необходимо не только с точки зрения научной любознательности, но и диктуется непосредственным практическим интересом.

Для того чтобы выяснить, каким образом вещества взаимодействуют в растворе, нужно знать, в каком состоянии они находились в растворе до взаимодействия, а также в каком состоянии будут находиться в растворе продукты химической реакции. Если же перед нами стоит вопрос о раскрытии механизма химической реакции, то следует описать эту реакцию в разные промежутки времени, а для этого требуется знать изменение природы раствора на каждом этапе протекания химической реакции.

Естественно, что такой важный и принципиальный вопрос, как природа растворов, не мог не заинтересовать Д.И.Менделеева как исследователя и преподавателя. Важнейшим Д.И.Менделеев считал понятие о химическом соединении; не решив вопроса о природе растворов, дать исчерпывающее определение химического соединения невозможно.

1. Д.И.Менделеев о природе растворов

Во второй половине XIX в. в науке существовало две точки зрения на природу растворов. Согласно одной из них, раствор уподоблялся газовой смеси, т.е. считалось, что растворитель и растворенное вещество, образуя раствор, не меняют своей природы. Условно это направление было названо физической точкой зрения на раствор. Сторонники другого направления считали раствор химическим соединением (химический взгляд на растворы). Правда, имелась и промежуточная точка зрения. Так, Г.И.Гесс полагал, что те растворы, из которых после испарения

растворителя выделяется вещество, не содержащее молекул растворителя (вода), принадлежат к группе так называемых физических растворов, растворы же, из которых кристаллизуется кристалло-сольват (кристаллогидрат, если растворитель — вода), например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, являются химическими соединениями.

Для того чтобы выработать единую точку зрения на природу растворов, Д.И.Менделеев применил метод исключения. Чтобы исключить химическую точку зрения на растворы, он указал на неприменимость к растворам законов постоянства состава и кратных отношений. Эти законы применимы только к химическим соединениям, растворы же не являются химическими соединениями в обычном смысле этих слов.

Более сложно, как ни странно, было показать несостоятельность физической точки зрения, представлявшей раствор как механическую смесь растворителя и растворенного вещества. Для доказательства Менделеев широко использовал собственные экспериментальные данные и результаты исследований других ученых. Изучая спирто-водные смеси и плотности растворов вообще, он сформулировал очень важный тезис: объемы растворов не являются аддитивными величинами по отношению к объемам растворителя и растворенного вещества, что невозможно понять с физической точки зрения на растворы. Сжатие раствора требует усилия, а при образовании смеси для выделения энергии нет причин. Но это не единственное доказательство несостоятельности этой точки зрения. Д.И.Менделеев, например, указывает на факт изменения окраски раствора, если сравнить ее с окраской растворителя и растворенного вещества. Безводный сульфат меди белый, а его раствор синий; безводный хлорид кобальта фиолетовый, а его разбавленный раствор розовый; безводный хлорид никеля коричневый, водный раствор его зеленый; в одних растворителях иод имеет коричневую окраску, в других — фиолетовую и т.д. Д.И.Менделеев, естественно, не знал о происхождении спектров, а следовательно, и о причинах, приводящих к изменению цвета. Однако, придавая этому факту большое значение, он утверждал, что изменение окраски указывает на какие-то существенные изменения, происходящие в природе вещества при его растворении. Мы сегодня знаем, что изменение цвета связано с изменением электронных структур, которые действительно отражают природу вещества. Но если при образовании

раствора и не наблюдается изменения или появления окраски, то это отнюдь не означает, что спектры этих веществ остаются неизменными. В табл. I приведены максимумы поглощения света для некоторых ионов в газообразном состоянии и в растворе, причем растворы получаются бесцветными. Наблюдаемый сдвиг максимумов поглощения [3] равноценен изменению цвета в видимой области спектров. Такое значительное изменение в природе веществ, образующих раствор, несовместимо с представлением о растворах как о физических смесях.

Т а б л и ц а I

Ион металла	λ нм	
	газ	водный р-р
Ca^{2+}	74,7	180
Hg^{2+}	84,3	180
Tl^{+}	190,3	214
Pb^{2+}	155,3	208

Не остался без внимания ученого факт образования кристаллогидратов при насыщении растворов. Если из насыщенных растворов могут кристаллизоваться кристаллогидраты, почему они не могут существовать в какой-то форме и в растворе? Это положение также несовместимо с физической точкой зрения на природу растворов. Большую роль Д.И. Менделеев отводил и тепловым эффектам, сопровождающим растворение. При образовании газовых смесей такие эффекты не наблюдаются. В настоящее время анализ термодинамических характеристик показывает, что эндо- и экзотермические эффекты описываются с позиций взаимодействия растворителя и растворенного вещества.

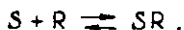
Но самое существенное доказательство неправомерности физической точки зрения на растворы — это сам процесс растворения. Как можно понять растворение вещества (например, кристаллов поваренной соли в воде), если не предположить взаимодействия растворителя с растворенным веществом? Для того чтобы растворить кристалл, надо разрушить его кристаллическую решетку, а для этого необходима энергия. Откуда берется эта энергия, если не в результате взаимодействия веществ?

Обратимся к простому примеру с хлористым натрием. Можно попытаться разрушить кристалл хлорида натрия механическим путем, например измельчением в обыкновенной ступке. Кристаллы будут становиться все мельче и мельче, мы при этом будем совершать работу, даже чувствовать боль в руке, однако если на измельченный порошок посмотреть под микроскопом, мы увидим регулярные кристаллы хлорида натрия. Работу можно повторить, кристаллы станут еще мельче, но микроскоп покажет снова, что кристаллическая структура не исчезла. В то же время, если кристаллы хлорида натрия поместить в воду, они мгновенно "исчезают", т.е. кристаллическая решетка разрушается и степень измельченности кристаллов становится такой, что никакой микроскоп не покажет что-нибудь похожее на кристалл. Раствор под микроскопом становится "пустым" или "прозрачным". Следовательно, энергия, необходимая для разрушения кристалла, при растворении нашлась без нашего участия, т.е. растворение произошло как самопроизвольный акт, что нельзя объяснить с позиций физического подхода.

Таким образом, показав несостоятельность как физической, так и химической точки зрения, Д.И.Менделееву предстояло предложить новую концепцию.

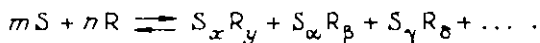
Д.И.Менделеев обратил внимание на работы французского химика Сент-Клэр Девиля, который, изучая химические реакции, впервые ввел понятие об их обратимости. Тем самым Сент-Клэр Девиль создал основу учения о химическом равновесии.

Если вещества А и В в процессе реакции образуют вещества С и Д, то можно представить и обратную реакцию $C + D = A + B$, другими словами, можно записать $A + B \rightleftharpoons C + D$. Химическая реакция, протекающая в прямом и обратном направлениях, называется обратимой. Когда скорости прямой и обратной реакций станут равными, в системе наступит химическое равновесие. Именно эту простую и весьма глубокую идею Сент-Клэр Девиля Д.И.Менделеев использовал для разгадки природы растворов. Если S - молекула растворителя, а R - молекула растворяемого вещества, то в простейшем случае можно записать уравнение



Так записывается равновесие, которое характеризует химическую систему, и раствор, в представлении Д.И.Менделеева, является

такой химической системой. Точнее это равновесие записывается так:



Таким образом, раствор – это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия [4]. Основываясь на приведенных уравнениях, Д.И.Менделеев объединил две точки зрения на природу растворов, так как левая часть уравнений может символизировать физическую точку зрения, а правая – химическую, а обе части, объединенные знаком двустороннего равенства (\rightleftharpoons), представляют собой раствор в менделеевском понимании. Конечно, при образовании раствора химическое взаимодействие играет решающую роль, так как без него не могли бы существовать продукты ни правой части уравнений, ни левой, ибо, если говорить о свободных частицах растворителя и растворенного вещества, то надо иметь в виду, что эти частицы могут существовать в растворе только благодаря непрерывному обмену, т.е. благодаря обратимости химической реакции растворения. В настоящее время обратимость реакций в растворах доказана экспериментально.

Представления Д.И.Менделеева о природе растворов называются "менделеевской точкой зрения на растворы". Иногда ошибочно говорят, что Д.И.Менделеев создал "гидратную теорию растворов". Это не так, но он как бы предсказал ход событий и предостерег тех исследователей, которые говорят или будут говорить об открытии "теории растворов", ибо, как он считал, мы еще слишком далеки от создания "теории растворов". Предлагая свою точку зрения на растворы, он предупредил, что его высказывания относятся не только к водным растворам, но в равной степени ко всем растворам с любыми растворителями [4].

Несмотря на всю последовательность критики существовавших тогда точек зрения и логичность предлагаемых представлений о природе растворов, точка зрения Д.И.Менделеева пробивала дорогу признания весьма долго и мучительно. Достаточно сказать, что и сегодня менделеевские позиции в отношении природы растворов вызывают сопротивление у некоторых ученых, хотя можно утверждать, что нет ни одного экспериментального факта, который про-

тиворечил бы менделеевской точке зрения на растворы. Трудности, лежащие на пути их признания, носят как субъективный, так и объективный характер.

2. Противоречия теории электролитической диссоциации С.Аррениуса и менделеевской точки зрения на раствор

В то время, когда Д.И.Менделеев сформулировал свою точку зрения на растворы [4], молодой шведский ученый С.Аррениус предложил к защите докторскую диссертацию под названием: "Об исследовании гальванической электропроводности электролитов". В работе было впервые дано четкое определение электролита, под которым автор понимал все соли, кислоты и основания, диссоциирующие в водном растворе на ионы. Процесс диссоциации он назвал электролитической диссоциацией, а мерой диссоциации считал степень диссоциации, которую можно найти по формуле

$$\alpha = M' / M ,$$

где M' - число продиссоциировавших молекул, M - число растворенных молекул электролита. Следовательно, согласно С.Аррениусу, только часть растворенных молекул подвергается диссоциации. Степень диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации и температуры, при разбавлении раствора и повышении температуры $\alpha \rightarrow 1$.

Диссоциация связана с появлением ионов в водном растворе, и так как степень диссоциации можно было найти, измерив электропроводность раствора, это явилось доказательством правоты учения С.Аррениуса об электролитах и электролитической диссоциации. На основании представлений Аррениуса были сделаны многочисленные физико-химические выводы, касающиеся электролитов, поэтому трудно было не поверить в объективность заключений шведского ученого. И все-таки учение Аррениуса имело уязвимые места. Прежде всего оно не могло дать четкого ответа на вопрос: почему в водных растворах имеет место электролитическая диссоциация. Сам автор объяснял это так. В молекуле электролита существуют ионы (например, в HCl имеются ионы H^+ и Cl^-). Когда такая молекула попадает в воду, которая по своей природе является изолятором, т.е. не проводит электрический ток, происходит внедрение молекул воды-изолятора между ионами H^+ и Cl^- , ио-

ны "высвобождаются" и свободно движутся в растворе. Встречаясь, противоположно заряженные ионы снова соединяются в молекулу и, таким образом, при заданной температуре и концентрации среднее количество диссоциированных молекул остается постоянным (M').

Несмотря на кажущуюся логику рассуждения и целый ряд экспериментальных данных, объясненных на основе представлений Аррениуса и тем самым их подтверждающих, положения С.Аррениуса были подвергнуты серьезной критике в первую очередь Д.И.Менделеевым. Прежде всего Менделеев не согласился с тем, как автор объяснил причину электролитической диссоциации, поскольку она не отвечала на давно поставленный вопрос: откуда берется энергия, необходимая для преодоления кулоновских сил притяжения ионов? Ведь чтобы раздвинуть противоположно заряженные частицы, нужно затратить энергию, а процесс диссоциации идет самопроизвольно. С.Аррениус не смог ответить на этот вопрос и поэтому Д.И.Менделеев отверг сам факт электролитической диссоциации как самопроизвольного процесса, утверждая, что электропроводность появляется только как результат наложения разности потенциалов на электродах. Так началась борьба двух гигантов. По прошествии почти ста лет мы сегодня можем сказать, что оба ученых были в чем-то правы, а в чем-то нет. Однако им самим не удалось разрешить возникшие противоречия.

Этот спор по существу разрешил И.А.Каблуков [6] в своей докторской диссертации. Он утверждал, что диссоциация электролитов в воде является неоспоримым фактом, и в этом С.Аррениус прав, однако электролитической диссоциации не было бы, если бы между водой и ионами отсутствовало химическое взаимодействие, т.е. не было бы гидратации ионов. Таким образом, были показаны правота обоих ученых и их взаимное заблуждение. Поскольку электролитическая диссоциация является результатом химического взаимодействия, то и Д.И.Менделеев, отрицая ее, был неправ.

Можно было бы думать, что после работ И.А.Каблукова спор между двумя учеными закончился. Однако этого не произошло. Две школы, два направления продолжали существовать. Забегая вперед, скажем, что до настоящего времени в той или иной форме мы чувствуем последствия такого разделения. Сторонники менделеевского направления делают упор на химическое взаимодействие между

компонентами раствора, приверженцы другого направления обращают основное внимание на физическую сторону, включая электростатику.

3. Развитие учений Д.И.Менделеева и С.Аррениуса

Для окончательного подтверждения взглядов Д.И.Менделеева на природу растворов необходимо было, прежде всего, установить факт существования соединений, образующихся при взаимодействии растворителя с растворенным веществом, выявить их формы, исследовать устойчивость. Попытки получения такого рода соединений в изолированном состоянии, как правило, кончатся неудачей. В самом деле, как следует из константы равновесия реакции $S + R \rightleftharpoons SR$

$$K = \frac{[SR]}{[S] \cdot [R]},$$

устранение избытка растворителя приводит к смещению равновесия в левую сторону, и при небольшой прочности соединений типа SR полное устранение растворителя вызывает его разложение.

Для доказательства существования и идентификации образующихся соединений в растворе эксперимент нужно было проводить в рамках раствора как такового. Это возможно только в том случае, если использовать физико-химический анализ, т.е. исследовать функциональную зависимость состав - свойство изучаемой системы. Д.И.Менделеев считал, что для решения поставленной задачи одним из самых подходящих свойств является плотность хотя бы потому, что ее можно определить очень точно. Для этой цели он сконструировал пикнометр.

Опыт показал, что более интересный эффект можно получить из анализа не самой плотности (ρ), а функциональной зависимости $ds/d\rho$ (производной плотности по процентному составу)*. На ряде примеров Менделееву удалось показать, что эта зависимость не является монотонной. Каждому участку кривой соответствует определенное соединение растворителя с растворенным веществом (рис.1). Позднее был получен целый ряд соединений, пред-

* Здесь мы используем те же обозначения плотности (S) и состава (ρ), что и в работах Д.И.Менделеева.

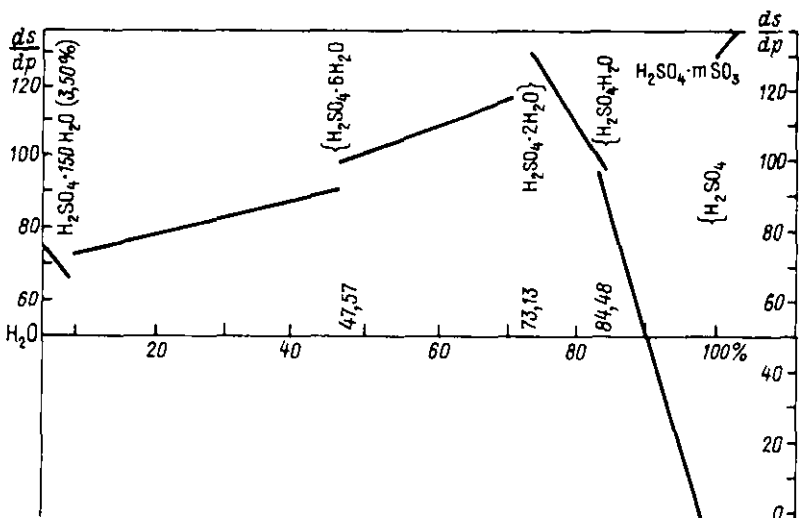


Рис.1. Производные $\frac{ds}{dp}$ для растворов серной кислоты.

сказанных Д.И.Менделеевым. Правда, оказалось, что пикнометрический метод не самый удачный, так как метод должен не только обеспечивать требуемую точность, но и высокую чувствительность и избирательность (о методах исследования растворов см. ниже).

Много уточнений и дополнений было внесено и в учение С.Аррениуса об электролитах. Поскольку факт гидратации ионов стал неоспоримым, то и сама схема диссоциации электролита должна была быть изменена. Следовало дать более точное определение степени диссоциации, так как большинство электролитов, в особенности соли, в устойчивом состоянии существуют в виде кристаллов с ионной решеткой. Поэтому говорить о растворенных молекулах и их частичной диссоциации было неправомерно. В то же время зависимость электропроводности от концентрации и температуры оставалась неопровержимым экспериментальным фактом, и она означала, что в растворах электролитов при разбавлении и изменении температуры что-то происходит, но что же, если это не диссоциация недиссоциированных молекул.

Для объяснения замеченных экспериментальных фактов было введено понятие активности. Предполагалось, что активность ком-

понентов меняется при образовании или разрушении ионных ассоциатов, ионных пар и более сложных конгломератов, образовавшихся не из свободных, а гидратированных ионов. Активность связана с концентрацией соотношением

$$a_i = \gamma_i m_i,$$

где γ_i - коэффициент активности i -го компонента, зависящий от природы вещества, концентрации и температуры. Численное значение коэффициента активности зависит от способа выражения концентрации. Иногда его рассматривают как "поправочный множитель", на который надо умножить концентрацию, чтобы уравнение, выведенное для идеальных систем (физических смесей без взаимодействия), было применимо к реальным системам, каковыми являются растворы электролитов. То, что моляльная концентрация (m) и активность - это не одно и то же, можно проиллюстрировать моляльными коэффициентами активности для водных растворов некоторых веществ (табл.2).

Т а б л и ц а 2

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	m , моль/кг H_2O	γ
NaCl	25	0,1	0,779
	"	1,0	0,657
	"	4,0	0,783
	"	6,0	0,986
	60	4,0	0,812
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100	"	0,746
	25	6,0	0,116
	"	6,0	3,25
CaCl ₂	"	6,0	63,7
MgI ₂	"	5,0	113

Таким образом, "поправочный множитель" может достигать больших значений и с изменением концентрации и температуры меняется весьма своеобразно.

Активность связана со многими термодинамическими функциями, в частности с химическим потенциалом μ_i i -го компонента в смеси веществ или растворе, введенным Дж.Гиббсом:

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i}\right)_{m_j, p, T} = \mu_i, \text{ или } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

откуда

$$a_i = e^{(\mu_i - \mu_i^0)/RT}.$$

Из приведенных формул видно, что химический потенциал i -го компонента — это изменение свободной энергии Гиббса системы в целом при бесконечно малом изменении концентрации i -го компонента и постоянстве состава остальных компонентов, температуры и давления. Кроме того, изменение химического потенциала рассматривается относительно стандартного состояния μ_i^0 и имеет большое значение для термодинамического описания как системы в целом, так и отдельных его компонентов. Аналогично можно охарактеризовать и активность.

Введение понятия активности далеко не разрешило все те проблемы, которые возникли в связи с определением электролитической диссоциации, данным С.Аррениусом. Борьба между физическим и химическим взглядами на природу растворов продолжалась. На повестке дня остался главный вопрос: какие причины вызывают образование ионных сольватов? Сторонники физической точки зрения отказались от примитивного представления о растворе как газовой смеси, однако, по их мнению, взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества носит преимущественно электростатический характер. Тем самым сложные химические взаимодействия подменялись электростатическими. Сторонники химической точки зрения не отрицали такого взаимодействия, но считали его только одним из компонентов химического взаимодействия. Были проведены первые количественные расчеты, описывающие взаимодействие частиц в растворах. Несоответствие расчетных и экспериментальных данных пытались устранить введением различных коэффициентов, ряда ограничений (особенно концентрационных), параметров, взятых из опытных данных, и т.д. Зачастую такие приемы не только не приводили к желаемым результатам, а уводили исследователей от правильного решения проблемы познания природы растворов.

4. Правило фаз Гиббса

Вода как один из важнейших растворителей изучалась и изучается разными методами и в частности термодинамическими. Дж. Гиббс предложил правило фаз, которое связывает число компонентов (K) системы с числом степеней свободы (F) и числом фаз (P):

$$P + F = K + 2.$$

Под числом компонентов понимают число веществ, образующих равновесную систему, за вычетом числа уравнений, с помощью которых могут быть записаны реакции между компонентами. Так, например, в системе CaCO_3 , CaO и CO_2 число компонентов равно 2, так как число веществ равно 3, а число связывающих их реакций — 1. Под понятием фаз надо понимать гомогенную часть гетерогенной системы. В рассмотренной выше системе число фаз равно 3 (две твердые фазы — CaCO_3 и CaO — и газообразная фаза — CO_2). Под числом степеней свободы понимают число параметров состояния, которые можно менять произвольно таким образом, чтобы система по числу фаз оставалась неизменной (параметры состояния — это температура, давление и концентрация). Итак, если обратиться к рассмотренной системе, то $F = K + 2 - P = 2 + 2 - 3 = 1$, т.е. произвольно можно менять либо температуру, либо давление, но не оба параметра одновременно.

Обратимся к чистой воде в замкнутом пространстве при таких условиях, когда она существует в жидком и газообразном состояниях. Согласно правилу фаз $F = 1 + 2 - 2 = 1$, т.е., как и в рассмотренном выше случае, произвольно можно менять только один параметр. Значит, при заданной температуре давление пара — строго определенная величина. Если мы хотим в выбранной системе иметь другое давление, то это можно получить только при изменении температуры. Другими словами, $p = f(T)$ или

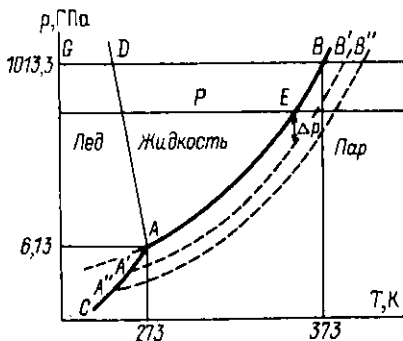


Рис.2. Диаграмма состояния воды.

$T = f(p)$. На рис.2 представлена зависимость давления насыщенного пара от температуры над чистой водой (кривая АВ).

Если при заданном давлении p мы захотим менять температуру, то до тех пор, пока существуют пар и вода, нам это не удастся сделать, так как имеется только одна степень свободы, в частном случае – это произвольно выбранное давление. Если, продолжая нагревать воду, мы позволим воде испаряться, то в момент ее исчезновения данные окажутся вне кривой АВ, в области "пар". С этого момента число фаз равно 1, а число степеней свободы 2 ($F = 1 + 2 - 1 = 2$), т.е. для системы в парообразном состоянии можно произвольно менять два параметра – температуру и давление. Охлаждая первоначальную систему жидкость – пар (каждой температуре будет соответствовать определенное давление пара), мы дойдем до точки А, где вода начнет замерзать, т.е. появится третья фаза – лед. Так как число фаз равно 3, то в точке А $F = 1 + 2 - 3 = 0$, т.е. в этой точке, которая называется "инвариантной", система не имеет степеней свободы. Следовательно, сосуществование жидкой фазы, пара и льда возможно при определенных температуре и давлении ($p = 1013$ ГПа, $T = 273,18^\circ\text{C}$). Когда вся жидкая вода замерзнет, изменение температуры и давления будет происходить по кривой АС, которая соответствует двум фазам, одному компоненту и одной степени свободы. Линия АД характеризует зависимость давления от температуры на границе двух фаз "лед – вода".

5. Закон Рауля

Обратимся к точке Е на кривой АВ (равновесие жидкость – пар на рис.2). Если при определенных условиях (температура и давление) некоторое количество постороннего вещества растворить в воде, то при заданной температуре давление паров воды над раствором понизится на величину Δp по сравнению с чистой водой. Какова причина понижения давления? Сторонники физического направления считают, что поверхность, с которой происходит испарение воды, занята не только молекулами воды, но и частицами растворенного вещества, следовательно, вероятность испарения воды уменьшается. Согласно Д.И.Менделееву, растворенное вещество связывает некоторое количество растворителя и тем самым понижает давление его паров. Если для раствора, содержаще-

го m молей растворенного вещества, представить свою зависимость $p = f(T)$, то получится новая кривая $A'B'$, лежащая ниже кривой AB . Нетрудно сделать вывод, что положение кривой $A'B'$ зависит от концентрации растворенного вещества и его природы, а значит, таких кривых может быть сколь угодно много.

Остановимся на двух моментах. Кривые $A'B'$, $A''B''$ пересекают линию AC в точках A' и A'' при температурах более низких, чем для чистой воды, т.е. тройная точка смещается в область пониженных температур. Таким образом, температура начала кристаллизации воды из раствора уменьшается, причем понижение температуры $\Delta t_{\text{зам}}$ пропорционально мольной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K m,$$

где K - криоскопическая константа растворителя. Это первая часть закона Рауля.

Прямая GB , выходящая из точки ординаты, соответствующей стандартному атмосферному давлению (1013 ГПа), пересекает кривые AB , $A'B'$, $A''B''$ в точках B , B' , B'' . При этом точка B отвечает температуре кипения чистой воды, а B' и B'' - температурам кипения соответствующих растворов при атмосферном давлении. Из рис.2 видно, что растворение вещества в воде приводит к повышению температуры кипения жидкости, причем

$$\Delta t_{\text{кип}} = E m,$$

где E - эбулиоскопическая константа растворителя. Это вторая часть закона Рауля.

Закон Рауля отражает понижение давления насыщенного пара над раствором:

$$\Delta p = \varphi m,$$

здесь φ - осмотический коэффициент.

Эти законы были выведены в предположении, что отсутствует диссоциация растворенного вещества в растворе. При растворении же электролитов в растворе помимо недиссоциированных молекул, согласно Аррениусу, присутствуют и продукты их диссоциации. А это означает, что в формулах законов Рауля под величиной m следует понимать общее количество частиц в единице объема (или в расчете на 1000 г растворителя). Если концентрация электро-

лита равна m , степень диссоциации α , количество частиц, на которые диссоциирует электролит, n , то общее количество частиц N в растворе равно: $N = n\alpha m + (m - \alpha m) = m[1 + \alpha(n-1)]$. При $n = 2$ (электролит типа 1:1) $N = m(1 + \alpha)$, при $n = 3$ (электролит типа 1:2 или 2:1) $N = m(1 + 2\alpha)$ и т.д.

Следовательно, пользуясь законами Рауля, можно определить не только Δt и Δp , но и молекулярную массу неизвестного вещества и степень диссоциации электролита.

6. Осмотические явления

Понижение давления паров растворителя в присутствии растворенного вещества вызывает явление, называемое осмосом. Осмос можно наблюдать на следующем примере (рис.3): стеклянную трубку, нижний конец которой закрыт полупроницаемой мембраной, способной пропускать молекулы растворителя, но не молекулы растворенного вещества, частично заполняют раствором и погружают в сосуд, заполненный растворителем так, чтобы уровень раствора в трубке находился на одном уровне с растворителем в сосуде. Можно заметить, что уровень жидкости в трубке начнет повышаться и через некоторое время остановится. Таким образом, в трубке устанавливается столб жидкости высотой h . Этот столб жидкости характеризуется гидростатическим давлением p , называемым осмотическим давлением. Чем выше концентрация раствора в трубке, тем больше осмотическое давление. Так формулируется закон Вант-Гоффа для разбавленных растворов:

$$p = cRT,$$

Рис.3. Схема осмометра.

где c — молярная концентрация раствора, T — температура, R — газовая постоянная.

Казалось бы, что при замене c на m/V мы получим уравнение Клапейрона — Менделеева для идеальных газов. На основании сходства этих зависимостей многие ученые ошибочно решили, что рас-

творенное вещество, подобно газу в газовой смеси, создает давление внутри раствора. По этой причине законы Рауля и Вант-Гоффа, первоначально сформулированные для растворов неэлектролитов, были с удовлетворением встречены сторонниками физического направления о природе растворов. Сама возможность при описании осмотического давления пользоваться газовой постоянной, казалось, полностью подтвердила правомерность подхода к растворам как к газовым смесям. Первые трудности возникли при попытке применения этих законов к растворам электролитов. Но на первых порах и здесь выход был найден. Подсчет общего количества частиц в растворе с учетом аррениусовских представлений об электролитической диссоциации показал применимость этих законов к растворам электролитов. Оба направления – и физическое, и химическое – по-своему одинаково убедительно толковали понижение давления и трудно было одному из них отдать предпочтение. Однако при изучении концентрированных растворов оказалось, что законы Вант-Гоффа и Рауля для них не выполняются. Формула Вант-Гоффа выполняется при условии, если заменить концентрацию на активность, что само по себе свидетельствует о проявлении химической природы растворов.

Исследования растворов различными экспериментальными методами показали, что состояние вещества в растворе определяется не только силами взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, но и структурным фактором. Поэтому вопросам структуры растворителя и раствора следует уделить особое внимание.

7. Структура воды и водородная связь

Каждая жидкость, в том числе и вода, характеризуется определенной структурой. Если у газов вообще отсутствует структура, то жидкостям, в отличие от кристаллов, свойствен только так называемый ближний порядок. Современные методы исследования, такие, например, как рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов или электронов, позволяют сделать вывод, что жидкости в какой-то степени можно сравнивать с кристаллами, приписывая им квазикристаллическую структуру [7]. Причина появления структуры в жидкостях связана с возникновением взаимного влияния атомов и молекул, приводящего к уменьшению среднего расстояния между ни-

ми и уменьшению их подвижности по сравнению с газом. Силы, обеспечивающие возможность существования жидкой фазы, носят различный характер. Чаще всего это межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия типа диполь - диполь или диполь - индуцированный диполь, либо дисперсионные, описанные Лондоном и называемые силами взаимодействия Ван-дер-Ваальса - Лондона. Энергия последних сильно зависит от расстояния между центрами взаимодействующих частиц (она пропорциональна $1/r^6$), поэтому такие взаимодействия могут возникать только на очень коротких расстояниях. Энергия межмолекулярных взаимодействий, как правило, на 2-3 порядка меньше энергии обычных химических связей.

Водородная связь [8]. Одним из интересных типов межмолекулярного взаимодействия является водородная связь, наиболее ярко и своеобразно проявляющаяся в жидкой воде, придающая особый облик ее структуре и химическим свойствам. Именно наличием водородной связи обусловлены свойства воды как универсального растворителя.

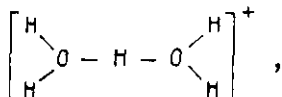
Водородная связь образуется между частицами XA и BY , в составе которых имеются сильно электроотрицательные атомы A и B (это могут быть F, O, N):



Методы колебательной спектроскопии показывают, что при образовании водородной связи частота спектра валентных колебаний $A-H$ понижается, а расстояние $A-H$ увеличивается. При этом частота валентных колебаний ν_{A-H} падает симбатно с увеличением расстояния r_{A-H} и увеличением энергии водородной связи.

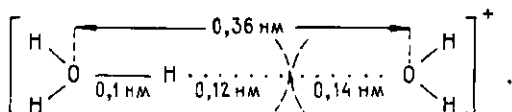
В системах с наиболее прочными водородными связями межъядерные расстояния $A-H$ и $H-B$ во фрагменте $A-H \dots B$ выравниваются. Самая короткая водородная связь обнаружена в анионе HF_2^- , здесь она симметрична и имеет энергию связи порядка 155-242 кДж.

Еще одним примером проявления сильной водородной связи является катион $H_5O_2^+$



существующий в воде при определенных значениях pH. Он получается при взаимодействии H_2O и H_3O^+ . В линейном фрагменте $O-H-O$

реализуется водородная связь, расстояние O...O равно 0,25 нм, расстояние O-H - 0,125 нм, энергия связи примерно 150 кДж. На этом примере можно видеть, как в результате образования H-связей резко сокращается расстояние между взаимодействующими частицами по сравнению с обычным межмолекулярным взаимодействием. Действительно, если бы между H_2O и H_3O^+ не происходило никаких особых взаимодействий, кроме ван-дер-ваальсовых, то расстояние O...O являлось бы суммой расстояний O-H в ионе H_3O^+ и ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода и водорода, т.е. 0,36 нм:



На самом деле это расстояние равно 0,25 нм, что свидетельствует о появлении особого рода взаимодействий.

Таким образом, появляется количественный критерий, позволяющий судить о наличии или отсутствии водородной связи в системе. Если расстояние между двумя атомами кислорода разных молекул меньше, чем 0,36 нм, то можно утверждать, что между такими молекулами образуется водородная связь. Если оно равно 0,36 нм или мало отличается от такового, то взаимодействие между молекулами исчерпывается обычными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Например, в структуре льда между атомами кислорода во фрагменте O-H...O расстояние O...O составляет 0,276 нм, что заметно отличается от 0,36 нм, однако больше, чем 0,25 нм, характерного для очень сильной водородной связи.

В молекулярной структуре катиона H_5O_2^+ водородная связь симметричная, т.е. во фрагменте O-H...O $r_{\text{O-H}} = 0,125$ нм. Это свидетельствует об удалении атома водорода от исходной молекулы H_3O^+ (расстояние ковалентной O-H-связи равно $\sim 0,1$ нм), а стало быть, об уменьшении энергии этой связи, уменьшении силовой постоянной ее валентных колебаний и, соответственно, частоты валентных колебаний. Для свободной молекулы воды и иона H_3O^+ частота валентных O-H-колебаний близка к 3600 см^{-1} , для катиона H_5O_2^+ она смещается в инфракрасном спектре до 1600 см^{-1} .

Какова же природа водородной связи? Долгое время ее описывали как не совсем обычное электростатическое взаимодействие.

Действительно, ковалентная связь А-Н между сильно электроотрицательным атомом А и атомом водорода характеризуется большой степенью ионности, и на атоме водорода есть достаточно большой эффективный положительный заряд. Молекула ВУ содержит концевой атом В, также сильно электроотрицательный, имеющий неподеленную электронную пару. Поэтому казалось, что энергию их взаимодействия вполне удовлетворительно можно описать в рамках кулоновских взаимодействий.

Более глубокое проникновение в природу взаимодействий показало несостоятельность электростатического подхода. Основой электростатического взаимодействия прежде всего является ее ненаправленный характер. Поэтому появление водородной связи следовало ожидать в любом пространственном расположении двух взаимодействующих молекул. Однако опыт показывает, что водородная связь имеет строго направленный характер. Достаточно вспомнить тетраэдрическую систему водородных связей льда и жидкой воды или особую стереохимию изогнутых цепей $(\text{HF})_n$. Далее, в рамках электростатической модели никогда не удастся объяснить смещение частот валентных колебаний группы А-Н при образовании водородной связи. И, наконец, при электростатическом подходе невозможно объяснить перераспределение валентной электронной плотности при взаимодействии молекул, которое играет существенную роль при образовании водородной связи. Полные квантовомеханические расчеты показывают, что в линейном фрагменте А-Н...О происходит общий сдвиг валентной электронной плотности от В к А, причем перераспределение электронного заряда затрагивает не только атомы А, Н и В, но практически все атомы молекул ВУ и ХАН.

Таким образом, по своей природе водородная связь является разновидностью донорно-акцепторной связи. Особенность ее заключается в том, что электронная пара атома В молекулы-донора ВУ непосредственно взаимодействует с атомом Н группы А-Н, через которую и осуществляется перенос заряда на молекулу-акцептор ХАН. В результате такого взаимодействия происходит увеличение дипольного момента комплекса с водородной связью по сравнению с геометрической суммой дипольных моментов изолированных молекул ВУ и ХАН. Так, эффективный дипольный момент молекул воды, связанных водородными связями, равен 2,60 Д, а свободных молекул воды - 1,85 Д.

В качестве примера покажем полученную расчетным путем картину перераспределения электронной плотности при образовании водородной связи между двумя молекулами формамида [9]. На рис. 4 изображена контурная диаграмма* изменения электронной плотности в комплексе $\text{HOCNH} - \text{H} \dots \text{OCHNH}_2$ по сравнению с двумя изолированными молекулами NH_2CONH_2 . Сплошные линии отражают области увеличения электронной плотности, пунктирные - области уменьшения. Прежде всего следует обратить внимание на изменение электронной плотности на всех атомах.

В изолированной молекуле формамида связывающая молекулярная орбиталь (МО) N-H занята двумя электронами. В комплексе $\text{XN} - \text{H} \dots \text{O}$ (где X - это группировка HOCNH) происходит увеличение электронной плотности на связи N-H молекулы-акцептора. Такое увеличение электронной плотности отвечает частичному заселению разрыхляющей МО этой связи, что вызывает, в свою очередь, дестабилизацию связи N-H, увеличение межъядерного расстояния, уменьшение силовой постоянной валентных колебаний N-H, понижение частоты валентных колеба-

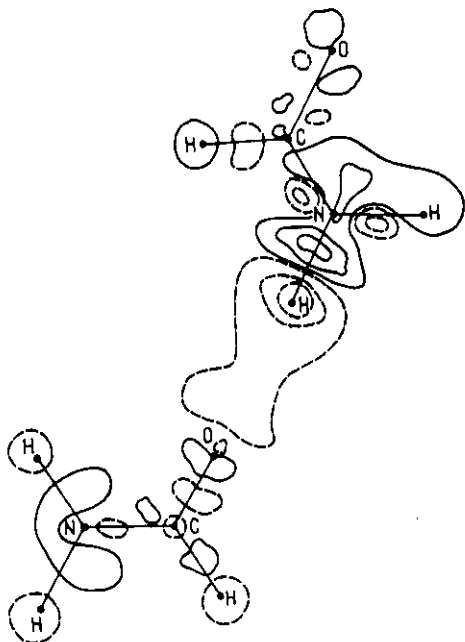


Рис. 4. Контурная диаграмма перераспределения электронной плотности при образовании водородной связи между двумя молекулами формамида.

* Контурная диаграмма - это плоскостное изображение изоэлектронных поверхностей с определенными значениями электронной плотности.

ний по сравнению с изолированной молекулой XNH . В комплексе $\text{XH}-\text{H}\cdots\text{O}$ электронная плотность между атомами O и H понижается именно в той области, где образуется водородная связь.

Чем больше молекул вовлекается в образование комплекса с водородными связями, тем в большей степени происходит перераспределение электронного заряда, тем сильнее водородные связи и выше их энергия. Это означает, что в жидких системах водородные связи носят кооперативный характер, они пронизывают всю жидкую систему, вовлекая в такое взаимодействие огромное число молекул.

Итак, водородная связь есть особый вид межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, в котором принимают участие все атомы, входящие в состав молекул. Это взаимодействие носит характер направленного дрейфа электронной плотности от молекулы-донора ВУ к молекуле-акцептору $\text{ХА}-\text{Н}$. Специфика водородной связи связана с уникальной электронной структурой атома водорода, поскольку в этом случае атом В молекулы-донора со своей неподеленной электронной парой может приблизиться на очень короткое расстояние к атому Н , входящему в состав молекулы акцептора ХАН . Уникальность электронной структуры атома водорода заключается в отсутствии у него остовных электронов.

Используя донорно-акцепторную модель, можно представить общий характер кривых потенциальной энергии атома водорода для систем с водородными связями разной прочности. На рис.5 приведены потенциальные энергии протона в водородных связях $\text{ХА}-\text{H}\cdots\text{ВУ}$ в зависимости от межъядерных расстояний $\text{А}-\text{Н}$ и $\text{Н}-\text{В}$ (в пределах трехцентрового фрагмента $\text{А}-\text{H}\cdots\text{В}$). Для слабых водородных связей (рис.5,а), где атом водорода незначительно изменяет свое положение относительно атома А , протон имеет глубокий минимум энергии, отвечающий связи $\text{А}-\text{Н}$. Пунктирной линией показано положение этого минимума для "свободной" связи $\text{А}-\text{Н}$. Величина сдвига минимума по вертикали равна энергии водородной связи. Кривая потенциальной энергии протона около атома В имеет неглубокий минимум, отделенный от первого высоким активационным барьером. Он возникает из-за ненулевого сродства молекулы ВУ к протону.

По мере упрочения водородной связи форма кривой потенциальной энергии протона меняется: уменьшается кривизна минимума в области атома А , снижается минимум в области атома В , умень-

шается активационный барьер между двумя минимумами. Но протон по-прежнему остается в левой потенциальной яме (см. рис. 5, б).

Для сильных водородных связей наблюдаются два случая: оба минимума выравниваются, оставаясь разделенными маленьким активационным барьером (рис. 5, в) и оба минимума сливаются (рис. 5, г). В первом случае протон благодаря туннельному переходу или, накопив необходимую энергию для преодоления активационного барьера в результате теплового движения, с равной вероятностью распределяется по обоим потенциальным ямам. Во втором случае протон оказывается в объединенной потенциальной яме. Последняя ситуация характерна для комплексов с очень высокой энергией водородной связи и одинаковой природой атомов А и В. Такими являются комплексы HF_2^- и H_5O_2^+ .

Наконец, обсудим роль водородной связи в межмолекулярных переходах протона. Рассмотрим систему с достаточно сильными водородными связями.

При образовании водородной связи $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$ протон под влиянием термического возбуждения может перейти из потенциальной ямы, где он преимущественно связан ковалентной связью с атомом А, во вторую потенциальную яму, где он окажется преимущественно связанным с атомом В донорно-акцепторной связью (за

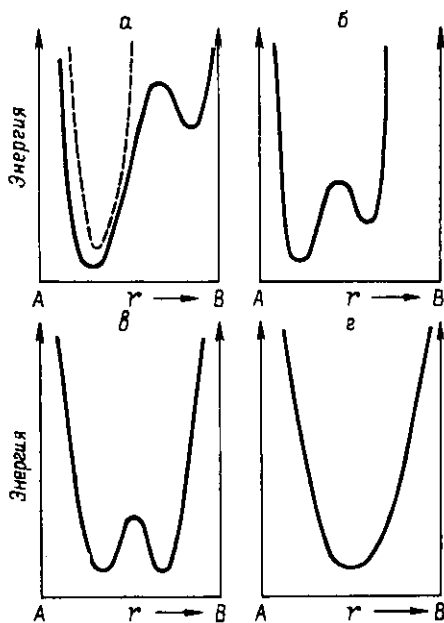
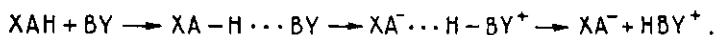


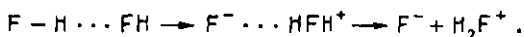
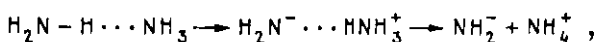
Рис. 5. Кривые потенциальной энергии протона в водородных связях разной прочности.

а - слабая водородная связь; б - связь средней прочности; в - сильная связь с потенциальным барьером; г - сильная связь с симметричной объединенной ямой.

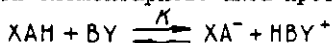
счет неподеленной электронной пары атома В и $1s$ -вакантной орбитали Н). В результате такого перехода образуется новая группировка $ХА...Н-ВУ^+$, в которой сохраняется частичная делокализация электронов, характерная для водородной связи комплекса $ХА-Н...ВУ$. Этот внутрикомплексный переход протона является, по всей видимости, промежуточной стадией реакции межмолекулярного обмена протоном (самой важной в природе протолитической реакции):



Для молекул воды, аммиака и фтороводорода эти реакции имеют вид

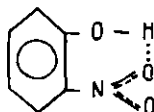


На всех стадиях такого процесса характер взаимодействия атома Н с атомом В не меняется, это всегда донорно-акцепторное взаимодействие. Отсюда следует важный вывод: чем больше энергия водородной связи, тем меньше энергия, необходимая для возникновения промежуточного комплекса $ХА...Н-ВУ$, т.е. тем меньше энергия активации. Уменьшение энергии активации означает возрастание вероятности элементарного акта протолитической реакции



и увеличение ее константы равновесия.

До сих пор мы обсуждали межмолекулярную водородную связь. При этом взаимодействующие молекулы $ХА-Н$ и $ВУ$ могли быть одинаковыми ($Н_2О - Н_2О$) или разными ($Н_2О - C_2H_5OH$); водородная связь могла быть гомонуклеарной (А и В - идентичные атомы) или гетеронуклеарной (А и В - разные атомы, в случае формамида $A = N$, $B = O$). Но существуют системы, в которых может образоваться внутримолекулярная водородная связь. Например, среди различных нитрофенолов особыми свойствами обладает орто-нитрофенол, у которого между атомами водорода гидроксильной группы и кислорода нитрогруппы образуется водородная связь:



Имеются системы, в которых водородная связь образуется условно, по типу диполь – индуцированный диполь. Так, в жидком HI или HBr водородные связи отсутствуют, но если взять раствор этих веществ в жидком феноле, то в этой среде могут образоваться межмолекулярные "индуцированные" водородные связи. Примером связи такого типа служит молекула непредельного спирта с большим углеводородным радикалом и кратной связью $C=C$. Если OH-группа и двойная связь находятся на разных концах молекулы, то возможно образование водородной связи между поляризованной π -компонентой кратной связи $C=C$ и водородом гидроксильной группы. Это придает особый облик стереохимии такой молекулы, заставляя ее "изгибаться" (схема 1).

Структура воды. Для того чтобы лучше разобраться в свойствах жидкой воды, необходимо хорошо понимать структуру изолированной молекулы воды в газообразном состоянии. Долгое время считали, что в основе строения молекулы воды лежит sp^3 -гибридизация валентных атомных орбиталей кислорода. На рис. 6, а представлена модель молекулы воды, предложенная Поплом. В плоскости II под углом 120° расположены две

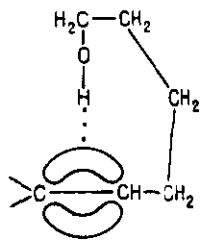


Схема 1

гибридные электронные пары атома кислорода. В плоскости I под углом $104,5^\circ$ находятся два атома водорода. Молекула воды характеризуется тремя частотами колебаний ($\nu_1 = 3652 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$ – валентные и $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$ – деформационное). Рентгенографический анализ показал, что для молекулы воды в твердом состоянии (лед) характерна тетраэдрическая структура, обусловленная sp^3 -гибридизацией. Автор полагает, что такая же структура молекул воды должна быть и в газе. Однако, по мнению Бадера, sp^3 -гибридизация для газообразной молекулы воды не обеспечивает ее устойчивость (отсутствует равновесие между силами притяжения и отталкивания). Он предложил модель строения газообразной молекулы воды, в основе которой лежит sp -гибридизация (см. рис. 6, б).

Значительно сложнее дело обстоит со структурой жидкой воды. Есть несколько точек зрения на этот счет, но в основе всех лежит представление о том, что в жидкой воде существует два ти-

па молекул: одни связаны водородными связями, как в структуре льда (с учетом, разумеется, теплового движения), а другие - "свободные", т.е. газоподобные.

Одним из самых разработанных и достоверных является представление О.Я.Самойлова [12] о структуре жидкой воды. Согласно

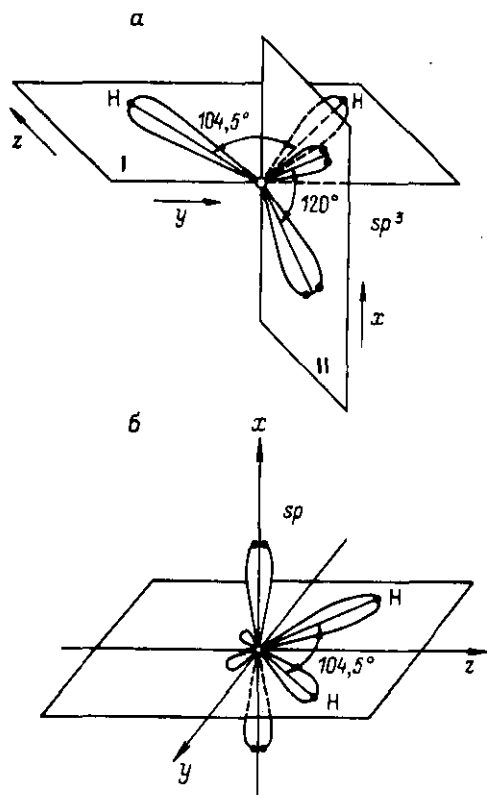
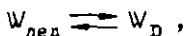


Рис.6. Модель структуры воды.
а - модель Поппа [10]; б - модель
Бадера [11].

этой модели, при плавлении льда его структура полностью не разрушается. Таким образом, в жидкой воде сохраняются фрагменты ажурной структуры льда с пустотами. Кроме того, появляются молекулы "свободной" воды, не связанные водородными связями, которые равномерно заполняют пустоты льдоподобного каркаса. Этим легко объясняется увеличение плотности при переходе от твердой фазы к жидкой. Правда, по мере повышения температуры льдоподобная структура постепенно разрушается, уменьшается число пустот, увеличивается количество "свободных" молекул воды, для которых этих пустот уже не хватает. Несомненно, что молекулы воды, связанные водородными связями, менее способны к взаимо-

действию с растворенными веществами, чем свободные молекулы, более подвижные и реакционноспособные. Следовательно, повышение температуры увеличивает реакционную способность воды, что и на-

блюдается в эксперименте. По всей видимости, структура молекул воды, связанных водородными связями, и свободных неодинакова: для первых сохраняется sp^3 -гибридизация, свойственная льду, а для вторых — sp -гибридизация, характерная для газообразных молекул. Поскольку жидкая вода — термодинамически равновесная система, то между молекулами воды двух структурных типов при данной температуре устанавливается равновесие



где $W_{\text{лед}}$ — молекулы воды льдоподобной структуры; $W_{\text{д}}$ — свободные молекулы воды, называемые еще деструктурированными.

Образование водородной связи при переходе от газообразного состояния к жидкому отражается не только на структурных особенностях жидкой воды, но и в еще большей степени на ее химическом поведении. Как было сказано ранее, образовавшаяся водородная связь прежде всего возмущает O—H-колебания молекул воды. В ИК-спектре на месте узкой полосы, свойственной O—H-колебанию изолированной молекулы H_2O , появляется широкая, представляющая собой суперпозицию ряда колебаний, характерных как для кислотной диссоциации (например, $O \equiv S < \overset{O}{\underset{O}{\text{H}}} \rightarrow$), так и для щелочной (например, $NaOH \rightarrow$). Следовательно, в жидкой воде появляется набор колебаний, характеризующих ее как кислоту и как основание, т.е. жидкая вода приобретает свойство амфотерности [13].

Однако амфотерность не исчерпывается многофункциональностью свойств воды. Имея две неподеленные электронные пары на атоме кислорода, молекула воды может использовать их для образования донорно-акцепторной связи с другими молекулами, а отдавая одну неподеленную пару окислителю, может проявлять восстановительные свойства. В то же время, имея в своем составе два атома водорода с высоким эффективным положительным зарядом, она является электрон-акцептором, а в предельном случае может стать окислителем. Присовокупив к этому заметно повышенный эффективный дипольный момент молекул воды, связанных водородными связями, можно говорить о воде как об уникальном веществе. И причины такого своеобразия заложены в ее природе, в том, что молекула воды — это единственная в своем роде сложная частица, у которой число атомов водорода в точности равно числу ее неподеленных электронных пар. Отсюда амфотерность воды в широ-

ком смысле этого слова: это кислота и основание, электрон-донор и электрон-акцептор, окислитель и восстановитель. Трудно подобрать более универсальный растворитель, чем вода, особенно для электролитов, так как она может прекрасно связываться как с катионами, так и с анионами. Огромная приспособляемость воды к веществу-партнеру, вероятно, и была главной причиной того, что первые живые организмы на Земле могли зародиться только в воде.

Многосторонность и разнообразие поведения воды лишний раз указывают, насколько С.Аррениус обеднил ее роль в процессах электролитической диссоциации, обратив внимание лишь на единственное ее свойство – высокую диэлектрическую проницаемость.

8. Структура водных растворов электролитов

Описание структуры растворов электролитов осложняется тем, что по мере увеличения концентрации растворенного вещества в растворе происходят последовательные структурные изменения раствора в целом. Поэтому целесообразно весь концентрационный интервал разделить на три области: область очень разбавленных растворов, растворы средних концентраций и область концентрированных растворов. Такое разделение в значительной степени условно, поскольку четких границ между указанными областями нет. В первом приближении можно считать, что первая область простирается до концентраций $0,1$ моль/1000 г H_2O , вторая – охватывает область от $0,1$ до 3 моль/1000 г H_2O , третья – выше 3 моль/1000 г H_2O .

Долгое время считали, что растворы первой группы самые простые для понимания, что они близки к "идеальным" растворам, так как многие закономерности идеальных растворов (особенно изменение их термодинамических характеристик) сохраняются в сильно разбавленных растворах. Структура таких растворов определяется собственной структурой воды. Однако внедрение тонких и точных методов в исследования показало, что простота поведения очень разбавленных растворов только кажущаяся. При использовании обычных методов в этой зоне точность измерений, как правило, мала, поэтому большинство экстраполяций на бесконечное разбавление были условными. Не вызывает сомнения то обстоятельство,

во, что именно структура чистой воды играет решающую роль при оценке поведения сильно разбавленных растворов.

Для описания структуры растворов средних концентраций общепринятой в настоящее время является модель, предложенная Франком, Ивенсом и Веном [14].

Сущность ее состоит в следующем. Раствор электролита можно представить как равновесную систему, образованную тремя основными зонами (рис.7). В каждой из этих зон, между которыми происходит непрерывный обмен, свойственный химическому равновесию, вода характеризуется своими структурными особенностями. В ионной зоне структура воды определяется свойствами иона (катиона или аниона), зона деструктурированной воды является следствием существования зон W_I и W_W и обмена между ними. Вода в зоне W_D не имеет ни собственной структуры воды,

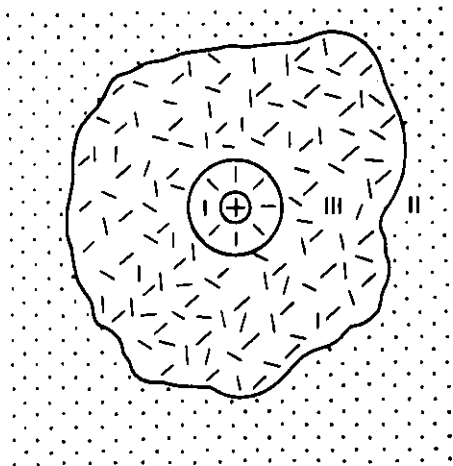


Рис.7. Структура гидратированного иона.

характеризующейся сетью водородных связей, ни структуры воды ионной зоны, имеющей ориентацию, диктуемую природой иона. Она находится вне структурных связей, отсюда и ее название. Условие равновесия между зонами можно записать следующим образом:

$$W_I \rightleftharpoons W_D \rightleftharpoons W_W.$$

Поскольку раствор - единая система, то любое изменение в одной из структурных зон приведет к сдвигу равновесия между всеми зонами, в особенности это проявляется при внесении в раствор посторонних веществ или изменении концентрации самого электролита. Возникает вопрос: всегда ли присутствует все три структурные зоны около ионов?

Остановимся на некоторых особых случаях и в первую очередь рассмотрим явление, названное О.Я.Самойловым "отрицательной гидратацией" [12]. Это явление наблюдается в растворах, в которых присутствуют ионы с малой плотностью заряда (Z/V), т.е. ионы больших размеров и малого заряда, например: K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Br^- , I^- , ClO_4^- . Около ионов такого типа ионная зона, будучи весьма неустойчивой, фактически не образуется, зона деструктурированной воды расширяется. Это сопровождается увеличением подвижности воды в зоне иона по сравнению с ее подвижностью в чистой воде. Такие растворы характеризуются так называемой "отрицательной вязкостью", когда текучесть водного раствора оказывается больше текучести чистой воды.

Особым случаем следует считать и тот, когда гидратация ионов или молекул происходит путем внедрения их в пустоты структуры воды, в результате чего образуются ассоциаты типа клатратов. Чаще всего такое явление имеет место при растворении газов в воде, однако некоторые ионы также обладают такой особенностью, как, например, ион тетраалкиламмония NR_4^+ . Ионы, атомы или молекулы, внедряясь в пустоты растворителя, затормаживают их "дыхание". Это напоминает локальное замораживание, приводящее к образованию "айсбергов". Как и при замораживании, выделяется некоторое количество тепла, при этом структура растворителя стабилизируется, становится более жесткой. Такой способ взаимодействия называется "гидрофобной гидратацией", что означает гидратацию "без желания" к взаимодействию.

Рассмотрим способ ориентации молекул воды в зоне W_1 около положительно гидратированных катиона и аниона. К катиону вода, как правило, ориентируется двумя неподеленными электронными парами, а два атома водорода "торчат" наружу. Эта вода в определенной степени поляризована и стремится ориентировать молекулы воды соседнего слоя аналогичным образом. Тогда у катионов с большой плотностью заряда может появиться вторая ионная зона, и только после этого образуется зона W_D . Так или иначе, в присутствии положительно гидратированного катиона всегда появляется зона деструктурированной воды. Иначе обстоит дело с анионами. К аниону вода, как правило, ориентирована одним своим водородным атомом, а три ее конца (второй атом водорода и две неподеленные электронные пары) направлены в толщу раствора.

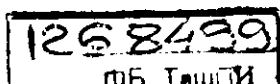
Такая ориентация молекул воды является предпосылкой для образования водородной связи во второй зоне. Таким образом, в окружении положительно гидратированного аниона отсутствует зона W_D .

Итак, по структурным соображениям в воде имеют место три вида гидратации: положительная, отрицательная, гидрофобная.

Модель структуры растворов средних концентраций, предложенная Фрэнком, Ивенсом и Веном, выдержала испытание временем. Опыт показал, что она надежно интерпретирует любые экспериментальные данные, изменения различных свойств на макро- и микроуровнях. В основе этой модели лежат собственная структура воды и ее изменение под влиянием растворенного электролита. При переходе в область концентрированных растворов применение этой модели становится затруднительным, да, пожалуй, и неверным, поскольку рассуждения о собственной структуре воды теряют смысл.

Опыт показывает, что концентрированные растворы целесообразно разделить на два класса. К одному классу относятся растворы, из которых при насыщении кристаллизуются кристаллогидраты (или кристаллосольваты, если речь идет о неводных растворах). Их мы будем называть кристаллоидными. К другому классу относятся растворы, из которых при насыщении кристаллизуется безводный электролит. Их мы будем называть обычными растворами. Между этими классами существует большое различие, так как в первых подготовка к появлению твердой фазы начинается задолго до насыщения, а во вторых — около состояния насыщения, следовательно, их структура подобна структуре растворов средних концентраций, но без зоны собственной структуры воды. Поэтому для понимания природы концентрированных растворов (особенно кристаллоидных) нужны новые модельные представления. Логичнее всего рассматривать концентрированные растворы с позиций структуры соответствующих кристаллогидратов, возмущенной тепловым движением и обменом, в которой растворяется избыточное количество молекул воды. Таким образом, в случае концентрированных растворов правильнее говорить не о растворе соли в воде, а о растворе воды в расплавленном кристаллогидрате. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают правомочность такого подхода к концентрированным растворам.

Исследование структуры растворов оказалось весьма важным для понимания природы растворов, а следовательно, сложных рав-



новесий и поведения растворенных веществ при химических реакциях. Было бы невозможно понять изменения термодинамических, а также кинетических параметров без учета структурных особенностей раствора, которые отражаются прежде всего на изменении энтропии, в чем мы убедимся в дальнейшем.

9. Энергетические характеристики процесса растворения

Основой любого самопроизвольно протекающего процесса является его термодинамическая разрешенность, т.е. $\Delta G_p < 0$. ΔG_p^* есть разность свободных энергий раствора и исходных веществ (растворителя и растворенного вещества) при заданных внешних условиях и заранее оговоренных количественных соотношениях компонентов. Мы будем относить наши рассуждения к следующим внешним условиям: $p = 1013$ ГПа, $T = 298,15$ К; соотношение компонентов будем выражать в единицах разбавления n (это количество молей растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества). Большинство рассуждений не изменится, если перейти к другим способам выражения концентрации и к другим внешним параметрам.

Поскольку $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$, то нетрудно убедиться, что самопроизвольное растворение может быть реализовано в трех случаях:

1. $\Delta H_p \leq 0$, $\Delta S_p \leq 0$;
2. $\Delta H_p \leq 0$, $\Delta S_p \geq 0$;
3. $\Delta H_p \geq 0$, $\Delta S_p > 0$.

Очевидно, что условие $\Delta H_p > 0$ и $\Delta S_p < 0$ неосуществимо, а условия 1 и 3 выполняются только в определенных температурных интервалах (например, для $\Delta G_p < 0$ условие 1 будет выполняться до тех пор, пока ΔH_p по абсолютной величине будет больше $T\Delta S_p$).

Обсудим каждое условие. Условие 1 отражает тот факт, что процесс растворения экзотермичен и сопровождается уменьшением энтропии. Это возможно тогда, когда энтальпия гидратации (сольватации) ионов по абсолютной величине превышает энтальпию раз-

* Индекс "р" означает, что характеристика относится к процессу растворения.

рушения кристаллической решетки или молекулярных связей растворимого вещества и "порядок" в образовавшемся растворе больше суммарного порядка в растворителе и растворенном веществе. Примером может служить раствор, образованный 1 молем CaCl_2 (безводный) и n молями воды. Растворение соли протекает с выделением тепла, а ионы Ca^{2+} и Cl^- связывают воду настолько энергично, что энтропия раствора оказывается меньше, чем суммарная энтропия 1 моля кристаллического CaCl_2 и n молей воды. Схематически такой случай представлен на схеме 2, а ($\Delta A_p = \Delta G_p$, ΔH_p или ΔS_p).

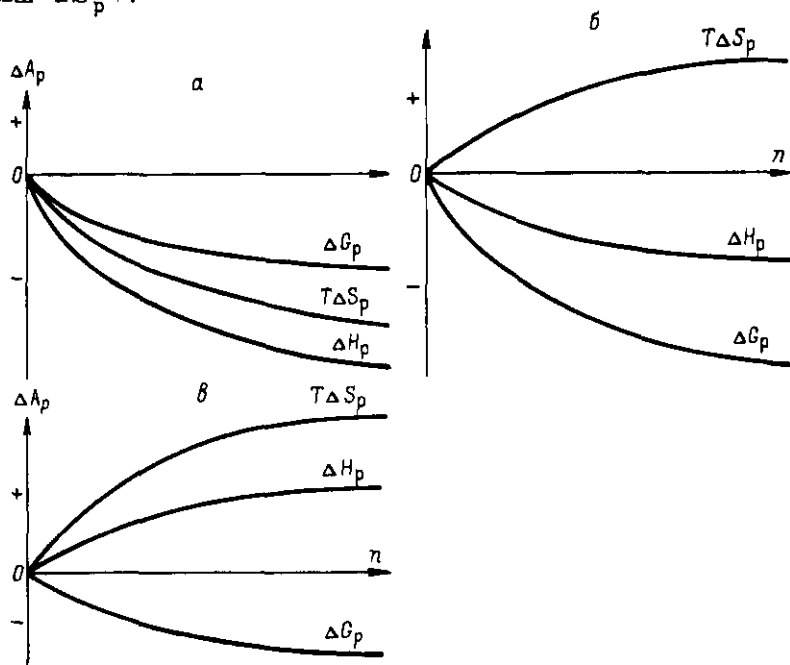


Схема 2

На этом примере можно видеть роль структурного фактора, проявляющегося в первую очередь через изменение энтропии.

Условие 2 указывает на экзотермичность процесса растворения при условии увеличения беспорядка в системе. С термодинамической точки зрения это самый благоприятный случай, который должен реализоваться независимо от температуры. Однако в дей-

ствительности не так много существует электролитов, для которых это условие выполняется. Увеличение беспорядка при экзотермичности растворения в какой-то мере противоречит представлению о сильной гидратации и связанном с ней увеличении порядка. Выход из положения находится тогда, когда хотя бы один из ионов является отрицательно гидратированным. Тем самым он вносит необходимое деструктурирование в раствор, обеспечивая $\Delta S_p > 0$. С такой ситуацией мы встречаемся при растворении в воде перхлората кальция (схема 2,б). (Вероятно, ион Ca^{2+} обеспечивает экзотермичность процесса растворения, а ClO_4^- — необходимое увеличение энтропии.)

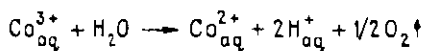
Условие 3 — это тот случай, когда при растворении вещества в воде происходит не выделение, а поглощение тепла. При этом процесс растворения возможен только при условии увеличения беспорядка в системе. Такие случаи наблюдаются при растворении в воде многих солей, состоящих из слабо гидратированных ионов, например NaNO_3 , CsCl , KNO_3 , NH_4SCN , KSCN . Растворение этих солей идет самопроизвольно, если хотя бы один из ионов соли отрицательно гидратирован (схема 2,б).

Наряду с рассмотренными случаями встречаются смешанные варианты, когда при изменении концентрации электролита указанные кривые будут пересекаться и тогда возможен переход от одного условия к другому.

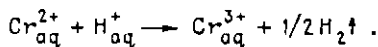
Особого внимания заслуживает пример, когда $\Delta H_p = 0$ и $\Delta S_p > 0$. Известно, что растворение некоторых веществ происходит без теплового эффекта. Такие растворы называются атермальными. Существует мнение, что компоненты атермальных растворов не взаимодействуют друг с другом, приближаясь по своим свойствам к идеальным растворам. Поэтому их часто сравнивают со смесями идеальных газов, тоже атермальных, так как и те и другие образуются с увеличением энтропии. Это неверно, так как сущность их атермальности разная. Примером атермальных растворов могут служить смеси двух сходных жидкостей, такие, как бензол — толуол, метиловый спирт — этиловый спирт. Каждый из компонентов атермальной смеси до смешения обладал собственной структурой. Для образования смешанного раствора необходимо затратить определенную энергию на разрушение, пусть слабой, квазирешетки каждого компонента. Компенсация энергетических затрат происходит при

образовании новой общей квазирешетки. (Если такой компенсации нет, то нет и смещения, о чем свидетельствуют многие несмещающиеся жидкости, например H_2O и CCl_4 , ацетон и бензол и др.) Поскольку затрата энергии на разрушение исходных квазирешеток почти равна энергии образования новой, то и тепловой эффект растворения близок к нулю. Но заключение об отсутствии взаимодействия в таких "идеальных" растворах лишено каких-либо оснований, так как движущей силой при образовании смеси газов и атермальных растворов является увеличение энтропии. Этот пример еще раз показывает, какую большую роль играют энтропия и структурный фактор в понимании тех процессов, которые происходят при образовании растворов.

Таким образом, взаимодействия компонентов в растворах весьма разнообразны как по форме, так и по интенсивности. В одних случаях они приводят к разрушению какого-либо вида связей, например водородных, в других – к образованию общей квазирешетки. Для гидрофобной гидратации характерно внедрение частиц растворенного вещества в пустоты растворителя. Часто взаимодействие связано с образованием ионосольватов, частным случаем которых являются ионогидраты. Нередко в результате взаимодействия происходит частичное изменение растворителя, например депротонизация, и тогда мы говорим о гидролизе. Известны случаи, когда в результате взаимодействия растворителя с растворенным веществом коренным образом изменяется природа обоих компонентов. Тогда в растворе протекают окислительно-восстановительные процессы, как например:



или



Все сказанное говорит о многообразии способов взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, а следовательно, и о различных продуктах таких взаимодействий, свидетельствующих о сложности понятия "сольватация".

10. Сольватация - гидратация

Из предыдущих разделов мы уже знаем, что сольватация (гидратация) – это взаимодействие растворенного вещества с растворителем (водой). Сущность сольватации может быть рассмотрена с различных позиций: термодинамических, кинетических, химических и квантовомеханических. Здесь мы остановимся на термодинамическом аспекте [15].

Для того чтобы количественно охарактеризовать явление сольватации, надо прежде всего провести стандартизацию начального и конечного состояний. Под исходным состоянием всегда подразумевается газообразное состояние тех частиц, сольватация которых обсуждается (молекул, стехиометрической смеси ионов или отдельных ионов) при температуре 298,15 К и давлении 1013 ГПа. Конечное состояние – это гипотетический одномолярный раствор, коэффициент активности растворенного вещества в котором $\gamma=1$, как и в бесконечно разбавленном растворе при тех же давлении и температуре. Сольватация может быть охарактеризована изменением трех термодинамических функций состояния, рассчитанных на 1 моль сольватируемого вещества, т.е. ΔG_{solu}^0 , ΔH_{solu}^0 , ΔS_{solu}^0 . Таким образом, термодинамические величины характеризуют всю сумму изменений при переходе вещества из газообразного состояния в растворенное при стандартных условиях. С точки зрения термодинамики, изменение термодинамического потенциала в процессе сольватации ΔG_{solu}^0 есть сумма изменений величин, характеризующих кристаллическую решетку сольватируемого вещества при переходе 1 моля его в газообразное состояние ΔG_L^0 и процесса его растворения ΔG_p^0 , т.е.

$$\Delta G_{\text{solu}}^0 = \Delta G_L^0 + \Delta G_p^0,$$

$$\Delta H_{\text{solu}}^0 = \Delta H_L^0 + \Delta H_p^0,$$

$$\Delta S_{\text{solu}}^0 = \Delta S_L^0 + \Delta S_p^0.$$

Следовательно, процесс сольватации можно оценить с помощью величин ΔG_L^0 и ΔG_p^0 , определяемых экспериментальным или расчетным путем.

Все рассуждения о сольватации справедливы и для процесса гидратации электролитов до тех пор, пока речь идет о стехиоме-

трической смеси катионов и анионов, образующих 1 моль кристаллической решетки. Однако существует проблема определения энергии гидратации конкретного сорта ионов, катионов или анионов, которая решается по-иному. Требуется однозначно разделить ΔA_{hyd} на два слагаемых — $\Delta A_{\text{hyd}}^{\text{к}}$ и $\Delta A_{\text{hyd}}^{\text{а}}$, но на пути решения этой задачи возникает ряд существенных затруднений.

Определить термодинамические характеристики отдельных ионов экспериментальным путем невозможно. Имеется несколько путей их нахождения: а) расчетный; б) условное деление экспериментальных характеристик на отдельные составляющие; в) установление корреляционных связей между энергией гидратации и другими свойствами отдельных ионов.

Расчет энергии гидратации отдельных ионов. На этом пути существует тенденция к использованию электростатического подхода. Мы уже отмечали ограниченность его при описании взаимодействия между компонентами. К этому надо добавить следующее. Для расчета энергии гидратации необходимо знать гидратационные числа, т.е. количество диполей воды, окружающих ион. Кроме того, возникает вопрос о соотношении диэлектрической постоянной воды как чистого растворителя, и эффективной диэлектрической постоянной воды вблизи ионов. До сих пор нет полной ясности в определении величин ионных радиусов. Остается открытым вопрос о влиянии противоположно заряженных ионов друг на друга, а следовательно, на их гидратацию.

Обратимся к некоторым примерам. С использованием формулы Борна [16] были рассчитаны энергии гидратации для ряда ионов щелочных металлов и галогенидов. Так, например, для иона Na^+ энтальпия гидратации составляет $-733,6$ кДж/моль, для иона Cl^- $-412,2$ кДж/моль. Следовательно, для пары этих ионов энтальпия гидратации равна $-1145,8$ кДж/моль. Эксперимент дает величину гидратации $-764,9$ кДж/моль. Несоответствие расчетных и экспериментальных данных очевидно ($\Delta = -380,9$ кДж/моль). При этом нельзя забывать, что Na^+ и Cl^- являются такими ионами, для которых химическое взаимодействие с молекулами воды сведено к минимуму и может быть описано как чисто электростатическое. А как быть в более сложных случаях, когда необходимо учитывать гидролиз, комплексообразование и т.д.?

Выход из положения некоторые авторы видят во введении поправки в величину диэлектрической постоянной воды. Так, Ноес [17] вместо $\epsilon = 81$ для чистой воды использует для иона Li , например, эффективную диэлектрическую постоянную $\epsilon_{eff} = 1,790$. Другие авторы считают, что ионные радиусы, определенные из параметров кристаллической решетки, нельзя применять для расчетов, связанных с растворами, и поэтому вводят ряд поправок. Латимер [18] предлагает к радиусам всех катионов прибавить 0,2 нм, а к радиусам всех анионов 0,1 нм. В таком случае возникает естественный вопрос о физическом смысле кристаллографического радиуса воды, а формула Борна [16]

$$\Delta G = N_A (z_i e_0 / 2r)^2 (1 - 1/\epsilon)$$

нуждается в существенных дополнениях, которые многие авторы и предлагают ввести. Кроме поправок на r и ϵ вводятся другие поправки и некоторые коэффициенты, взятые, как правило, из эксперимента. Такой способ нахождения энергии гидратации вызывает принципиальное возражение, заключающееся в том, что отсутствие критерия применимости этого уравнения делает его, по существу, не применимым в тех случаях, когда нет экспериментального подтверждения. Если же такое подтверждение есть, тогда отпадает необходимость в расчетах.

Существуют и другие способы расчета энергии гидратации отдельного иона, однако они тоже не свободны от целого ряда трудностей, и одна из них — это отсутствие однозначности сведений о гидратационных числах ионов. Это объясняется целым рядом причин. Во-первых, различные экспериментальные методы по-разному регистрируют ионное окружение. Например, методы, основанные на определении чисел переноса и ионной подвижности, дают информацию о всей водяной "шубе", которая "тянется" за ионом при его движении, и поэтому Реми и Розенфельд для иона Li^+ предлагают число гидратации 120, для Na^+ — 66. Согласно Эйкену, число гидратации для Li^+ равно 6, а по Мищенко и Хиндману — 4. Во-вторых, до сих пор нет четкости в определении первой и второй гидратационных сфер иона. Кроме того, поскольку эти сферы находятся в динамическом равновесии со средой, то некоторые авторы дают часто дробные числа гидратации. Так, Робинсон и Стокс счи-

тают, что гидратационное число K^+ равно 1,9, согласно Хиндману, оно равно 2,1. То же и с анионами. Мищенко, например, приписывает иону Cl^- число гидратации 8, а Хиндман - 0.

Условное разделение энергии гидратации на составляющие катиона и аниона. Как уже было показано, полученную экспериментально величину ΔG_{hyd} для стехиометрической смеси в бесконечно разбавленном растворе можно представить следующим образом:

$$\Delta G_{hyd} = \Delta G_{hyd}^{K^+} + \Delta G_{hyd}^{A^-}.$$

Бернал и Фоулер [19], принимая во внимание равенство радиусов ионов K^+ и F^- (по Гольдшмидту 0,133 нм), предложили разделить энергию гидратации KF ($\Delta G_{hyd} = 552$ кДж/моль) на составляющие и считать, что $\Delta G_{hyd}^{K^+} = \Delta G_{hyd}^{F^-} = -276$ кДж/моль. В основе такого деления лежит идея об электростатическом взаимодействии ионов с водой, согласно которой ионы одинакового радиуса должны иметь равные энергии взаимодействия с водой, даже если они имеют разный по знаку заряд. Эта идея в основе своей противоречит химическому взгляду на природу раствора. Оценив таким образом энергию гидратации двух ионов, легко получить аналогичную информацию и для других ионов, варьируя их сочетание. По ряду соображений, основанных также на электростатических представлениях, другие авторы предлагают оценивать энергию гидратации отдельного иона, используя в качестве отправной точки другую соль. Тогда получаются новые таблицы энергий гидратации, отличающиеся от предыдущих по абсолютной величине. Наиболее часто в литературе используется таблица энергий гидратации, предложенная Мищенко [20]. В этой таблице условно энергия гидратации CsI разделена на составляющие катиона и аниона, поскольку именно для этих ионов электростатический подход наиболее адекватно описывает природу взаимодействия с водой ($r_{Cs} = 0,165$ нм, а $r_I = 0,22$ нм).

Корреляционные связи между энергиями гидратации отдельных ионов и некоторыми их характеристиками. Правило Бернала и Фоулера. Перечень попыток определения энергии гидратации отдельных ионов можно было бы продолжить и убедиться, что в каждой из них есть свои допущения и предположения. Поэтому в лучшем слу-

чае можно говорить лишь об относительной значимости той или иной оценки. Совершенно иным путем к решению этой проблемы подошли Бернал и Фоулер [19], сформулировавшие в 1931 г. следующее правило: энергия гидратации катиона, взятая обратным знаком, меняется симбатно с энергией ионизации атома, необходимой для образования катиона. Авторы попытались дать объяснение указанной закономерности. Симбатность этих характеристик основана на том, что катион, образовавшийся в результате потери электрона атомом, "стремится" энергетически и материально вернуться в исходное состояние. Поэтому катион стремится отдать среде избыток энергии, приобретенной в процессе ионизации, и, взаимодействуя с водой, ее электронными парами "вернуть" потерянный отрицательный заряд. Такой возврат электронов при гидратации катиона весьма условен, поскольку катион "вынужден" взаимодействовать одновременно с несколькими молекулами воды, что означает лишь частичную компенсацию потерянного заряда путем деформации электронных облаков молекул воды, контактирующих с ним. В табл.3 для некоторых катионов приведены суммарный ионизационный потенциал и энергия гидратации (последняя взята из таблицы Мищенко). Обе характеристики даны в кДж/моль.

Т а б л и ц а 3

Ион	ΣI	$-\Delta G_{\text{гид}}$	Ион	ΣI	$-\Delta G_{\text{гид}}$	Ион	ΣI	$-\Delta G_{\text{гид}}$
Li^+	518	506	Be^{2+}	2646	2412	Al^{3+}	5110	4573
Na^+	493	405	Mg^{2+}	2111	1881	Ga^{3+}	5482	4336
K^+	416	330	Ca^{2+}	1726	1559	In^{3+}	4481	4034
Rb^+	397	309	Sr^{2+}	1590	1425	Tl^{3+}	5383	4130
Cs^+	374	276	Ba^{2+}	1458	1296			

Энергию гидратации анионов Бернал и Фоулер сравнивают с энергией сродства к электрону.

Для дальнейших рассуждений важно выяснить, изменяется ли энергия гидратации при изменении заряда одного и того же иона.

Из табл.4 следует, что по мере увеличения заряда иона разность между энергией гидратации и суммой ионизационных потенциалов (обе величины в кДж/моль) возрастает. Это можно объяснить следующим образом. Чем больше заряд иона, тем меньше его размер, следовательно, из-за повышенной плотности заряда с ним

Т а б л и ц а 4

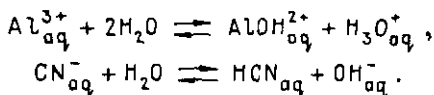
Ион	ΣI	$-\Delta G_{hyd}$	Δ
Mn^{2+}	2222	1866	356
Mn^{3+}	5268	4418	850
Cr^{2+}	2245	1948	297
Cr^{3+}	4899	4268	631
Tl^{+}	584	377	207
Tl^{3+}	5383	4130	1253

взаимодействует большее количество молекул воды. В свою очередь, это приводит к взаимному отталкиванию молекул воды, контактирующих с ионом.

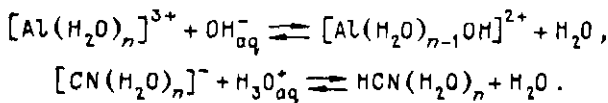
Сольволиз - гидролиз. Взаимодействие ионов с молекулами растворителя может значительно изменить свойства самого растворителя, в частности, в водном растворе может измениться отношение концентраций ионов H_3O^{+} и OH^{-} , которое в чистой воде равно 1 (рН 7). Химикам давно известно явление гидролиза. Еще С.Аррениус в развитии теории электролитической диссоциации пытался дать ему объяснение. Он исходил из того, что в водном растворе существуют свободные ионы электролита и свободные ионы H^{+} и OH^{-} , появившиеся в результате автопротолиза воды. Согласно Аррениусу, ионы, образующие соль, принадлежали ранее соответствующим кислоте и основанию, нейтрализацией которых она получена. Сила кислоты и основания будет определять поведение этих ионов при их "встрече" с ионами H^{+} и OH^{-} . Если катион происходит от сильного основания, контакт его с ионом OH^{-} будет кратковременным, и оба иона "разойдутся". Однако, если катион по происхождению относится к слабому основанию, то при его встрече с ионом OH^{-} произойдет образование мало диссоциирующего соединения. Тогда, согласно ионному произведению воды $[H^{+}] \cdot [OH^{-}] = K_w$, должна увеличиться концентрация ионов H^{+} в растворе. Среда приобретает кислую реакцию, и это классифицируется Аррениусом как гидролиз. Аналогичные рассуждения проводятся относительно солей, образованных от слабых кислот и сильных оснований. В результате их гидролиза реакция раствора будет щелочной. Весьма логичное на первый взгляд объяснение Аррениусом гидролитических явлений в ряде случаев не выдерживает

критики с позиций современных представлений о диссоциации электролитов и главным образом о гидратации ионов. В растворе нет свободных ионов, а есть гидратированные катионы и анионы соли, а также гидратированные ионы H_3O^+ и OH^- . Следовательно, при встрече таких частиц в растворе могут образоваться только весьма непрочные ионные пары.

Правильнее обсуждать явление гидролиза с позиций учения А.Вернера [21] об аква- и ангидрокислотах и основаниях. Вернер считает, что вода, образуя соединение с каким-либо компонентом раствора, может стать донором протонов или гидроксильных групп. Такие соединения он назвал аквакислотами и акваоснованиями. Частицы же, на основе которых образуются аквакислоты или акваоснования, называются соответственно ангидрокислотами и анги-дрооснованиями. Таким образом, все негидратированные катионы и анионы являются ангидрокислотами и ангидрооснованиями, а их гидратированные формы — аквакислотами и акваоснованиями. Следовательно, основная причина гидролиза заключается в том, что вода, связанная с катионом, может подвергаться частичной депротонизации, а вода, связанная с анионом, может отщеплять ион гидроксония. Например:

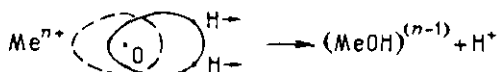


Если концентрация ионов OH^- и H_3O^+ в водном растворе велика, то гидролитические реакции могут идти и по другому механизму, а именно — по пути внутрисферного замещения молекул воды на ионы H_3O^+ и OH^- :

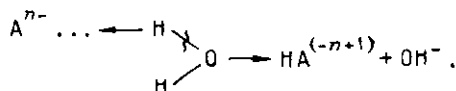


Такие реакции часто называют реакциями вынужденного гидролиза, так как соотношение ионов H_3O^+ и OH^- меняется искусственно (введением некоторого количества кислоты или основания). Эти реакции приобретают большую роль при повышении температуры, когда концентрация ионов H_3O^+ и OH^- увеличивается при сохранении их соотношения.

Остановимся более подробно на механизме реакций гидролиза, предложенном Вернером. Появляющаяся у молекулы воды способность быть протон-донором может быть объяснена следующим образом. Как показали Бернал и Фуллер [19], гидратация катиона - это не просто электростатическое взаимодействие заряженного иона с диполем воды, а процесс, приводящий к смещению электронной плотности от воды к иону, следствием чего является уменьшение электронной плотности в области связей O-H и некоторое дезэкранирование водорода. Ослабление связи O-H может служить причиной депротонизации молекул воды. Схематически этот процесс можно представить так:

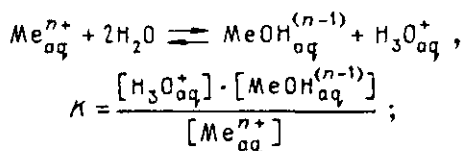


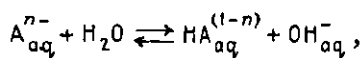
Взаимодействие аниона с водой, которое происходит по типу водородной связи, может сместить протон молекулы воды к аниону настолько, что связь H-OH, если и не порвется, то значительно ослабится:



Учение Вернера об аква- и ангидрокислотах и основаниях развивается различными научными школами. Особенно большой вклад в его дальнейшее развитие внесла школа советских химиков (И.И. Черняев, А.А. Гринберг и др.), показав, что протон-донором может быть не только вода, но и многие другие протонные растворители, такие, например, как NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [24]. В этом случае говорят о сольво- и ансольвокислотах или основаниях, а процессы, происходящие в неводных растворителях, называют сольволизом.

Интенсивность гидролиза зависит от силы аквакислоты или акваоснования, которая определяется константой кислотности или основности аквасоединения:

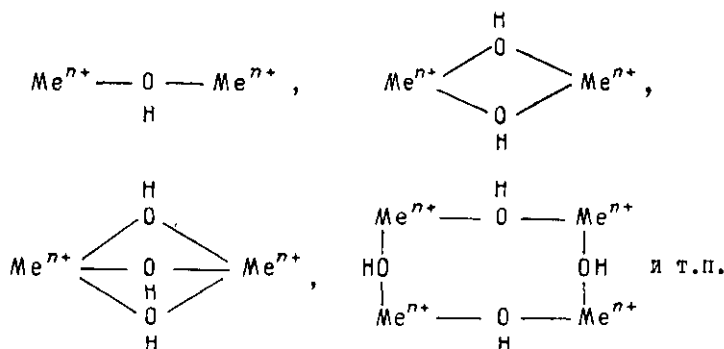




$$K = \frac{[OH_{aq}^{-}] \cdot [HA_{aq}^{(1-n)}]}{[A_{aq}^{n-}]}.$$

Нетрудно догадаться, что сила аквакислоты зависит от энергии гидратации катиона, которая, в свою очередь, согласно правилу Бернала и Фоулера [19], связана с ионизационным потенциалом. Последнее обстоятельство позволяет говорить о проявлении периодического закона в явлениях гидролиза.

Отметим одну особенность гидролиза многозарядных гидратированных катионов. В результате их гидролиза в растворе могут образоваться гидроксиды металлов с разными зарядами, например $[Me(OH)]^{(n-1)}$, $[Me(OH)_2]^{(n-2)}$, $[Me(OH)_3]^{(n-3)}$. Эти гидроксиды могут взаимодействовать между собой, образуя гидроксополимеры типа



Появление таких соединений является результатом того, что сам гидроксид металла $Me^{n+}(OH)_n$ является амфотерным, и на его основе рождаются полимерные образования, которые обладают высокими зарядами при значительных размерах, что придает им особые свойства. Например, в водных растворах они часто проявляют каталитическую активность.

Иногда полимеры гидроксокомплексов рассматривают как переходное состояние между гидратированными ионами истинных растворов и коллоидными мицеллами, именно этим объясняя их повышенную активность.

II. Сравнительные методы исследования и периодический закон

Раствор представляет собой единую систему взаимодействующих частиц, поэтому можно лишь условно приписать какое-нибудь свойство отдельному компоненту. Деление взаимодействий в растворе электролита на три основных типа – ион – вода, вода – вода, ион – ион – также условно, так как все эти взаимодействия связаны между собой в силу постоянного динамического обмена. В данном разделе мы рассмотрим в основном исследования состояния и взаимоотношения микрокомпонентов в водных растворах электролитов.

Растворы являются химическими системами, поэтому и подход к их исследованию должен быть химическим, хотя довольно часто для исследования растворов используются и физические методы. В химии важнейшим был и остается метод сравнения. И развивается он по четырем направлениям.

1. Сравнение по какому-либо свойству разных химических соединений или систем, подобранных так, чтобы их можно было анализировать с позиций периодического закона Д.И.Менделеева.

2. Сопоставление различных свойств для одного соединения или системы.

3. Анализ изменения какого-либо свойства системы при введении в нее другого компонента.

4. Сравнение свойств раствора при различных температурах.

Каждый из указанных подходов имеет свою специфику и дает новую информацию о природе исследуемых растворов. Проанализируем каждый из них в отдельности.

Периодический закон и свойства растворов. Д. И. Менделеев писал: "Мне кажется, но уверенности, конечно, не может еще родиться, что для изучения свойств даже столь сложных тел, как растворы, путем сравнения изменения свойств с изменением эквивалентных или же частичных весов мы можем иметь такую же стройную систему для сложных тел, какую получаем для элементов, сравнивая их по весу атома" [Соч., т. III, с. 430]. Эта идея в настоящее время получает все большее подтверждение. Мы уже познакомились с правилом Бернала и Фоулера о симбатности энергии гидратации и ионизационного потенциала, отметили связь гидролиза

катионов с ионизационным потенциалом. Можно проиллюстрировать проявление периодического закона и на других свойствах растворов. Нам хочется несколько конкретизировать формы проявления периодического закона в химии вообще и в свойствах растворов в частности.

Происхождение периодичности в изменении свойств атомов доказано периодическим изменением их электронного строения. Атомы являются составными частями молекул, кристаллов, более сложных систем, а стало быть, и растворов. Несомненно, что периодичность свойств производных атомов содержит в себе периодичность, заложенную в природе этих атомов. Однако атомы вступают во взаимодействие друг с другом, взаимно влияют друг на друга, поэтому свойства сложных систем не являются простой суммой свойств их составляемых. Часто периодичность свойств атомов оказывается "замаскированной", и для ее раскрытия требуется решить целый ряд вопросов. Например, необходимо, чтобы выбранное свойство было чувствительным к изменению электронных состояний при переходе от одной системы к другой; нужно подобрать системы (растворы) таким образом, чтобы они различались только одним атомом (ионом) и чтобы эти атомы (ионы) находились на определенных сечениях периодической системы (главные или дополнительные подгруппы, периоды, диагональные сечения). Иногда и этого недостаточно для раскрытия периодичности в изменении выбранного свойства. Часто в растворах исследуемое свойство является алгебраической суммой нескольких свойств, каждое из которых подчиняется периодическому закону, но их алгебраическая сумма при этом может не быть периодической функцией. Примером может служить явление комплексообразования в водных растворах, которое в упрощенном виде можно представить как замещение молекул воды, окружающих центральный ион, на какой-нибудь лиганд (например, ион галогена). Энергия присоединения (а значит, и удаления) молекул воды при переходе от одного катиона к другому, однотипному, подчиняется периодическому закону (правило Бернала и Фоулера). Энергия присоединения одного аниона к этим катионам также зависит от положения элемента (катиона) в периодической системе. Нетрудно сообразить, что две энергии (отрыв молекулы воды и присоединение аниона) имеют противоположные знаки и разность двух периодических функций не обязательно периодическая.

Это один из многочисленных примеров маскировки или, как еще говорят, "затушевывания" периодичности. Не всегда легко раскрыть причины "отсутствия" периодичности, но иногда отсутствие периодичности оказывается важнее, чем ее проявление, ибо оно стимулирует исследователя на дальнейшие поиски. Д.И.Менделеев говорил, что часто более важным является обнаружение непростоты, так как это есть стимул для размышления.

Что же это означает - установить конкретные формы проявления периодического закона для данного свойства или системы? Прежде всего, устанавливая конкретные формы проявления периодического закона, исследователь всегда может интерполировать и экстраполировать недостающие данные, опираясь на известные (достаточно вспомнить, что именно таким образом Д.И.Менделеев открывал периодическую систему элементов); может понять, почему недостающее свойство отсутствует в какой-то системе на выбранном сечении. Иногда отклонения от "простоты" могут быть результатом недоброкачественного эксперимента или какой-то не осознанной еще причины. Получив данные для систем одного сечения периодической системы, можно проводить обобщения для аналогичных сечений, учитывая их специфику. Метод сравнения на базе периодического закона является одним из специфических химических подходов и должен быть широко использован при исследовании растворов.

Сравнительный анализ нескольких свойств одной и той же системы. Такой способ сравнения может дать богатую информацию, если предварительно проанализировать каждое из рассматриваемых свойств с трех позиций: а) чувствительность каждого свойства к изменениям в системе; б) точность определения в конкретных условиях; в) специфичность, поскольку есть свойства, одновременно чувствительные к целому ряду изменений в системе, поэтому их трудно анализировать. Сопоставление ряда свойств системы позволяет установить не только корреляционные, но и причинно-следственные связи, а также причины отсутствия корреляции. Так как чувствительность и избирательность различных методов разная, далеко не на всех свойствах одной и той же системы можно обнаружить симбатность или корреляцию.

Для примера обратимся к такому свойству, как вязкость. Говорят, что вязкость - одно из весьма структурно-чувствительных

свойств, ее изменение позволяет фиксировать такие структурные преобразования, как изменение количества водородных связей в растворе. Если же эти растворы изучать методами электронной спектроскопии, то структурных изменений такого типа не заметим, в то же время данные по протонной релаксации будут коррелировать с данными вязкости и т.д.

Анализ изменения свойств системы при введении в нее другого компонента или при изменении ее концентрации. Для химического исследования весьма характерно изучение "реакции" системы на введение в нее постороннего компонента. На аналогичных действиях основан весь качественный анализ. Этот подход можно применить и для исследования растворов. Добавление постороннего компонента, даже не приводящего к изменению окраски, позволяет тем не менее следить за изменением многих свойств выбранной системы, в том числе и термодинамических. Рассмотрим несколько примеров.

Известно, что каждый компонент в равновесном растворе может быть охарактеризован своим химическим потенциалом μ_i (вернее $\Delta\mu_i$, так как рассматривается изменение химического потенциала относительно стандартного состояния). При внесении в раствор третьего компонента j химический потенциал i -го компонента может увеличиться или уменьшиться, т.е. $\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial m_j}\right)_{i,p,T} \gtrless 0$. Если производная $\frac{\partial\mu_i}{\partial m_j}$ больше нуля, то говорят, что компонент j высаливает i -й компонент, если же меньше нуля, то происходит всаливание i -го компонента.

Переход от двойных к тройным системам может дать ценные сведения об изменении изопотенциалов воды в тройных системах.

На рис.8 представлены изопотенциалы воды ($\Delta\mu_{H_2O} = \text{const}$) в тройных системах при заданной температуре. В первом случае (рис.8,а) изопотенциалы воды — прямые линии, выходящие из изотонических бинарных растворов. Эти системы подчиняются правилу Здановского [22], сущность которого заключается в следующем. Если при смешении двух изотонических (одинакового давления паров воды) растворов давление паров воды над тройным раствором не меняется, т.е. если все смеси таких растворов изотонические, то такие системы называются "простыми". Создается впечатление,

что при смешении изотонических бинарных растворов в тройном растворе не происходит никаких изменений. Во втором случае (рис.8,б) изопотенциалы воды имеют кривизну – выпуклость в сторону от начала координат. Линия смешения двух бинарных изотонических растворов (пунктирная линия) не совпадает с линией

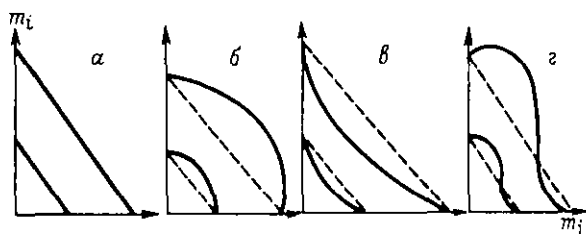


Рис.8. Изопотенциалы воды в тройных системах.
Объяснение в тексте.

изопотенциала воды в тройном растворе. Легко убедиться, что такая форма изопотенциала воды отвечает ее высаливанию, т.е. освобождению, в результате смешения растворов, содержащих компоненты i и j . Вероятно, происходит взаимодействие компонентов i и j , и вода из их гидратных сфер высвобождается (чаще всего такое явление наблюдается при комплексообразовании). Такие системы не подчиняются правилу Здановского и считаются "сложными". Третий вариант (рис.8,в) аналогичен второму, только кривая изопотенциалов воды вогнута в сторону начала координат. В результате взаимодействия компонентов i и j происходит всаливание воды (такое явление чаще всего встречается при диссоциации ассоциированного компонента, когда появившиеся ионы связывают дополнительное количество молекул воды). Четвертый пример (рис.8,г) является промежуточным между вторым и третьим.

К этому следует добавить случай, когда к бинарному раствору добавляется содержащийся в нем электролит, т.е. изменяется его концентрация. Можно показать на многих системах и их свойствах, что изменение концентрации электролита меняет характер изменения этих свойств. Поэтому при исследовании как бинарных, так и тройных растворов необходимо исследовать весь концентрационный интервал существования растворов и только тогда делать выводы об их природе.

Сравнение свойств раствора при разных температурах. Наконец, можно проводить сравнение изменения одного и того же свойства раствора заданной концентрации при изменении температуры (можно менять и давление, но такие исследования весьма малочисленны, поскольку давление относительно мало влияет на состояние компонентов в растворе). В химии хорошо известно огромное влияние температуры на свойства вещества, химической системы, химических реакций и растворов. Наблюдая за изменением свойств при варьировании температуры, можно получить дополнительную интересную информацию о природе растворов, поэтому такой подход широко используется при исследовании термодинамических и других свойств бинарных и более сложных систем. В уравнение изотермы - изобары Гиббса температура входит в энтропийный член $T\Delta S$, поэтому она непосредственно влияет на изменение энергии Гиббса. Вот один пример влияния температуры на гидратацию ионов.

Мы уже познакомились с явлением отрицательной гидратации и знаем, что в зоне отрицательно гидратированного иона подвижность молекул воды выше, чем в структуре чистой воды. Оказалось, что катионы, характеризующиеся при комнатной температуре отрицательной гидратационной способностью, при увеличении температуры переходят в разряд катионов с положительной гидратационной способностью [15]. Этот, на первый взгляд, неожиданный факт экспериментально доказан, и ему дано достаточно простое объяснение. Водородная связь в воде весьма чувствительна к температуре (сама связь длинная, а масса колеблющихся атомов кислорода значительна, что и приводит к ее легкому разрушению). При увеличении температуры из-за разрыва водородных связей постепенно исчезает собственная структура воды. А без конкуренции со стороны структуры воды ионы могут ориентировать молекулы воды вокруг себя, создавая собственную ионную зону. Поэтому при повышенных температурах подвижность молекул воды у ранее отрицательно гидратированных катионов становится меньше, чем в чистой воде при этой температуре. Причем каждый катион характеризуется собственной температурой перехода из одного состояния в другое. Этот пример показывает условность деления ионов на положительно и отрицательно гидратированные и его справедливость только при определенной температуре.

Интересно отметить, что с ростом температуры ионное произведение воды увеличивается и, достигнув максимума при температуре примерно 280°C, начинает уменьшаться. Одновременно с ростом температуры происходит увеличение вращательной подвижности молекул воды. Обычно при повышении температуры интенсифицируются процессы комплексообразования и особенно гидролиза, иногда усиливается полимеризация гидроксокомплексов и т.д.

12. Некоторые особенности интерпретации экспериментальных результатов

Число экспериментальных методов исследования растворов непрерывно растет. Наряду с классическими методами, такими, как потенциометрия, калориметрия, вискозиметрия, dilatометрия и другими, в технику исследования все чаще внедряются физические методы и в первую очередь спектральные, с самыми разными диапазонами энергий. Классические методы уссовершенствуются, автоматизируются, повышается их чувствительность, совершенствуются методы обработки экспериментальных данных. Следует, однако, обратить внимание на некоторые трудности, связанные с пониманием физической сущности новейших методов и пределами их применимости. Без такого понимания возможны серьезные ошибки в интерпретации полученных данных. При использовании физико-химических методов анализа особенно важен вопрос о правильности выбора координат как для представления свойства, так и состава, так как довольно часто исследователь, делая необоснованные предположения об аддитивности того или иного свойства, затем, из отклонения от этой аддитивности, прокламирует далеко идущие выводы.

В качестве примера рассмотрим функциональную зависимость между интенсивностями падающего (J^0) и прошедшего через раствор света (J), с одной стороны, и концентрацией раствора m , содержащего центры поглощения света — с другой. Из физики известно, что

$$J = J^0 \exp(-k l m),$$

где k — коэффициент поглощения; l — длина кюветы, в которой находится раствор. Отношение

$$J/J^0 = \exp(-k l m)$$

говорит о сложной зависимости между концентрацией поглощающего вещества и степенью (мерой) его поглощения. Следовательно, графическое представление такой зависимости даже для самого простого раствора дает некоторую кривую, форма которой говорит лишь об изменении поглощения с изменением концентрации поглощающих центров. Если прологарифмировать это выражение, то получим математическое представление закона Бугера - Бера:

$$\ln(J/J^0) = -k \ell m \quad \text{или} \quad \ln(J^0/J) = k \ell m.$$

Обозначив $\ln(J^0/J)$ символом d (который называется оптической плотностью), будем иметь

$$d = k \ell m.$$

Закон Бугера - Бера показывает, что если оптическая плотность линейно изменяется с концентрацией поглощающих свет центров, то в растворе при изменении его концентрации не происходит никаких процессов. Любые отклонения от линейной зависимости позволяют предполагать изменения в состоянии компонентов раствора при изменении его концентрации (например, может происходить диссоциация или ассоциация комплексов в растворе и т.д.).

Рассмотренный пример наглядно свидетельствует о том, что способ представления свойства имеет существенное значение при анализе функциональной зависимости состав - свойство и выводах, которые можно сделать из такого анализа. Он также показывает, что отклонение от линейной зависимости изменения свойства может быть критерием наличия взаимодействия в растворе, а может и не быть.

Другой пример. Известно, что плотность бинарного раствора, представленная в зависимости от объемных долей, дает прямую линию при отсутствии в системе взаимодействий. Но это же свойство, представленное в зависимости от весовых долей, при отсутствии взаимодействия в системе описывается параболической кривой.

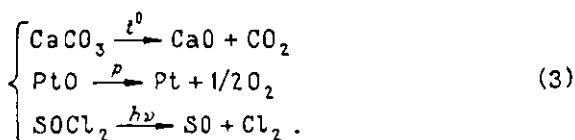
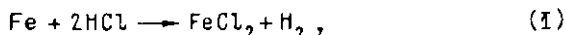
Немаловажная проблема при исследовании растворов заключается в возможности перехода от макро- к микросвойствам и наоборот. В термодинамике она иногда выражается через переход от интегральных свойств к парциально-молярным, в спектроскопии - в разложении сложной полосы на более простые составляющие и

т.п. Исключая термодинамику, такие проблемы требуют разработки модельных представлений о состоянии микрокомпонентов в растворе. И здесь исследователь переходит от экспериментально приобретенного объективного показателя к более или менее субъективному выбору модели. Субъективность той или иной модели ограничена требованиями соответствия данных, полученных разными путями и характеризующих разные свойства системы. Особенно важно, чтобы при проверке достоверности предполагаемой модели она не противоречила термодинамическим данным. Никакая модель, противоречащая термодинамике, не может считаться правильной.

П. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Химические реакции в растворах

Действия, приводящие к изменению природы вещества, называются химической реакцией. Природа вещества может меняться под влиянием другого вещества (1), в результате взаимодействия с самим собой (2), под влиянием изменения внешних условий (3) (температура, давление, облучение и т.п.):



Изучение химических реакций имеет многоплановое значение: это способ изучения природы вещества; изучение путей направленного синтеза необходимых веществ; разгадка процессов, протекающих в природе; путь установления состава вещества; проверка теоретических предпосылок о природе вещества и его взаимодействии с другими и, наконец, это путь сознательного управления поведением веществ.

Многие химические реакции протекают в растворах, и тогда мы имеем дело с веществом, которое в результате взаимодействия с растворителем уже несколько изменило свою природу по сравнению с его исходным газообразным, жидким или кристаллическим состоянием. О состоянии вещества в растворе речь шла в первой части книги. В растворах могут протекать все виды химических реакций, происходящих в других агрегатных состояниях, хотя конечные результаты и особенно условия их протекания будут другими.

Классификацию химических реакций проводят по-разному. Различные классификационные признаки определяются прежде всего особенностями решаемой задачи. В растворах наиболее принято в последнее время деление химических реакций на три основных типа, для которых характерен донорно-акцепторный механизм [27, 29].

1. Электрон-донорно-акцепторные, т.е. окислительно-восстановительные реакции.

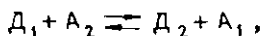
2. Протон-донорно-акцепторные, т.е. кислотно-основные в терминологии Бренстеда.

3. Партикуло-донорно-акцепторные, т.е. реакции, происходящие с обменом ионами, атомами, молекулами, лежащие в основе процессов комплексообразования.

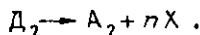
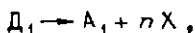
Отнесение химической реакции к одному из этих типов определяется природой частицы, принимающей участие в донорно-акцепторном взаимодействии.

Эта классификация, основанная на механизме протекания реакции, не принимает во внимание все промежуточные стадии, а основной упор делает на состояние исходных и конечных веществ, т.е. на состояние донора и акцептора до и после обмена. Поэтому такие реакции могут быть описаны изменением термодинамических характеристик (следовательно, нужно знать эти характеристики в начальном и конечном состояниях системы). Если кинетика описывает промежуточные стадии перехода из одного состояния в другое, то данная классификация предполагает наличие равновесного состояния.

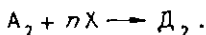
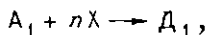
Согласно выбранному классификационному признаку, мы должны иметь донор "Д", акцептор "А" и обменивающуюся частицу "Х". Под обменом будем понимать не только полный переход частицы Х от донора к акцептору, но и его сдвиг в этом направлении. Так как реакции обратимы, то донор, потерявший частицу, становится акцептором, а акцептор, принявший её, — донором. В общем виде все рассматриваемые реакции могут быть записаны следующим образом:



или

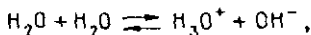


Алгебраическая сумма двух последних реакций даст исходную реакцию (n — число обменивающихся частиц). Естественно, что разложение общей реакции на составляющие можно проводить и иным путем:

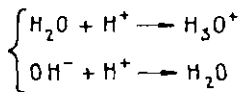


Реакции типа $D \rightarrow A + nX$ или $A + nX \rightarrow D$ принято называть полуреакциями. Таким образом, любая донорно-акцепторная реакция может быть представлена как алгебраическая сумма двух или нескольких полуреакций.

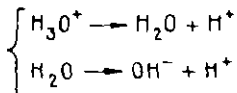
Особым следует считать случай, когда одна и та же молекула является и донором, и акцептором, как, например, вода:



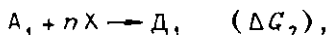
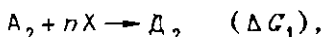
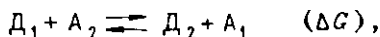
т.е.



или



На чем основано разложение донорно-акцепторной реакции на полуреакции и при каких условиях его можно проводить? Для раскрытия подлинного смысла такого разделения необходимо ввести величину ΔG , называемую изменением свободной энергии Гиббса. Она представляет собой разность свободных энергий образования конечных продуктов A_1 и D_2 и исходных D_1 и A_2 . Реакция может протекать слева направо только в том случае, если $\Delta G < 0$, при $\Delta G > 0$ реакция в указанном направлении не идет. Величина ΔG реакции в целом, как правило, может быть определена экспериментально. Однако перед нами стоит задача однозначного определения ΔG , характеризующего донорно-акцепторную реакцию, на два слагаемых, отнесенных к полуреакциям. Решить такую задачу не так просто, в дальнейшем мы разберем ее на конкретных примерах, а пока предположим, что такое разделение проведено и мы можем записать

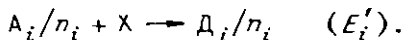


Тогда

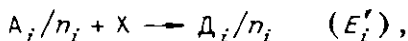
$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2.$$

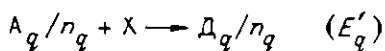
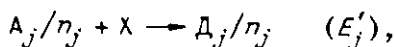
Нетрудно убедиться, что если нам удастся охарактеризовать несколько полуреакций с помощью соответствующих ΔG_i , то на их основе можно составить ряд новых комбинаций, число которых больше числа использованных уравнений. Число возможных комбинаций (A) определяется формулой $A = z(z-1)/2$, где z — число полуреакций. Например, зная ΔG_i для 100 полуреакций, можно получить число возможных реакций с определенным ΔG , равное $A = 50 \cdot 99 = 4950$. Возможность предсказать такое большое число комбинаций без каких-либо исследований имеет большое практическое значение.

Для составления таких комбинаций надо провести стандартизацию условий, так как для каждой полуреакции характерны свои условия протекания (температура, давление, концентрация). Еще более полезно упорядочить полученные характеристики по принципу увеличения или уменьшения ΔG_i . Это позволит делать выводы об интенсивности протекания различных полуреакций и о возможности их сочетания. Для создания таких рядов надо величину ΔG_i отнести к одному молю обмениваемых частиц, т.е. характеризовать энергию полуреакции как $\Delta G_i/nX$. Таким образом, будет осуществлен переход от экстенсивной величины к интенсивной (не зависящей от массы), и последнюю называют потенциалом E' . В дальнейшем изложении мы широко будем пользоваться этой величиной, а полуреакции будем записывать следующим образом:



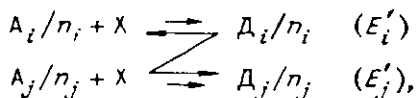
После проведения стандартизации условий составим (условно) таблицу потенциалов нескольких полуреакций таким образом, чтобы каждая нижележащая полуреакция характеризовалась более отрицательным значением E'_i :



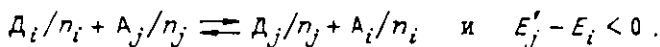


.....

Если каждую полуреакцию в такой таблице рассматривать как определенный потенциальный (энергетический) уровень, то легко видеть, что условие сопряжения двух полуреакций может быть выполнено только тогда, когда энергетический баланс сопряжения характеризуется отрицательным значением изменения свободной энергии. Схематически это выглядит так:

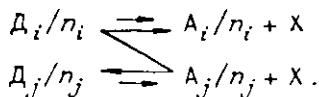


т.е., согласно схеме, протекает донорно-акцепторная реакция



Аналогично будут протекать реакции при сопряжении D_i и A_q , D_j и A_q . Во всех случаях есть донор и акцептор, обменивающиеся частицей, и энергетическая разрешенность для протекания реакций $\Delta G < 0$.

Нетрудно показать, что при другой записи полуреакций, $D \longrightarrow A + n\chi$, возможность их сопряжения будет описываться другой схемой, а именно:



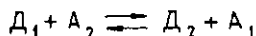
В дальнейшем мы будем иногда пользоваться и такой схемой.

2. Электрон-донорно-акцепторные реакции

Реакции, идущие с обменом электронами, называемые окислительно-восстановительными, давно известны химикам.

Окислителем называется вещество, принимающее электроны в ходе реакции, т.е. электрон-акцептор, восстановителем - вещество, отдающее их, т.е. электрон-донор. Потеряв электрон, час-

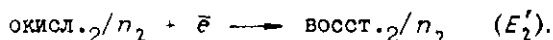
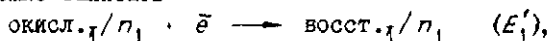
тица-донор (восстановитель) превращается в акцептор (окислитель) и наоборот. Таким образом, окислительно-восстановительная реакция может быть записана в виде



или $\text{восст.}_1 + \text{окисл.}_2 \rightleftharpoons \text{окисл.}_1 + \text{восст.}_2$.

Окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций (восстановления и окисления). Согласно принятой международной договоренности (ИЮПАК) [23], таблицы стандартных потенциалов представляются в виде системы восстановительных полуреакций. Этой системы мы и будем придерживаться, хотя таблица стандартных потенциалов в виде окислительных полуреакций принципиально не меняет сути рассуждений.

Если охарактеризовать каждую полуреакцию соответствующим изменением свободной энергии Гиббса и отнести ее к одному электрону, то можно записать



Величина E'_i характеризует интенсивность способности окислителя восстанавливаться, поэтому ее будем называть восстановительным потенциалом (штрих над характеристикой будет сохраняться до тех пор, пока не будет решен вопрос о начале отсчета потенциалов).

Помимо понятия восстановительного потенциала при описании окислительно-восстановительных реакций используются также представления о степенях окисления (восстановления) и об окислительной (восстановительной) емкости вещества.

3. Степень окисления и эффективный заряд атома

Еще на заре развития химии стоял вопрос о нахождении количественной меры взаимодействия одного вещества с другим и в частности об определении числа, показывающего, со сколькими атомами или молекулами данное вещество может вступать в реакцию, т.е. стоял вопрос о мере его химической стоимости, или валентности. В качестве единицы этой меры был выбран водород. Число, показывающее, сколько атомов водорода может связать или

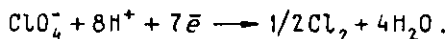
освободить данная частица, называлось его валентностью. Например, валентность атома кислорода равна 2, так как он может связать два атома водорода (H_2O), валентность атома хлора равна 1, так как $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$. Далее появилось понятие электровалентности. Атому водорода в его соединениях был приписан заряд +1. Электровалентность атома кислорода равнялась -2, для того чтобы сохранить электронейтральность молекулы воды.

Нетрудно заметить, что, приписывая каждому атому определенный заряд, мы как бы становимся на электростатические позиции в описании природы химических сил. В молекуле $KMnO_4$ марганец имеет электровалентность, равную +7, и как будто бы существует в виде катиона с таким зарядом. Однако самый элементарный подсчет может показать, что ни при каких условиях протекания химической реакции ион Mn^{7+} получить нельзя, так как затрата энергии на переход от нейтрального атома к семизарядному катиону должна составлять 12 200 кДж/моль. Этот пример на первый взгляд показывает отсутствие реального физического смысла этой величины, и в то же время она нужна для написания окислительно-восстановительной реакции со стехиометрическими коэффициентами, а при разложении ее на полуреакции, хотя и условно, для определения числа электронов, переходящих от восстановителя к окислителю. Поэтому была введена характеристика, названная степенью окисления. Она может иметь целочисленное положительное или отрицательное значение, может равняться нулю. По абсолютной величине и знаку она совпадает с электровалентностью, а по сути означает количество электронов, которые надо прибавить или отнять от рассматриваемой частицы в атомарном состоянии для получения иона с определенным зарядом. Для практического определения этой условной характеристики предложено считать, что атом кислорода имеет степень окисления, равную -2, а атом водорода - в большинстве случаев +1. Как и в электровалентной шкале, в силе остается правило электронейтральности. Так, хром в соединении K_2CrO_4 имеет степень окисления +6, так как вместе с ионами $K(+1)$ он должен скомпенсировать заряд четырех атомов кислорода (-8); степень окисления углерода в CH_4 должна быть -4 для компенсации заряда от четырех атомов водорода (+4).

Степень окисления - это условная величина, которая не соответствует истинному заряду атома (иона) в его соединениях. Су-

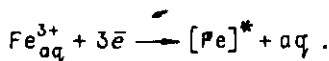
существует ряд методов, позволяющих оценить истинный заряд атома в молекуле или ионе. Его еще называют эффективным зарядом атома. Например, атом хлора в ионе ClO_4^- имеет эффективный заряд, равный $+0,437 \bar{e}$, не имеющий ничего общего с его ступенью окисления $+7$. Эффективный заряд атома железа в ионе $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ примерно равен $+2$. Можно, однако, показать, что несмотря на формальный характер величины "ступень окисления", она имеет и определенный физический смысл, поскольку при электролизе соединения в растворе совпадает с количеством единиц Фарадея (Far), необходимым для превращения элемента с определенной ступенью окисления в атомарное состояние с нулевой ступенью окисления.

Например, если через раствор, содержащий ионы ClO_4^- и H^+ , пропускать электрический ток, то пойдет электрохимическая реакция



Для того чтобы получить $1/2$ моля Cl_2 из ClO_4^- , нужен ток в количестве 7Far , т.е. 7 электрон-молей, именно таково их количество, на которое различаются ступени окисления хлора в ClO_4^- и в Cl_2 . Казалось бы, можно сделать вывод, что атому хлора в ионе ClO_4^- не хватает 7 электронов, которые он приобретает при электролизе, превращаясь в Cl_2 . Но такой вывод неверен, так как указанные 7 электронов необходимы не атому хлора в ионе ClO_4^- , а всей системе, находящейся в левой части уравнения. Ошибка в рассуждениях с позиций электровалентности заключается в приписывании избытка или недостатка электронов конкретному атому. В действительности же значение ступени окисления свидетельствует о недостатке (+) или избытке (-) электронов во всей системе.

Рассмотрим еще один пример. Для того чтобы на катоде выделился 1 моль железа, через раствор, содержащий $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, надо пропустить ток в количестве 3Far , хотя эффективный заряд $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ равен примерно $+2$. Дело в том, что при гидратации Fe^{3+} примерно единица положительного заряда нейтрализуется молекулами воды, при электролизе же учитывается и этот нейтрализованный заряд, поэтому



Приведенные примеры помогают уяснить, в чем состоит условность, а в чем реальность числа и знака, характеризующих степень окисления. Пожалуй, следует только отметить, что современное представление о валентности, имеющей реальный физический смысл, не имеет никакого отношения к понятию степени окисления, но на этом моменте мы останавливаться не будем, так как этот вопрос выходит за рамки обсуждаемых проблем.

4. Окислительная и восстановительная емкость вещества

Для описания природы окислителя и восстановителя пользуются еще одним понятием, окислительной и восстановительной емкостью. Под окислительной емкостью понимают количество электронов, которое вещество или атом в веществе могут принять для достижения максимальной отрицательной степени окисления. Восстановительная емкость — это число электронов, которое вещество может отдать для достижения максимальной положительной степени окисления. Например, восстановительная емкость хлора, серы и азота в соединениях ClO^- , SO_2 и HNO_3 соответственно равна 6, 2 и 0 (окисление до ClO_4^- , SO_4^{2-} , HNO_3), а их окислительная емкость 2, 6 и 8 (восстановление до Cl^- , S^{2-} , NH_3). Эта характеристика важна для написания окислительно-восстановительных реакций, но она ничего не говорит о реальной способности вещества быть окислителем или восстановителем. Например, хлор в ионе ClO_4^- имеет большую окислительную емкость, равную 8, так как он может быть восстановлен до Cl^- , а в ионе ClO^- всего 2. Однако если сравнить окислительную способность HClO и HClO_4 , то первая кислота — сильный окислитель, а вторая — слабый. Мерой же окислительной или восстановительной активности является их окислительный или восстановительный потенциал.

* Здесь и в дальнейшем вещество в квадратных скобках символизирует твердое состояние вещества, в круглых скобках — газообразное.

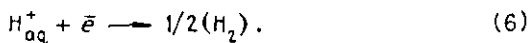
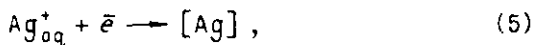
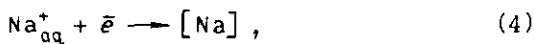
5. Восстановительный потенциал

Под восстановительным потенциалом понимают изменение свободной энергии Гиббса, отнесенное к одному моль-электрону, или, другими словами, одному электрохимическому эквиваленту, для полуреакции типа



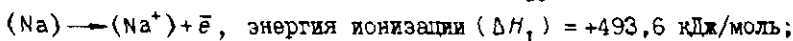
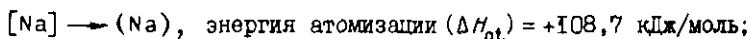
Предполагается, что система находится в стандартных условиях ($T = 298,11 \text{ К}$, $p = 1013 \text{ ГПа}$, концентрации всех компонентов равны 1 моль/л при условии $\gamma = 1$; кроме того, для окислительно-восстановительных реакций в водном растворе pH должен быть равен 0). До сих пор ΔG окислительно-восстановительной реакции, а значит, и полуреакции, определяли относительно условного нуля, принятого в химии: ΔH_f и ΔG_f равны нулю для простых тел в их устойчивых модификациях при стандартных условиях. Однако в электрохимии использование такой точки отсчета встретило ряд возражений, речь о которых пойдет дальше.

Рассмотрим несколько конкретных примеров. Попытаемся рассчитать и с помощью энергетических уровней представить графически следующие полуреакции восстановления:



Используя общепринятый условный нуль, по оси ординат будем откладывать изменение свободной энергии Гиббса так, чтобы вниз от нуля располагались его отрицательные значения. Каждому значению ΔG схематически будет отвечать горизонтальная линия, так называемый энергетический потенциальный уровень (из-за недостатка данных вместо ΔG иногда будем использовать взятое из таблиц изменение энтальпии, ΔH , при этом разница в расчетах будет весьма незначительной и не повлияет на ход рассуждений).

Для системы (4) из таблиц находим следующие значения:



$(\text{Na}^+) + \alpha\bar{e} \rightarrow \text{Na}_{\text{aq}}^+$, энергия гидратации $(\Delta H_{\text{hyd}}) \sim -397$ кДж/моль.

Энергия гидратации не является строго определенной величиной, она может быть взята из любой относительной шкалы гидратации отдельного иона (мы использовали шкалу Мищенко). Относительность значения энергии гидратации играет весьма существенную роль, так как приводит к приближенности всех расчетов, в которые входит эта величина. Следовательно, и восстановительные потенциалы будут рассчитаны в некотором интервале достоверности.

Из схемы 3, а видно, что $\Delta H'$ полуреакции (4) является алгебраической суммой нескольких величин:

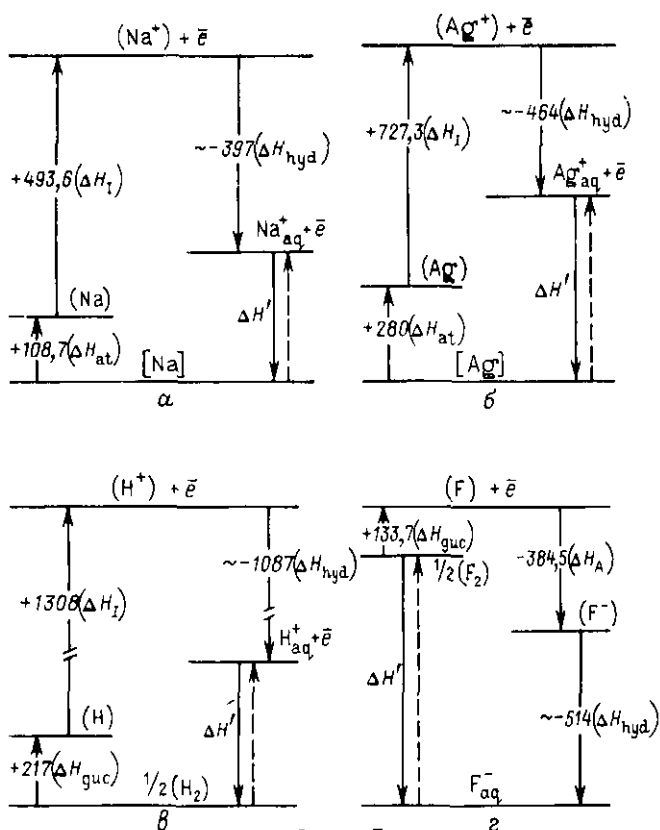
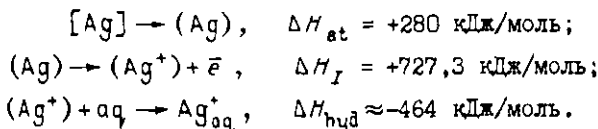


Схема 3

$$\Delta H' \approx \Delta H_{at} + \Delta H_I + \Delta H_{hyd}, \quad \Delta H' \approx -205,3 \text{ кДж/моль.}$$

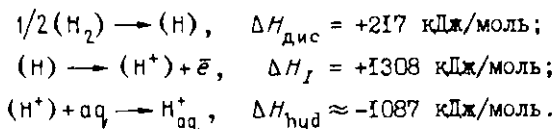
Из полученного результата можно сделать два важных вывода: 1) восстановительная полуреакция энергетически разрешена; 2) окислительная полуреакция $[Na] \rightarrow Na^+_{aq} + \bar{e}$ энергетически запрещена, так как ΔG (и ΔH) больше нуля (на схеме - пунктирная стрелка).

Для реакции (5) (схема 3,б) имеем



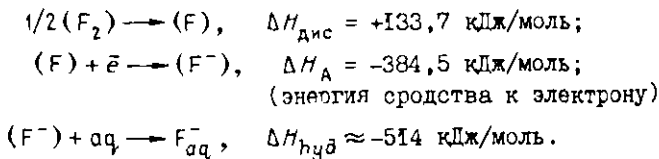
Восстановительная полуреакция $Ag^+_{aq} + \bar{e} \rightarrow [Ag]$ энергетически разрешена ($\Delta H' \approx -543,3 \text{ кДж/моль}$).

Для реакции (6) (схема 3,в) энергетические характеристики следующие:



Энергетически разрешена полуреакция $H^+_{aq} + \bar{e} \rightarrow 1/2 (H_2)$ ($\Delta H' \approx -438 \text{ кДж/моль}$).

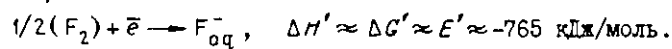
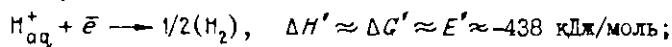
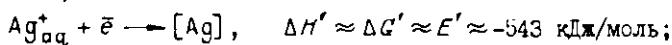
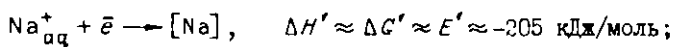
Рассмотрим еще один случай - полуреакцию восстановления для аниона, например $1/2 (F_2) + \bar{e} \rightarrow F^-_{aq}$ (схема 3,г):



Для полуреакции $1/2 (F_2) + \bar{e} \rightarrow F^-_{aq}$ $\Delta H' \approx -765 \text{ кДж/моль}$. Хотя последняя схема по виду несколько отличается от предыдущих, сущность осталась прежней: переход из окисленной формы (F_2) в восстановленную (F^-_{aq}) энергетически выгоден, обратный же процесс энергетически запрещен. Таким образом, полуреакции окисления самопроизвольно протекать не могут. Однако было бы ошибочно го-

ворить о возможности самопроизвольного протекания полуреакций восстановления, так как, помимо выполнения энергетических условий, нужны и материальные, а это свободные электроны, которых в системе нет. Поэтому из-за отсутствия свободных электронов полуреакции восстановления самопроизвольно протекать не могут. В этом заключении и заложена сущность окислительно-восстановительной реакции как реальной с переносом электронов. Только при сопряжении двух полуреакций (окисления и восстановления) можно создать условия энергетического и материального баланса для ее протекания. Правила сопряжения будут такими же, как в описанном выше случае сопряжения любых донорно-акцепторных реакций (см. с. 60).

Еще раз вернемся к рассмотренным примерам:



Значения $\Delta G'$ для всех полуреакций различаются по величине, что говорит о различной их интенсивности, т.е. стремлении окислителя переходить в восстановленное состояние. Чем больше по абсолютной величине $\Delta G'$ (и E'), тем более сильным будет окислитель (лучшим акцептором электронов) и более слабым соответствующий ему восстановитель. Напомним, что все энергетические характеристики, а следовательно, и потенциалы, даны как приближенные величины. Если в шкале, где точкой отсчета является общепринятый химический нуль, расположить полуреакции по принципу возрастания $\Delta G'$ и E' (по абсолютной величине), то получим картину, показанную на схеме 4 (энергетические уровни изображены волнистыми линиями, чтобы подчеркнуть неопределенность в их оценке). Сопряжение двух полуреакций для выполнения условия $\Delta G < 0$ должно проводиться по схеме \sum . Рассмотрим сопряжение реакций (4) и (5). Когда металлический натрий отдаст электрон иону серебра, последний восстановится до металлического серебра, при этом выделится энергия $\sim -543 \text{ кДж/моль}$. [Na] окисляется до катиона натрия с затратой энергии $\sim +205 \text{ кДж/моль}$.

Общий баланс окислительно-восстановительной реакции



составит $\Delta G \approx -338$ кДж/моль, и реакция окажется возможной.

На этом можно было бы закончить разговор о создании таблиц восстановительных потенциалов и рекомендовать их к использованию. Однако остается нерешенным вопрос, связанный с неопределенностью обсуждаемых величин. Вместо того, чтобы идти по пути уточнения энергии гидратации отдельных ионов, что является бесперспективным, в электрохимии был предложен другой выход из создавшейся ситуации. Было

предложено считать, что изменение свободной энергии полуреакции $\text{H}^+_{\text{aq}} + \bar{e} \longrightarrow 1/2(\text{H}_2)$ в стандартных условиях* равно нулю, т.е. $E^0_{\text{H}} = 0$. Это привело к тому, что исчезла неопределенность в положении уровней, т.е. в значениях потенциалов и ΔG_i . Введение нового нулевого уровня изменило цифровые значения потенциалов и смысл ΔG . Однако относительное расположение энергетических и потенциальных уровней осталось тем же, так как разность между ними не зависит от уровня отсчета. При этом появилась еще одна проблема: как обозначить уровни, которые оказались над и под вновь введенным водородным нулем. Нет объективных причин, чтобы отдать предпочтение тому или другому знаку потенциальных уровней. Согласно рекомендации ИЮПАК [23], потенциалы уровней восстановительных полуреакций, лежащие выше ус-

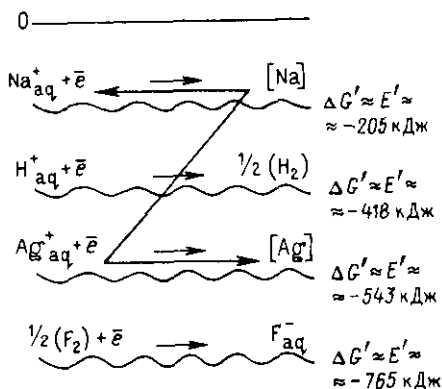


Схема 4

* Напомним еще раз, что под стандартными условиями понимаются следующие: $T = 298,15$ К, $p = 1013$ ГПа, $p_{\text{H}} = 0$, концентрации и парциальные давления всех компонентов равны 1.

ловного водородного нуля, считаются отрицательными, ниже - положительными. Так, например, для полуреакции $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \bar{e} \rightarrow [\text{Na}]$ $E^0 < 0$, а для $\text{Ag}^+_{\text{aq}} + \bar{e} \rightarrow [\text{Ag}]$ $E^0 > 0$. Вместо E'_{aq} будем писать E^0 , что означает отнесение потенциала к стандартным условиям, с одной стороны, и к условному водородному потенциалу - с другой. Отсутствие нулика над обозначением потенциала показывает, что он относится не к стандартным условиям по температуре, давлению, pH или концентрации компонентов. Стандартный потенциал и нестандартный связаны уравнением Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi \sigma_{\text{в}}}{\Pi \sigma_{\text{ок}}},$$

где R - газовая постоянная (8,31 Дж); T - абсолютная температура; n - число моль-электронов, принимающих участие в полуреакции восстановления; F - число Фарадея; $\Pi \sigma_{\text{в(ок)}}$ - произведение активностей всех восстановленных (окисленных) компонентов. Подставив в уравнение цифровые значения R , T , F и переведя натуральный логарифм в десятичный, получим

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\Pi \sigma_{\text{в}}}{\Pi \sigma_{\text{ок}}}.$$

Вместо активности в разбавленных растворах используется концентрация компонентов. Уравнение Нернста строго термодинамическое, но применять его не всегда просто, так как в зависимости от концентрации, температуры и давления активность частиц меняется весьма сложным путем. Это важное обстоятельство, которое необходимо помнить при переходе к нестандартным условиям.

Принимая введенную условность о знаках потенциалов и сохраняя общепринятые знаки для изменения свободной энергии Гиббса, приходим к следующему соотношению:

$$\Delta E = -\Delta G/n,$$

где ΔE - разность потенциалов двух полуреакций в окислительно-восстановительном процессе. Если учесть, что ΔG рассчитывается в килоджоулях, а потенциал измеряется в вольтах, то в это выражение надо ввести число Фарадея:

$$\Delta E = -\Delta G/nF.$$

Так как 1 Дж = 1 кулон-вольт, то размерность E = кулон-вольт/кулон = вольт.

ΔE называют еще электродвижущей силой гальванического элемента, обозначая ее как ЭДС. Эта величина может быть определена экспериментально как разность потенциалов двух электродов, на которых происходит окислительно-восстановительная реакция:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_2^0 - E_1^0.$$

Если $E_1^0 = E_H^0 = 0$, то все потенциалы можно измерять относительно водородного электрода. Именно таким образом и получены многие потенциалы восстановительных полуреакций, приведенные в таблицах. Важную роль в использовании водородного электрода как нуля отсчета сыграла хорошая воспроизводимость результатов, а при переходе к стеклянным электродам с водородной функцией экспериментальное определение потенциалов стало легко осуществимым [31]. В принципе, за нуль можно принять потенциал любой полуреакции восстановления (окисления) и относительно его получить всю шкалу потенциалов.

Таблица восстановительных потенциалов, данная в Приложении I, относится к стандартным условиям (при переходе к нестандартным условиям, например при рН 14 потенциал обозначается E^*). Самые сильные восстановители находятся в верхней правой части полуреакций с самыми большими по абсолютной величине отрицательными потенциалами. При движении вниз и переходе в область положительных потенциалов восстановительная активность компонентов падает. Самые сильные окислители находятся в левой части полуреакций с самыми большими положительными потенциалами. При уменьшении потенциала и последующей перемене знака окислительная активность веществ падает.

6. Пределы существования веществ в водном растворе

Рассуждения, проведенные в предыдущем разделе, позволяют сформулировать первое общее правило запрета относительно существования некоторых веществ в водном растворе при стандартных условиях: если полуреакция имеет отрицательное значение восстановительного потенциала, то ве-

* Иногда восстановительные потенциалы E_i или E_i^0 обозначают символом $E_{\text{окисл./восст.}}$, например $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$.

щество в восстановленной форме при стандартных условиях в водном растворе существовать не может. Оно будет разлагать воду с выделением водорода, а само переходить в окисленное состояние. Окисленная форма вещества такой полуреакции в водном растворе устойчива.

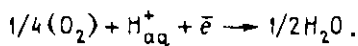
Вот несколько примеров веществ, которые при стандартных условиях ($pH\ 0$) не могут существовать в водном растворе:

$E^0, \text{ В}$	$E^0, \text{ В}$
[Li] - 3,045	[Al] - 1,66
[K] - 2,985	[Zn] - 0,763
[Rb] - 2,925	H_2Te - 0,72
[Ba] - 2,90	AsH_3 - 0,60
[Ca] - 2,87	[Fe] - 0,44
[Mg] - 2,37	Cr_{aq}^{2+} - 0,41
H_{aq}^- - 2,25	[Co] - 0,277

Реакция $H_{aq}^+ + e^- \rightarrow 1/2(H_2)$ называется полуреакцией восстановительного разложения воды (H_{aq}^+ является составной частью воды). Все указанные вещества будут восстанавливать ион H_{aq}^+ до молекулярного водорода и переходить в соответствующую окисленную форму, так как они не могут сосуществовать с водой в водном растворе при $pH\ 0$.

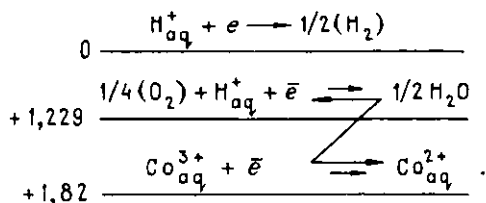
Можно было бы думать, что для полуреакций с положительным восстановительным потенциалом ($E^0 > 0$) устойчивыми будут и окисленная, и восстановленная форма. Однако и в этом случае мы встречаемся с некоторыми ограничениями.

Известна реакция $2H_2O \rightarrow (O_2) + 4H_{aq}^+ + 4e^-$, которая, согласно принятой договоренности, должна быть записана так:

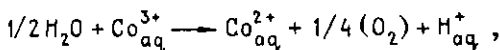


Эта реакция называется полуреакцией окислительного разложения воды. Ее стандартный восстановительный потенциал $E^0 = +1,229 \text{ В}$.

Выберем какую-нибудь восстановительную полуреакцию с более высоким положительным потенциалом, например $Co_{aq}^{3+} + e^- \rightarrow Co_{aq}^{2+}$ ($E^0 = +1,82 \text{ В}$), и схематически представим эти уровни:



Согласно правилу сопряжения полуреакций, оказывается возможной следующая окислительно-восстановительная реакция:



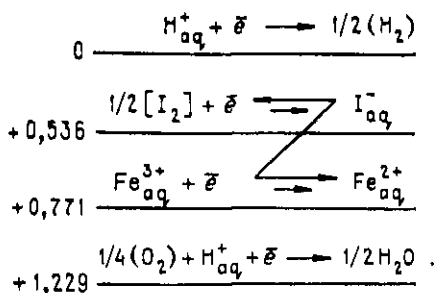
т.е. ион $\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ будет окислять воду с выделением молекулярного кислорода, а сам восстанавливаться до $\text{Co}_{\text{aq}}^{2+}$. Теперь можно сформулировать второе общее правило запрета относительно возможности существования некоторых веществ в водном растворе: для всех полуреакций с восстановительным потенциалом более положительным, чем +1,229 В, вещества в окисленной форме при стандартных условиях в водных растворах существовать не могут. Они будут разлагать воду с выделением кислорода и переходить в восстановленное состояние. Восстановленная форма этих веществ устойчива в водных растворах при pH 0.

Приведем несколько примеров веществ, которые не могут сосуществовать с водой при стандартных условиях:

	$E^0, \text{В}$		$E^0, \text{В}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+ 1,33	$\text{HClO}_{3\text{aq}}$	+ 1,64
H_2O_2	+ 1,37	$\text{Au}_{\text{aq}}^{+}$	+ 1,68
$\text{Au}_{\text{aq}}^{3+}$	+ 1,50	$\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$	+ 1,82
MnO_4^{-}	+ 1,51	FeO_4^{2-}	+ 1,90
$\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}$	+ 1,53	$\text{Ag}_{\text{aq}}^{2+}$	+ 1,98
$\text{Ce}_{\text{aq}}^{4+}$	+ 1,61	F_2	+ 2,65

Эти два правила запрета схематически представлены на рис.9. Вещества, находящиеся по своим потенциалам в заштрихованных областях, при стандартных условиях не могут сосуществовать с водой. Отсюда следует, что в области потенциалов между $E^0 = 0$ и $E^0 = +1,229 \text{ В}$ вещества могут существовать в окисленном и восстановленном состояниях. Действительно, в этой области аб-

солютных запретов нет. Однако есть частные запреты, сущность которых заключается в "несовместимости" некоторых пар ионов или вообще некоторых веществ в растворе. В таких случаях может происходить окислительно-восстановительная реакция по принципу сопряжения полуреакций. Можно привести следующие примеры:



Из схемы видно, что ионы Fe^{3+}_{aq} в водном растворе в присутствии ионов I^-_{aq} не могут существовать, так как пойдет окислительно-восстановительная реакция

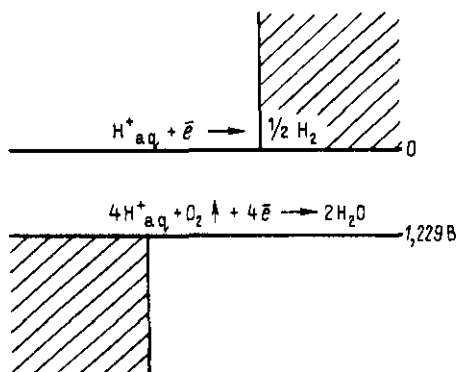
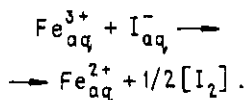


Рис.9. Схема, иллюстрирующая пределы существования веществ в водных растворах.

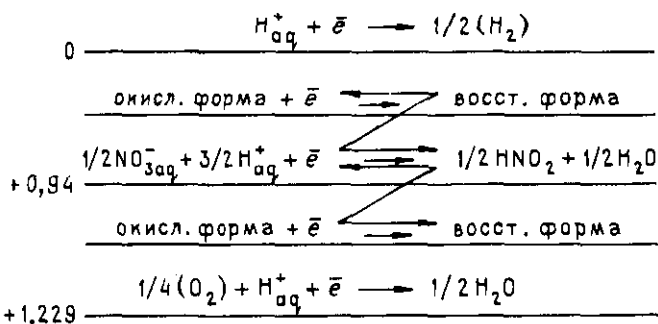
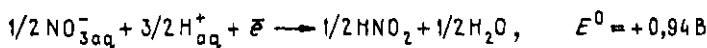
существования некоторых веществ с ионом I^-_{aq} . Для всех полуреакций с восстановительным потенциалом, большим $+0,536$ В, вещества в окисленной форме не могут сосуществовать с ионом I^-_{aq} .

в растворе. Они будут окислять его до элементарного иода, а сами при этом восстанавливаться. Например, вещества, приведенные ниже, не могут сосуществовать с ионом I^-_{aq} в водных растворах при стандартных условиях:

$E^0, В$	$E^0, В$
$MnO^-_{4aq} + 0,564$	$Pu^{4+} + 0,970$
$S_2O^{2-}_{8aq} + 0,579$	$Pd^{2+}_{aq} + 0,987$
$UO^{2+}_{2aq} + 0,620$	$Br_2 + 1,066$
$NO^-_{3aq} + 0,694$	$SO^{2-}_{4aq} + 1,15$
$Hg^{2+}_{aq} + 0,789$	

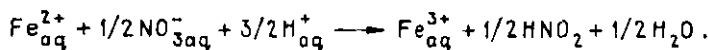
Сюда же относятся вещества в окисленной форме, восстановительный потенциал полуреакций которых больше +1,229 В.

Рассмотрим полуреакцию пары ионов NO^-_3 и NO^-_2 *:



Оба иона стабильны в водных растворах. Однако интересен пример двух частных запретов относительно восстановителя нитрит-иона и окислителя нитрат-иона. Из приведенной схемы видно, что во всех системах с потенциалом, меньшим +0,94 В, вещества в восстановленной форме не могут сосуществовать с нитрат-ионом. В системах же с потенциалом, большим +0,94 В, вещества в окисленной форме не могут сосуществовать с нитрит-ионом. Например, $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771 В$, поэтому в присутствии нитрат-иона пойдет окислительно-восстановительная реакция

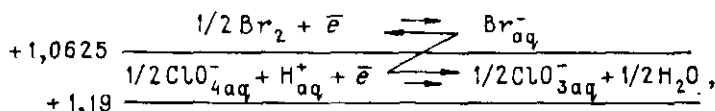
* При стандартных условиях NO^-_{2aq} существует в виде HNO_2 .



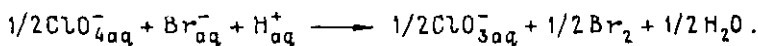
$E^0_{\text{Pd}^{2+}/[\text{Pd}]} = +0,987$ В. В присутствии нитрит-иона будет происходить восстановление $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ до металлического палладия:



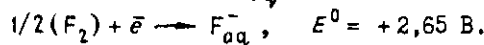
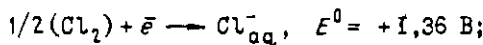
Восстановительный потенциал полуреакции $1/2 \text{Br}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Br}_{\text{aq}}^-$ равен $+1,066$ В, поэтому вещества в окисленной форме, потенциал полуреакций которых больше $+1,066$ В, не могут в стандартных условиях сосуществовать с ионом Br_{aq}^- . Таким является ион $\text{ClO}_{4\text{aq}}^-$:



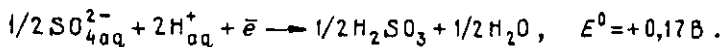
т.е. идет следующая реакция:



Этот пример показывает, что ион Br_{aq}^- менее сильный восстановитель, чем I_{aq}^- . Что касается иона $\text{ClO}_{4\text{aq}}^-$, а тем более F_{aq}^- , то они практически не запрещают присутствие в растворе каких-либо окислителей, так как восстановительные потенциалы их полуреакций имеют весьма высокие значения:

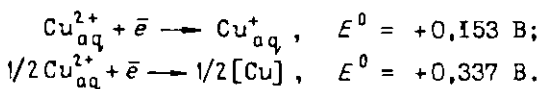


Интересна полуреакция

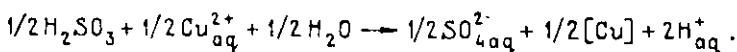


Значение E^0 этой полуреакции показывает, что сульфитный ион, вернее сернистая кислота, является сильным восстановителем, и она будет восстанавливать все окисленные формы веществ в системах с восстановительным потенциалом, большим $+0,17$ В. Например, ионы $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ не могут сосуществовать с ионом

SO_{3aq}^{2-} в водном растворе. Так, для иона Cu_{aq}^{2+} в таблице можно найти две полуреакции:

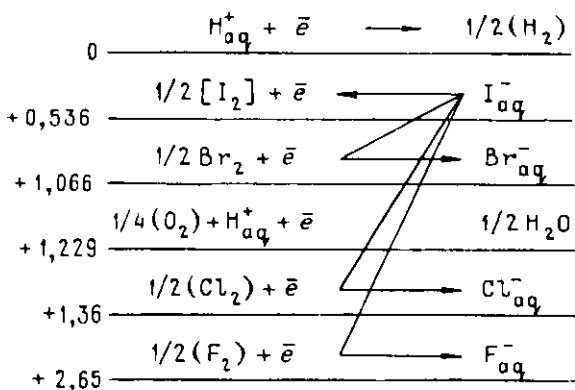


Следовательно, в присутствии H_2SO_3 возможно восстановление Cu_{aq}^{2+} только до металлической меди:



Что же касается окислительной активности сульфат-иона, то она весьма мала, так как очень мал ассортимент веществ в восстановленной форме, потенциал полуреакций которых меньше чем 0,17 В (если не считать веществ, с $E^0 < 0$, которые восстанавливают ион SO_{4aq}^{2-}).

Число примеров, иллюстрирующих невозможность сочетания различных веществ в растворах, можно было бы продолжить. Остановимся только на одном, нашедшем применение в качественном анализе и в промышленности при получении брома и иода. Это реакции вытеснения одних галогенов другими в водных растворах. Обратимся к схеме:



Анализ расположения уровней показывает, что молекулярный фтор разлагает воду с выделением кислорода, хлор вытесняет бром и иод из растворов, содержащих ионы Br_{aq}^{-} и I_{aq}^{-} , а бром вытесняет иод из растворов иодидов.

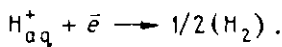
В природе существует мало веществ, которые могут существовать в растворе в двух окисленных формах одновременно. Одним из таких веществ является железо: в водном растворе в равновесии могут находиться ионы $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, поэтому неудивительно, что именно эти ионы играют столь большую роль в процессах окисления – восстановления в живых организмах.

В заключение отметим следующее. Несмотря на существующие правила запрета, ограничивающие количество веществ, имеющих право на существование в водных растворах, число их, особенно благодаря процессам комплексообразования, все равно очень велико, что делает химию в растворах значительно богаче и разнообразнее, чем в других состояниях.

7. Восстановительные потенциалы в нестандартных условиях

Ранее мы говорили об уравнении Нернста (с.70) и его основной роли. Сейчас рассмотрим некоторые случаи его применения. Из всех величин, входящих в уравнение, будем менять только активность ионов водорода (pH), чтобы выяснить влияние кислотности среды на величину восстановительного потенциала. E будет меняться в том случае, если ионы водорода участвуют в рассматриваемой полуреакции или если форма существования любого компонента полуреакции меняется при изменении pH раствора. При отсутствии этих условий восстановительный потенциал не зависит от pH среды. Можно показать, что в тех случаях, когда pH влияет на восстановительный потенциал, последний может изменяться самыми разными способами и по абсолютной величине и по знаку.

Прежде всего рассмотрим, как влияет изменение pH на потенциал полуреакции восстановительного разложения воды ($E_{\text{H}}^0 = 0$)



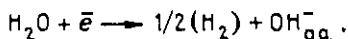
Согласно уравнению Нернста,

$$E = E^0 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{\alpha_{\text{H}_2}^{1/2}}{\alpha_{\text{H}_{\text{aq}}^+}} = -0,059 \lg \frac{\alpha_{\text{H}_2}^{1/2}}{\alpha_{\text{H}_{\text{aq}}^+}},$$

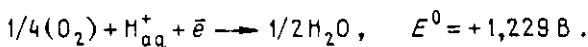
если $\alpha_{\text{H}_2} \approx 1$, то

$$E = -0,059 \text{ рН} .$$

Таким образом, восстановительный потенциал меняется линейно с изменением рН раствора, причем при увеличении рН восстановительный потенциал полуреакции становится все более отрицательным, а это значит, что энергетически процесс все менее выгоден, так как концентрация, а следовательно, и активность ионов водорода уменьшаются. Наоборот, в сильноокислой среде ($\text{рН} < 0$) $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ принимает положительные значения, и процесс становится все более энергетически выгодным. При рН 14 $E = -0,824 \text{ В}$, а полуреакция восстановительного разложения воды записывается так:



Теперь посмотрим, как влияет рН на величину потенциала полуреакции окислительного разложения воды



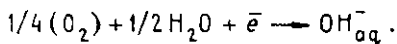
Согласно уравнению Нернста,

$$E = 1,229 - 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{a_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}} .$$

При стандартных условиях активности воды и кислорода равны единице, тогда

$$E = 1,229 + 0,059 \lg a_{\text{H}_{\text{aq}}^+} = 1,229 - 0,059 \text{ рН} ,$$

т.е. при увеличении рН восстановительный потенциал будет уменьшаться, а при рН 14 он станет равным $+0,403 \text{ В}$. Полуреакция окислительного разложения воды запишется так:



На рис.10 это будет прямая линия, исходящая из точки, отвечающей рН 0 и $E = +1,229 \text{ В}$ (прямая E). Если объединить обе зависимости, то получатся две параллельные прямые, смещенные друг относительно друга по ординате на $1,229 \text{ В}$ (рис.10).

Возникает вопрос, остаются ли в силе сделанные ранее выводы о нулевом уровне и правилах запрета в нестандартных условиях? Нулевой уровень остается прежним, поскольку его положе-

ние точно зафиксировано единственным значением pH 0. Новые же значения потенциалов относятся к рассматриваемым реакциям в изменившихся условиях.

Более сложно дело обстоит с правилами запрета. Если бы потенциалы остальных полуреакций восстановления не зависели от pH, то надо было бы только сместить пределы соответственно но-

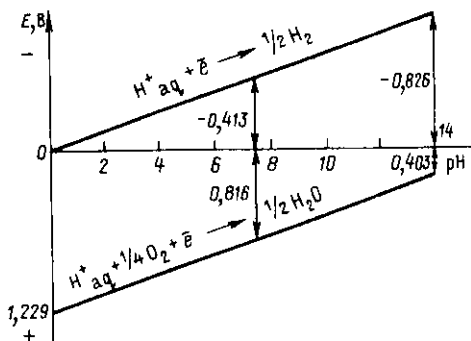


Рис.10. Схема, иллюстрирующая изменение потенциалов полуреакций восстановительного и окислительно-го разложения воды от pH раствора.

вительных потенциалов полуреакций каждый раз надо подходить индивидуально. Есть полуреакции, потенциалы которых не зависят от pH, в других же полуреакциях они меняются с разными амплитудами и даже знаками. Поэтому общие правила запрета, как это было сделано в стандартных условиях, здесь сформулировать гораздо сложнее. Рассмотрим ряд примеров.

Восстановительными потенциалами, не зависящими от pH, являются потенциалы щелочных металлов. Например, потенциал полуреакции $\text{Na}^+_{\text{aq}} + e^- \rightarrow [\text{Na}]$ равен $-2,714$ В при любом значении pH раствора, поэтому металлический натрий не может сосуществовать с водой ни при каких условиях. Правда, несколько меняется расстояние между этим уровнем и уровнем восстановительного разложения воды. Из-за их сближения ΔG окислительно-восстановительной реакции будет уменьшаться по абсолютной величине, и реакция окисления $[\text{Na}]$ в щелочном растворе будет проходить менее энергич-

ным значениям потенциалов полуреакций разложения воды. Тогда одни вещества, которые не могли существовать в воде при стандартных условиях в восстановленной форме, оказались бы стабильными из-за перестановки уровней; другие, которые были стабильными в водном растворе в своей окисленной форме, стали бы разлагать воду с выделением кислорода. На самом деле к вопросу об изменении восстано-

но. Этот вывод очень важен, когда дело касается "уничтожения" остатков металлического натрия: чтобы реакция протекала спокойно, металлический натрий надо окислять в сильнощелочных растворах.

Потенциал полуреакции $1/2(F_2) + \bar{e} \rightarrow F_{aq}^-$ ($E^0 = +2,65$ В) также не зависит от pH, поэтому и в щелочном растворе молекулярный фтор будет разлагать воду с выделением кислорода. Но из-за увеличения расстояния этих уровней $\Delta G'$ будет возрастать по абсолютной величине, и реакция пойдет еще более интенсивно.

В табл.5 приведены некоторые случаи изменения потенциала полуреакции восстановления.

Т а б л и ц а 5

Полуреакция восстановления	pH	$E^0(E)$, В
$1/3 La_{aq}^{3+} + \bar{e} \rightarrow 1/3 [La]$	0	- 2,52
$1/3 La(OH)_3 + \bar{e} \rightarrow 1/3 [La] + OH_{aq}^-$	14	(- 2,90)
$1/4 Th_{aq}^{4+} + \bar{e} \rightarrow 1/4 [Th]$	0	- 1,90
$1/4 Th(OH)_4 + \bar{e} \rightarrow 1/4 [Th] + OH_{aq}^-$	14	(- 2,48)
$1/3 Al_{aq}^{3+} + \bar{e} \rightarrow 1/3 [Al]$	0	- 1,66
$1/3 Al(OH)_3 + \bar{e} \rightarrow 1/3 [Al] + OH_{aq}^-$	14	(- 2,35)
$1/2 Mn_{aq}^{2+} + \bar{e} \rightarrow 1/2 [Mn]$	0	- 1,18
$1/2 Mn(OH)_2 + \bar{e} \rightarrow 1/2 [Mn] + OH_{aq}^-$	14	(- 1,50)

Из таблицы следует, что при переходе к pH 14 потенциалы приведенных полуреакций восстановления становятся более отрицательными. Такой сдвиг потенциалов связан с изменением состояния окисленной формы при изменении pH: вместо гидратированных ионов появляются малорастворимые гидроксиды.

Представим схематически уровни восстановленной и окисленной форм вещества относительно его нулевой степени окисления (в шкале общепринятого химического нуля) (схема 5). $\Delta G'_B$ есть изменение свободной энергии условной полуреакции вос-

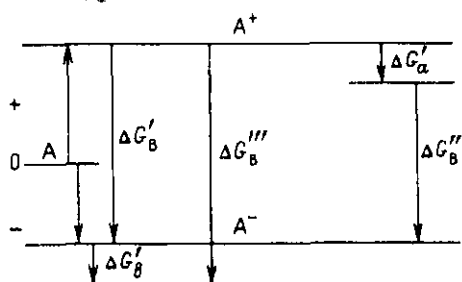


Схема 5

становления $1/2 A^+ + \bar{e} \rightarrow 1/2 A^-$ при стандартных условиях. Если с окисленной формой происходит какой-либо самопроизвольный процесс, например процесс образования гидроксида, это сопровождается дополнительным выделением энергии $\Delta G'_a$ ($\Delta G'_a < 0$). Как видно из схемы, в новых условиях отрицательное значение $\Delta G'_b$ будет меньше по абсолютной величине (на величину $\Delta G'_a$), а это означает, что потенциальный уровень данной полуреакции в шкале потенциалов поднимается вверх, т.е. потенциал станет более отрицательным, или менее положительным.

Если выбрать полуреакцию, в которой при изменении pH меняется только восстановленная форма, то, следуя той же логике рассуждений, мы должны ожидать обратного явления, т.е. $\Delta G'_b$ станет более отрицательным (на величину $\Delta G'_a$). В новых условиях потенциальный уровень рассматриваемой полуреакции в шкале потенциалов опустится вниз, т.е. потенциал станет более положительным, или менее отрицательным.

Примером может служить полуреакция восстановления серы в кислой и щелочной средах. При pH 14 $1/2 S + \bar{e} \rightarrow 1/2 S^{2-}_{aq}$, $E = -0,48$ В; при pH 0 $1/2 S + H^+_{aq} + e \rightarrow 1/2 H_2S$, $E = +0,141$ В.

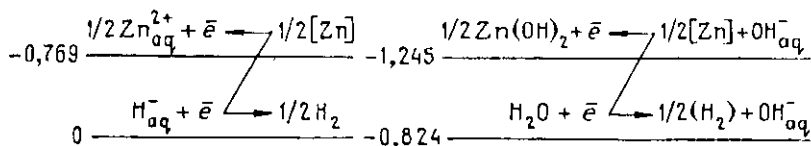
К сожалению, как правило, если при изменении pH меняется восстановленная форма компонентов полуреакции, то меняется и окисленная. Эти два процесса по-разному будут влиять на изменение восстановительного потенциала. Самопроизвольный процесс с компонентами в окисленной форме будет приводить к смещению E вверх по таблице потенциалов, а в восстановленной форме — вниз. Результирующий сдвиг потенциала будет определяться соотношением интенсивностей этих двух противоположно действующих процессов. (К этому вопросу мы вернемся при обсуждении влияния комплексообразования на восстановительный потенциал.)

Приведем несколько примеров, когда при изменении pH меняется и окисленная, и восстановленная форма (табл.6).

Первое правило запрета в новых условиях среды (pH 14) можно теперь сформулировать следующим образом: если потенциал полуреакции восстановления стал более отрицательным, чем $-0,826$ В, то вещество в восстановленной форме в водном растворе существовать не может. Оно будет разлагать воду с выделением водорода, а само окисляться. Напри-

Полуреакция восстановления	pH	$E^0(E)$, В
$\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$	0	+ 0,771
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}_{\text{aq}}^-$	14	(- 0,56)
$\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}$	0	+ 1,51
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \bar{e} \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}_{\text{aq}}^-$	14	(+ 0,10)
$\text{Co}_{\text{aq}}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Co}_{\text{aq}}^{2+}$	0	+ 1,84
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} \longrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}_{\text{aq}}^-$	14	(+ 0,17)

мер, согласно приведенным схемам ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/[\text{Zn}]} = -0,769$ В, при pH 14 $E = -1,245$ В),

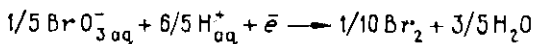


металлический цинк как в кислой, так и в щелочной среде вытесняет из воды водород, а сам при этом окисляется. Кадмий же, который в стандартных условиях разлагал воду с выделением водорода ($E^0_{\text{Cd}^{2+}/[\text{Cd}]} = -0,403$ В), в щелочной среде с водой не взаимодействует ($E = -0,809$ В при pH 14):

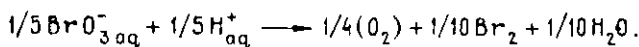


Второе правило запрета в нестандартных условиях формулируется так: если в результате изменения pH восстановительный потенциал полуреакции окажется более положительным, чем +0,403 В (потенциал окислительного разложения воды), то вещество в окисленной форме будет разлагать воду с выделением кислорода, а само при этом восстанавливаться.

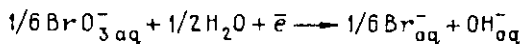
Например, ион BrO_3^- при стандартных условиях не существует в воде. Поскольку восстановительный потенциал полуреакции



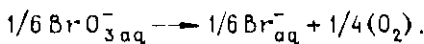
равен +1,52 В, происходит разложение воды по реакции



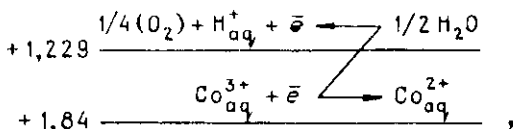
При pH 14 для иона BrO_3^- есть полуреакция



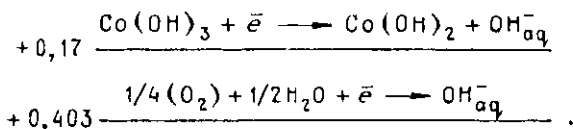
с потенциалом, равным +0,61 В. Поэтому и в щелочном растворе ион BrO_3^- разлагает воду с выделением кислорода, но при этом получается другая восстановленная форма его:



Иначе обстоит дело с ионом $\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ в кислом растворе и с $\text{Co}(\text{OH})_3$ в щелочном. Если в стандартном состоянии, согласно приведенной схеме, $\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ в воде существовать не может



то в щелочном растворе потенциал этой полуреакции меняется так сильно, что происходит перестановка уровней:



Таким образом, в щелочном растворе кобальт на третьей ступени окисления в виде малорастворимого $\text{Co}(\text{OH})_3$ оказывается стабильным, сосуществующим с водой без ее разложения.

8. Влияние комплексообразования на восстановительные потенциалы

При обсуждении явления гидратации мы уже говорили о том, что в растворах гидраты, как и сольваты, являются комплексными частицами. Частицы (молекулы или ионы), непосредственно связанные с ионом, называются лигандами, или аддендами. Если часть

лигандов – молекул растворителя – замещается другими частицами, например анионами, то в растворе появляются комплексы с гетеролигандами. В комплексообразовании, как правило, центральное место уделяется исследованию изменения термодинамических характеристик при образовании комплексов с лигандами, не являющимися молекулами растворителя. Основной вопрос, который будет нас интересоваться – это влияние комплексообразования на восстановительный потенциал. Мы уже встречались с вариантом гетеролигандного комплексообразования при изучении влияния pH среды на восстановительный потенциал, когда происходило образование малорастворимых и особенно труднодиссоциирующих гидроксидов. Особенность этих лигандов заключается в том, что они произошли из молекул воды (неизмененных или депротонизированных). Лиганды, являющиеся анионами какой-либо кислоты, называются ацидолигандами. Поскольку ацидолиганды имеют заряд, комплексы на их основе характеризуются определенной спецификой, отличающей их от комплексов с лигандами, представляющими собой нейтральные частицы. Ацидокомплексообразование особенно ярко проявляется в неорганической химии водных растворов, поэтому им мы уделим основное внимание.

Сначала в упрощенном виде нарисуем схему энергетических уровней восстановленной и окисленной форм компонентов какой-либо полуреакции (в химической шкале) (схема 6) с изменением

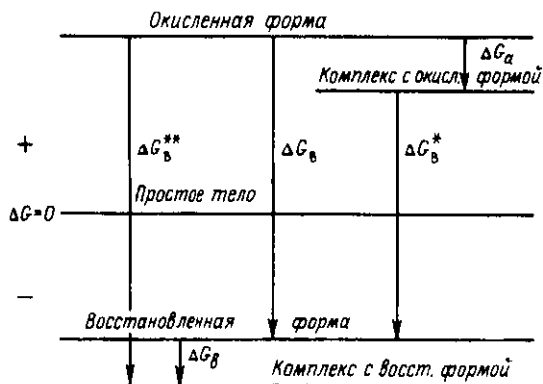


Схема 6

свободной энергии в полуреакции восстановления $\Delta G_{\text{в}}$. Представим себе, что с окисленной формой самопроизвольно произошла химическая реакция (например, комплексообразование), в результате чего уровень окислителя понизился на величину $\Delta G_{\text{о}}$, отвечающую отрицательному значению изменения свободной энергии самопроизвольно протекающего процесса. При этом $\Delta G_{\text{в}}$ уменьшился на величину $\Delta G_{\text{о}}$, и новое изменение свободной энергии полуреакции восстановления стало $\Delta G_{\text{в}}^{**} = \Delta G_{\text{в}} - \Delta G_{\text{о}}$, т.е. $\Delta G_{\text{в}}^{**}$ стало менее отрицательным.

Пусть теперь с восстановленной формой произошла реакция комплексообразования. Так как она самопроизвольна, изменение свободной энергии отрицательно, т.е. уровень восстановителя понизился на величину $\Delta G_{\text{с}}$. Тогда изменение свободной энергии полуреакции восстановления (при неизменности состояния окисленной формы) станет более отрицательным (на величину $\Delta G_{\text{с}}$):

$$\Delta G_{\text{в}}^{***} = \Delta G_{\text{в}} + \Delta G_{\text{с}}.$$

Итак, в результате комплексообразования восстановительный потенциал меняется следующим образом:

а) если реакция комплексообразования происходит с окисленной формой компонентов полуреакции, восстановительный потенциал становится более отрицательным, или менее положительным (в таблице потенциалов поднимается вверх);

б) если реакция комплексообразования происходит с восстановленной формой, восстановительный потенциал становится менее отрицательным, или более положительным (опускается вниз);

в) если же в реакции комплексообразования участвуют обе формы, то предсказать априори изменение потенциала невозможно.

В том случае, когда комплексообразование происходит только с восстановленной или окисленной формой компонентов полуреакции, по сдвигу потенциала можно оценить величину изменения свободной энергии, приводящей к этому сдвигу:

$$E - E^0 = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi \sigma_{\text{в}}}{\Pi \sigma_{\text{ок}}},$$

$$nF \Delta E = - \Delta G^0 = RT \ln K.$$

Здесь K - константа равновесия реакции, приведшей к сдвигу потенциала. Ее называют константой устойчивости комплекса. Для многих комплексов константа устойчивости была получена именно таким способом.

Обратимся к конкретному примеру комплексообразования иона $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$ с различными лигандами и его влияния на восстановительный потенциал полуреакции $1/2 \text{Hg}_{\text{aq}}^{2+} + e \rightarrow 1/2 [\text{Hg}]$ ($E^0 = +0,854 \text{ В}$). Из всех ацидוליгандов наименьшей склонностью к комплексообразованию обладает ион ClO_4^- . Поэтому можно считать, что в растворе, содержащем ионы $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$ и ClO_4^- , комплексов нет и потенциал $E^0 = +0,854 \text{ В}$ будем считать потенциалом сравнения.

Ион двухвалентной ртути является хорошим комплексообразователем с такими лигандами, как ионы галогенов и псевдогалогенов (CN^- , SCN^- и др.).

Известно, что ион-комплексообразователь может дать целый ряд комплексных частиц, разных по составу, в зависимости от соотношения концентраций $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$ и X_{aq}^- . Эксперимент показывает, что $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$ с галогенидными ионами в растворе образует следующие комплексы: HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- , HgX_4^{2-} .

В принципе, в растворе могут быть обнаружены все эти частицы, а также свободные гидратированные ионы $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$. Об этом свидетельствует диаграмма распределения комплексов для системы $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$ (рис. II). Из диаграммы видно, что при любых отношениях $\text{Me}^{n+}/\text{X}^-$ присутствуют все формы комплексов, хотя некоторые из них в минимальных концентрациях. Кроме того, при каждом отношении $\text{Me}^{n+}/\text{X}^-$ одна из форм комплексов является доминирующей. Для простоты рассуждений будем считать, что комплексы ртути получены в большом избытке лигандов, поэтому доминирующим является HgX_4^{2-} . Для потенциалов полуреакций, записанных как

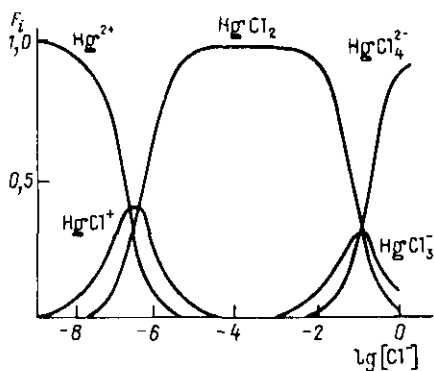
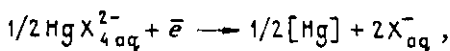
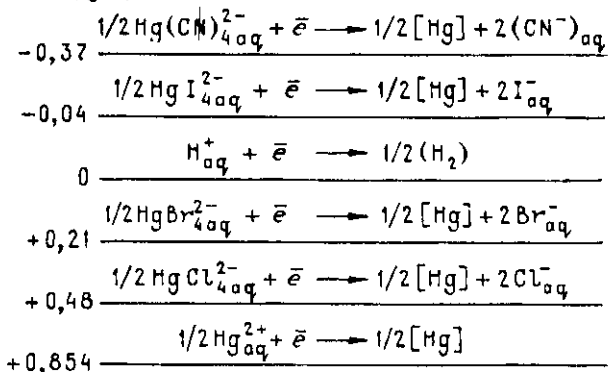


Рис. II. Диаграмма распределения комплексов для системы $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$.

Здесь $F_i = \delta_i / B$ (δ_i - концентрация Hg^{2+} , входящей в i -ый комплекс; B - общая концентрация Hg^{2+}).



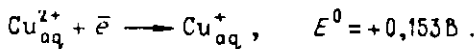
получены следующие значения:



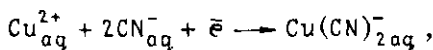
Поскольку процесс комплексообразования происходит только с окисленной формой, то все потенциалы полуреакций восстановления становятся менее положительными, чем потенциал полуреакции в перхлоратном растворе, где комплексообразование отсутствует. Самый большой сдвиг потенциала наблюдается в системе с ионом CN^- , что объясняется наибольшей устойчивостью комплекса $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$. Как видно из приведенной схемы, последовательность в изменении устойчивости комплексов можно представить в виде следующего ряда: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$ (Такую последовательность принято называть "нормальным" рядом устойчивости, в отличие от "обращенного", где она будет противоположной.)

Отметим еще одно важное обстоятельство. В стандартных условиях металлическая ртуть не разлагает воду с выделением водорода (E^0 лежит ниже водородного нуля). Однако в присутствии сильных лигандов-комплексообразователей, таких, как CN^- , I^- , металлическая ртуть в водном растворе существовать не может, она будет разлагать воду с выделением водорода.

Теперь рассмотрим случай, когда комплексообразование происходит только с восстановленной формой, например,

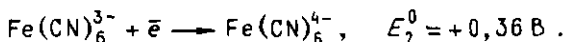
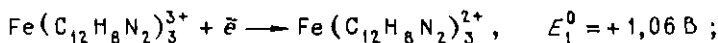
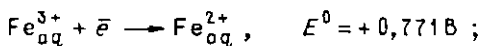


Ионы $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ не образуют комплексов с CN^- -ионом, в отличие от Cu_{aq}^+ , поэтому в присутствии цианидных ионов мы должны рассмотреть реакцию



потенциал которой равен +1,12 В. Как и следовало ожидать, в результате комплексообразования с восстановленной формой потенциал стал более положительным.

И, наконец, пример влияния комплексообразования окисленной и восстановленной форм на восстановительный потенциал. Ионы $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ образуют комплексы как с цианидным ионом, так и с фенантролином:



Этот пример показывает, что предсказать сдвиг потенциала в случае одновременного комплексообразования окисленной и восстановленной форм нельзя.

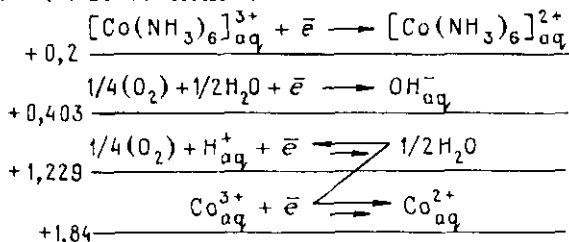
Комплексообразование играет большую роль в процессах стабилизации некоторых веществ, нестабильных в стандартных условиях. Рассмотрим один пример. Мы уже говорили о нестабильности $\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ в водных растворах, связанной со значением потенциала полуреакции $\text{Co}_{\text{aq}}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Co}_{\text{aq}}^{2+}$, равным +1,84 В. Однако, если в этот раствор ввести аммиак, то тем самым мы создадим условия для стабилизации Co^{3+} . Оказывается, что катионы кобальта на второй и третьей ступенях окисления образуют разные по устойчивости комплексы (гексааммиакаты) $K_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 7,75 \cdot 10^{-6}$, $K_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}} = 3,1 \cdot 10^{-33}$. Предположим, что эффективная концентрация аммиака равна 1, тогда из выражения $K_{\text{ус}} = \frac{[\text{Co}^{n+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{n+}]}$

легко подсчитать, что максимально допустимая концентрация не

связанных молекулами аммиака катионов кобальта будет равна величине $\lambda_{уст}$ для иона кобальта соответствующего заряда. При этих условиях восстановительный потенциал превращения трехзарядного катиона в двухзарядный составит

$$E = 1,82 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{Co^{2+}}}{C_{Co^{3+}}} = +0,2 \text{ В.}$$

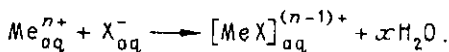
Из полуреакций восстановления



видно, что если соль трехзарядного катиона кобальта растворить в воде при стандартных условиях, то он будет разлагать воду с выделением кислорода; в присутствии же аммиака он окажется термодинамически устойчивым.

В заключение остановимся подробнее на "нормальном" и "обращенном" рядах устойчивости галогенидных комплексов. Этот вопрос очень важен не только для электрохимии, он позволяет раскрыть роль Периодического закона, в химических исследованиях, поэтому попытаемся внести в него некоторую ясность. В литературе даются объяснения по поводу существования двух рядов устойчивости галогенидных комплексов [24, 25]. Мы хотим предложить свою интерпретацию этого явления.

Известно, что устойчивость комплекса выражается через константу устойчивости, которая связана с изменением свободной энергии при образовании данного комплекса из "свободных" гидратированных ионов, находящихся в стандартном состоянии. Каждой ступени комплексообразования отвечает своя константа устойчивости. Для простоты будем рассматривать только первую ступень комплексообразования, идущего по реакции



Энергетическая характеристика этой реакции есть алгебраическая сумма всех энергетических изменений, сопровождающих переход из исходного состояния в конечное. Механизм такого перехода сложен, но может быть рассмотрен как совокупность нескольких этапов.

1. Для того чтобы лиганд X_{aq}^- образовал связь с ионом Me_{aq}^{n+} , необходимо затратить энергию на его дегидратацию, равную по величине и противоположную по знаку энергии гидратации. В шкале Мищенко энтальпии гидратации ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- составляют соответственно -472, -330, -301, -276 кДж/моль.

2. Из сферы центрального катиона надо убрать по крайней мере одну или несколько молекул воды, чтобы освободить место для лиганда. Для этого необходимо затратить энергию на частичную дегидратацию катиона. Поскольку катион всегда один и тот же для данного галогенидного ряда комплексов, то энергия его частичной дегидратации постоянна.

3. Взаимодействие частично дегидратированного катиона и дегидратированного аниона сопровождается выделением энергии за счет образования связи.

4. Гидратация образованного комплекса.

Сумма перечисленных энергетических изменений равна ΔG^0 образования первой ступени комплексообразования $[MeX]_{aq}^{(n-1)+}$, которой соответствует константа устойчивости K_1 . Особое внимание следует обратить на этапы 1 и 3. Рассмотрим сначала этап 3.

Из определения энергии связи газообразных (Me^{n+}) и (X^-) следует, что прочность связи меняется в таком порядке: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Эта последовательность должна сохраняться при переходе к жидкой фазе. Если бы значения энергии дегидратации анионов (этап 1) были одинаковы, то и устойчивость комплексов была бы симбатна прочности этой связи, но поскольку это не так, то в каждом конкретном случае надо смотреть, какой этап (1 или 3) является определяющим. Если доминирующим окажется энергия дегидратации, тогда энергетически более выгодным будет образование иодидного комплекса, а наименее выгодным – фторидного, и последовательность изменения устойчивости комплексов будет следующей: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Это нормальный ряд устойчивости.

Если же доминирующим фактором оказывается порядок изменения прочности связи, то реализуется последовательность $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, называемая обращенным рядом устойчивости. Причиной осуществления второго случая может быть стерический эффект. Например, около катиона маленького размера и большого заряда молекулы воды образуют плотную гидратную оболочку, поэтому при образовании связи катиона с большим по размеру анионом, например I^- , возникают стерические трудности, так как для этого потребуется дегидратация не одной, а большего числа молекул воды катиона. И тогда оказывается, что ион F^- легче устанавливает контакт с катионом. Примером катионов, образующих обращенные ряды галогенидных комплексов, являются Zn_{aq}^{2+} , Fe_{aq}^{3+} и др. Ионы Hg_{aq}^{2+} и Cd_{aq}^{2+} дают нормальный ряд устойчивости, что подтверждается опытными данными.

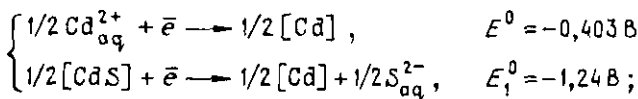
9. Влияние образования труднорастворимых соединений на восстановительные потенциалы

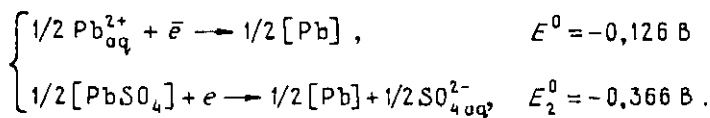
Образование осадка в растворе сопровождается изменением свободной энергии, отвечающим энергии образования труднорастворимого вещества из раствора. Поэтому с энергетической точки зрения образование малорастворимых осадков аналогично образованию комплексов в растворе с той лишь разницей, что вместо константы образования комплекса надо использовать произведение растворимости

$$\Delta G^0 = -RT \ln \Pi P.$$

Таким образом, все рассуждения о влиянии комплексообразования на восстановительный потенциал можно отнести к процессу образования осадка.

Если окисленная форма вещества образует труднорастворимое соединение, изменение свободной энергии полуреакции восстановления будет менее отрицательным на величину $RT \ln \Pi P$, а восстановительный потенциал — на такую же величину более отрицательным, или менее положительным. Вот несколько примеров:

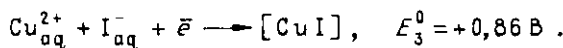
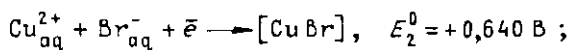
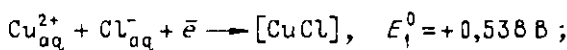
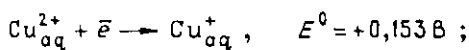




По значению сдвига потенциала можно рассчитать ПР труднорастворимой соли. В общем виде уравнение запишется так:

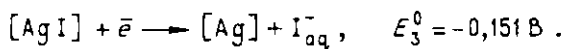
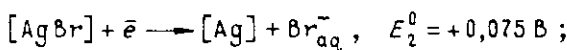
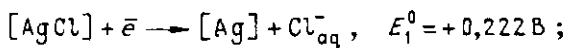
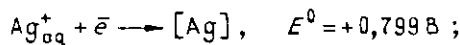
$$E_i^0 - E_j^0 = \frac{\Delta G}{2} = -\frac{RT}{2} \ln \text{ПР} = -\frac{RT}{2} \ln (a_{\text{Me}^{n+}}^m \cdot a_{\text{X}^{m-}}^n) .$$

Если восстановленная форма полуреакции образует труднорастворимое соединение, то восстановительный потенциал будет меняться в противоположном направлении - он будет более положительным, или менее отрицательным. Например,



Как и в предыдущем случае, по значению сдвига потенциала можно рассчитать ПР соответствующих солей.

Определенный интерес представляет случай образования галогенидов серебра:

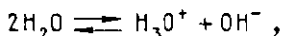


Из приведенных данных видно, что в присутствии ионов иода (одномолярный раствор KI) в стандартных условиях металлическое се-

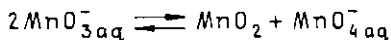
ребро должно разлагать воду с выделением водорода, поскольку потенциал такого процесса лежит выше водородного нуля. Однако в дальнейшем мы увидим, что реально этот процесс наблюдаться не будет из-за кинетических трудностей.

10. Диспропорционирование в растворах при окислительно-восстановительных реакциях

В начале II раздела мы упоминали о том, что реакции могут протекать на однотипных частицах. Чаще всего такие реакции идут при изменении внешних условий (температура, давление, облучение светом и т.д.). Однако существуют процессы, в которых реакция протекает на одном веществе без изменения внешних условий. Например, нам уже знакома реакция

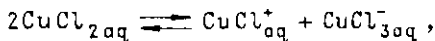
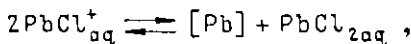


где одна молекула воды является донором, а другая — акцептором протонов. В реакции



один марганатный ион является донором, а другой — акцептором электронов, в результате чего марганец, имеющий степень окисления +5, превратился в новые формы со степенью окисления +4 и +7.

Можно привести и такие примеры:



где обменной частицей является ион Cl^- .

Все три типа реакций называются реакциями диспропорционирования, или расхождения. В первом случае была протон-донорно-акцепторная реакция, во втором — электрон-донорно-акцепторная, в третьем — частицу-донорно-акцепторная.

Явление диспропорционирования лежит в самой природе микрочастиц, недостаточно полно отраженной в их формуле. Под одной формулой мы подразумеваем среднестатистическую сумму частиц, различающихся по энергии и структуре, но имеющих один и тот же состав. Однако различий в структуре и энергии отдельных частиц

еще недостаточно для протекания реакции диспропорционирования, необходимо, чтобы при этом обязательно происходило уменьшение свободной энергии ($\Delta G < 0$).

На примере окислительно-восстановительных реакций рассмотрим некоторые случаи возможности и запрещенности реакций диспропорционирования.

Известно, что при катионизации атомов каждая следующая ступень окисления требует все большей затраты энергии: $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3 < \dots < \Delta G_n$ (схема 7). Можно представить себе и другой случай, когда последовательность перехода на все более высокие ступени окисления будет такой: $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3 > \dots > \Delta G_n$ (схема 8). По каким-то причинам для частицы А (не атом) при

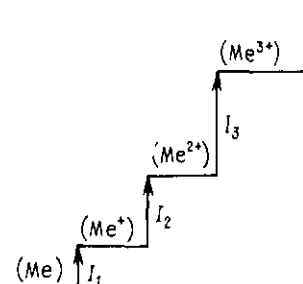


Схема 7

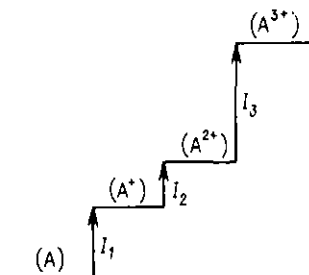
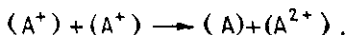


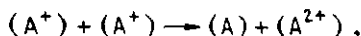
Схема 8

переходе $(A) \rightarrow (A^+)$ требуется большая затрата энергии, чем при переходе $(A^+) \rightarrow (A^{2+})$. Это приведет к следующим последствиям. Если на энергетическом уровне (A^+) встретились две такие частицы, то произойдет реакция



При превращении частицы (A^+) в (A) должна выделяться энергия, равная по величине ΔG_1 , а при ее превращении в (A^{2+}) необходимо затратить энергию, равную ΔG_2 . Из схемы 8 видно, что $(-\Delta G_1 + \Delta G_2) < 0$, т.е. $\Delta G < 0$. Следовательно, такой процесс разрешен энергетически, при этом выполняется и материальный баланс, так как электрон от одной частицы (A^+) переходит к другой. Переход же $2(A^{2+}) \rightarrow (A^+) + (A^{3+})$ запрещен энергетически, так как $(-\Delta G_2 + \Delta G_3) > 0$, т.е. $\Delta G > 0$.

Рассмотрим случаи перехода на разные ступени окисления, сопровождающиеся уменьшением энергии (схема 9). В первом случае (схема 9, а) частица, находящаяся на уровне (A^+), может претерпеть превращение



поскольку ΔG такого процесса отрицательно: $(-\Delta G_2 + \Delta G_1) < 0$. Все остальные переходы энергетически запрещены.

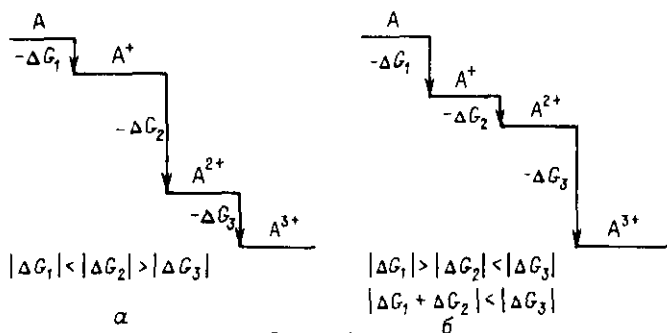
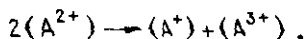
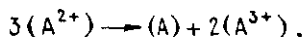


Схема 9

Во втором случае (схема 9, б) переход $2(A^+) \rightarrow (A) + (A^{2+})$ запрещен энергетически, но зато возможна реакция



так как $(-\Delta G_3 + \Delta G_2) < 0$. Кроме того, здесь возможен еще один переход:



поскольку $(\Delta G_1 + \Delta G_2 - \Delta G_3) < 0$. Это случай диспропорционирования через ступень окисления.

Таким образом, реакции диспропорционирования при электрон-донорно-акцепторных взаимодействиях будут происходить в том случае, когда при последовательном увеличении ступени окисления не выполняется последовательное возрастание либо положительных изменений свободных энергий, либо отрицательных, т.е. в случаях $\Delta G_{0 \rightarrow 1} < \Delta G_{1 \rightarrow 2} < \Delta G_{2 \rightarrow 3}$ или $|\Delta G_{0 \rightarrow 1}| > |\Delta G_{1 \rightarrow 2}| > |\Delta G_{2 \rightarrow 3}| > \dots$ диспропорционирование запрещено.

II. Причины инверсии уровней восстановительных потенциалов

Обратимся к полуреакциям восстановления (схема 10), для которых ΔG всегда меньше нуля. Когда переход к более высоким ступеням окисления сопровождается уменьшением отрицательных (или увеличением положительных) значений потенциалов (схема 10, а),

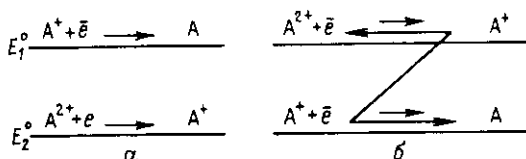
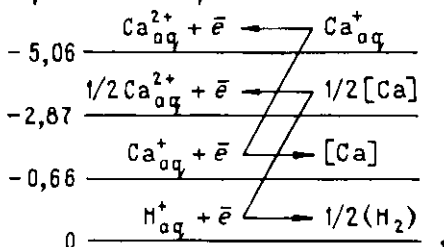
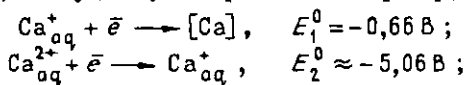


Схема 10

диспропорционирования не происходит. Если же такая последовательность нарушается, т.е. происходит инверсия потенциальных уровней, тогда в растворах создаются условия для протекания реакции диспропорционирования. Каковы же причины, приводящие к инверсии уровней? Попытаемся разобраться в этом вопросе на некоторых конкретных примерах.

В химии давно стоял вопрос о причине существования в водном растворе многих катионов на ступенях окисления +2 и +3, и отсутствия их на более низких. Существуют ионы Al_{aq}^{3+} , In_{aq}^{3+} , Ca_{aq}^{2+} но нет ионов Al_{aq}^{2+} и Al_{aq}^{+} , In_{aq}^{2+} и In_{aq}^{+} , Ca_{aq}^{+} .

Расчетным путем можно показать примерное местоположение уровней ионов, не существующих реально. Например,



т.е. для реакции $2\text{Ca}_{\text{aq}}^+ \rightarrow [\text{Ca}] + \text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}$ $\Delta E^0 = -0,66 + 5,06 = +4,40 \text{ В}$, $\Delta E^0 = -\Delta G^0/nF$, откуда $\Delta G^0 = -4,40 \cdot 96800 = -425,9 \text{ кДж}$. Следовательно, из-за реакции диспропорционирования Ca_{aq}^+ в водном растворе не существует.

Почему же происходит такая инверсия уровней? Уровень $\text{Ca}_{\text{aq}}^+ + e \rightarrow [\text{Ca}]$ лежит низко, поскольку энергия гидратации Ca^+ (окисленной формы) невелика (она должна увеличивать потенциал), а в восстановленной форме образуется металлический кальций с большой энергией кристаллической решетки (это приводит к значительному уменьшению потенциала). Что касается уровня $\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+} + e \rightarrow \text{Ca}_{\text{aq}}^+$, то энергия ионизации в значительной степени компенсируется большой энергией гидратации Ca^{2+} (окисленной формы

полуреакции), что приводит к повышению этого уровня. Схематически это можно представить в виде схемы II. В газовой фазе реакция диспропорционирования $2(\text{Ca}^+) \rightarrow (\text{Ca}) + (\text{Ca}^{2+})$ не идет, так как $|\Delta G_2| < |\Delta G_3|$. Из-за понижения потенциальных уровней (Ca^+) и (Ca^{2+}) на величину энергии гидратации (пунктирные линии) в растворе создаются предпосылки для реакции диспропорционирования $2\text{Ca}_{\text{aq}}^+ \rightarrow$

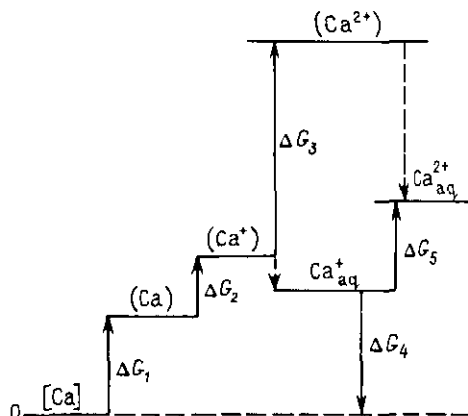
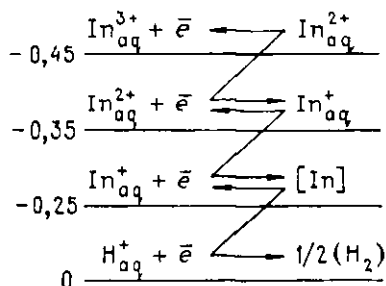


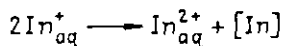
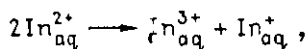
Схема 11

$\rightarrow \text{Ca}_{\text{aq}}^{2+} + [\text{Ca}]$, поскольку теперь $|\Delta G_4| > |\Delta G_5|$, т.е. $\Delta G < 0$. Такое объяснение справедливо для всех ионов на второй ступени окисления, не существующих на первой.

Рассмотрим на примере индия более сложный случай появления трехзарядных катионов в водном растворе и отсутствия катионов на более низких ступенях окисления:



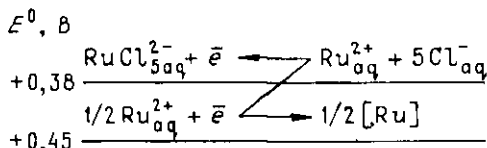
В результате двух реакций диспропорционирования



и реакции разложения воды с выделением водорода металлическим индием при стандартных условиях в водном растворе стабильным окажется только $\text{In}_{\text{aq}}^{3+}$. Что же в этом случае привело к инверсии уровней? Положение уровней $\text{In}_{\text{aq}}^{+} + \bar{e} \longrightarrow [\text{In}]$ и $\text{In}_{\text{aq}}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow \text{In}_{\text{aq}}^{+}$ объясняется так же, как в выше разобранном случае (роль энергии кристаллической решетки в первом процессе и энергии гидратации In^{2+} во втором). Еще большее повышение уровня $\text{In}_{\text{aq}}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{In}_{\text{aq}}^{2+}$ можно объяснить гидролизом акваионов $\text{In}_{\text{aq}}^{3+}$, т.е. дополнительной реакцией окисленной формы.

Как видно из последнего примера, причины инверсии уровней могут быть разными, и каждый случай требует конкретного анализа.

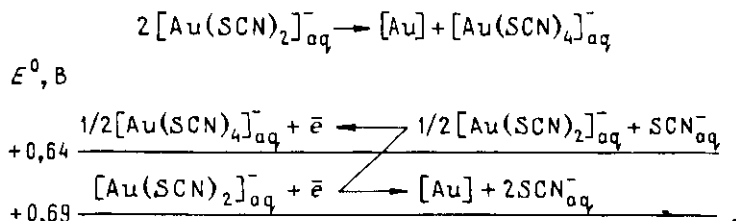
Рассмотрим инверсию уровней рутения в присутствии ионов хлора:



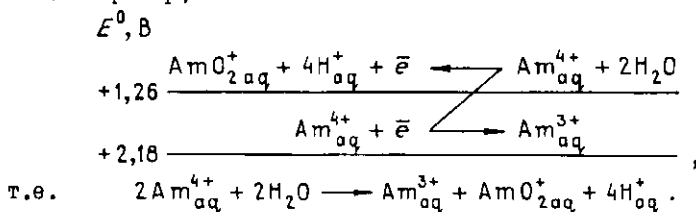
В присутствии ионов хлора $\text{Ru}_{\text{aq}}^{2+}$ в водном растворе подвергается диспропорционированию. Положение потенциала полуреакции восстановления $\text{RuCl}_{5\text{aq}}^{2-} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ru}_{\text{aq}}^{2+} + 5\text{Cl}_{\text{aq}}^{-}$ (рутения на третьей ступени окисления) связано с образованием комплекса $\text{RuCl}_{5\text{aq}}^{2-}$

(реакция окисленной формы), приводящим к сдвигу потенциала процесса $\text{Ru}_{\text{aq}}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Ru}_{\text{aq}}^{2+}$ вверх (уменьшение положительного значения E^0).

Аналогичная ситуация наблюдается в случае Au_{aq}^+ в присутствии иона SCN^- :

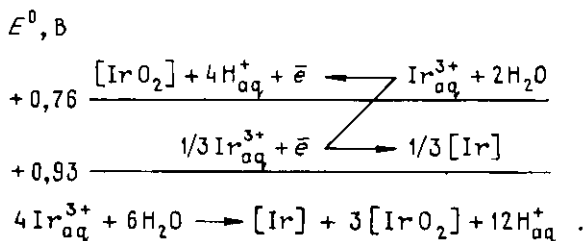


Иногда причина инверсии уровней связана с образованием гидроксокомплексов или других продуктов гидролитических процессов. Например,



В этом случае причиной повышения положения уровня $\text{Am}_{\text{aq}}^{5+} + \bar{e} \rightarrow \text{Am}_{\text{aq}}^{4+}$ является образование продукта гидролиза AmO_2^+ с окисленной формой.

На примере реакции диспропорционирования $\text{Ir}_{\text{aq}}^{3+}$ можно увидеть причину инверсии уровней при образовании малорастворимых соединений:

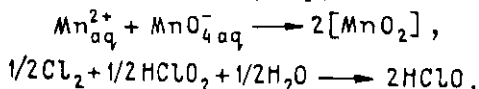


Таким образом, для понимания электрон-донорно-акцепторных процессов реакции диспропорционирования имеют огромное значение. Они помогают понять причину отсутствия некоторых ступеней окисления веществ в растворах, а также показывают определяющую роль комплексобразования, гидролиза, образования осадков и т.п. для понимания состояния веществ в растворе.

Затронув вопрос об отсутствии промежуточных ступеней окисления у некоторых металлов, правомочно задать и такой вопрос: почему некоторые металлы не имеют более высоких ступеней окисления, например K^{2+} , Na^{2+} и др.

Можно рассчитать, что потенциал процесса $K_{aq}^{2+} + e^- \rightarrow K_{aq}^+$ составляет приблизительно +12 В. Поэтому, если ион K_{aq}^{2+} появится в растворе, он моментально будет разлагать воду с выделением кислорода, восстанавливаясь до K_{aq}^+ . Из-за огромного различия в энергиях ионизации атома калия, связанного с тем, что переход $K^+ \rightarrow K^{2+}$ требует удаления не валентного, а основного электрона, инверсии потенциальных уровней не произойдет. Энергия кристаллической решетки и энергия гидратации K_{aq}^{2+} не смогут компенсировать такую большую разницу в величинах I_1 и I_2 . По той же причине в растворах нет катионов с зарядами +4 и больше, хотя такие ступени окисления веществ существуют. При высоких степенях окисления мы, как правило, имеем дело с продуктами гидролиза (например, UO_{2aq}^{2+} , AmO_{2aq}^+) или с комплексными частицами, как, например, $Au(SCN)_{4aq}$, $Co(CN)_{6aq}^{3-}$ и др.

Наряду с реакциями диспропорционирования существуют реакции конпропорционирования, при которых из двух частиц, одинаковых по основному элементу, но с различными степенями окисления, может образоваться новая частица со средней единой ступенью окисления этого элемента. Например,



12. Уровни восстановительных потенциалов галогенов и марганца

Среди многочисленных окислительно-восстановительных процессов в растворах весьма часто встречаются реакции с участием ионов галогенов и их кислородсодержащих производных, а также со-

единений марганца на разных ступенях окисления. Рассмотрим эти реакции более подробно, для чего представим восстановительные полуреакции для хлора и для марганца при стандартных условиях и при pH 14:

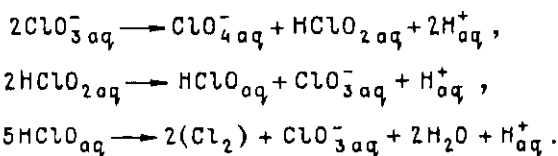
E^0 , В (рН 0)

	$H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/2 (H_2)$
0	-----
+1,19	$1/2 ClO_4^- + H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/2 ClO_3^- + 1/2 H_2O$
+1,21	$1/2 ClO_3^- + 3/2 H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/2 HClO_2 + 1/2 H_2O$
+1,23	$1/4 (O_2) + H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/2 H_2O$
+1,36	$1/2 (Cl_2) + e^- \longrightarrow Cl_{aq}^-$
+1,42	$1/4 ClO_3^- + 5/4 H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/4 HClO_{aq} + 1/2 H_2O$
+1,63	$HClO_{aq} + H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/2 (Cl_2) + H_2O$
+1,64	$1/2 HClO_2 + H_{aq}^+ + e^- \longrightarrow 1/2 HClO_{aq} + 1/2 H_2O$

E , В (рН 14)

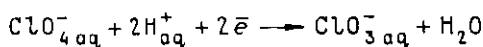
-0,82	$H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 (H_2) + OH_{aq}^-$
+0,33	$1/2 ClO_3^- + 1/2 H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 ClO_2^- + OH_{aq}^-$
+0,36	$1/2 ClO_4^- + 1/2 H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 ClO_3^- + OH_{aq}^-$
+0,403	$1/4 (O_2) + 1/2 H_2O + e^- \longrightarrow OH_{aq}^-$
+0,42	$ClO_{aq}^- + H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 (Cl_2) + 2OH_{aq}^-$
+0,50	$1/2 ClO_3^- + H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 ClO_{aq}^- + 2OH_{aq}^-$
+0,66	$1/2 ClO_2^- + 1/2 H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 ClO_{aq}^- + OH_{aq}^-$
+0,89	$1/2 ClO_{aq}^- + 1/2 H_2O + e^- \longrightarrow 1/2 Cl_{aq}^- + OH_{aq}^-$
+1,36	$1/2 (Cl_2) + e^- \longrightarrow Cl_{aq}^-$

Если обратиться к схеме при стандартных условиях, то можно сделать следующие выводы: ион ClO_3^- и молекулы HClO и HClO_2 не могут существовать в растворе из-за реакций диспропорционирования:



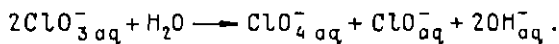
Поскольку восстановительный потенциал полуреакции $1/2(\text{Cl}_2) + e \rightarrow \text{Cl}^-$ лежит ниже потенциала полуреакции окислительного разложения воды, то и молекулярный хлор не может существовать в растворе, он должен разлагать воду с выделением кислорода. Таким образом, при стандартных условиях в растворе могут существовать только ионы Cl^- и ClO_4^- .

Аномально высокое положение уровня полуреакции

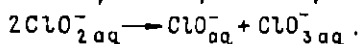
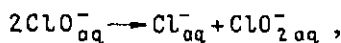


по сравнению с потенциальными уровнями, отвечающими более низким ступеням окисления, может быть объяснено значительным увеличением энтропии в присутствии иона ClO_4^- , которая вносит отрицательный по знаку вклад в изменение свободной энергии. А поскольку ClO_4^- — окисленная форма в полуреакции, то и наблюдается сдвиг потенциала вверх.

При переходе к щелочной среде прежде всего можно заметить, что все потенциальные уровни поднимаются вверх (кроме уровня $1/2(\text{Cl}_2) + e \rightarrow \text{Cl}^-$). Это означает, что окислительная способность кислородсодержащих соединений хлора уменьшается. Что касается вопроса о возможности существования различных ионов, то ситуация здесь аналогична предыдущей. Ион ClO_3^- не может существовать в растворе, так как, с одной стороны, он разлагает воду с выделением кислорода (его потенциал стал ниже, чем потенциал окисления OH^-), а с другой стороны, диспропорционирует по схеме



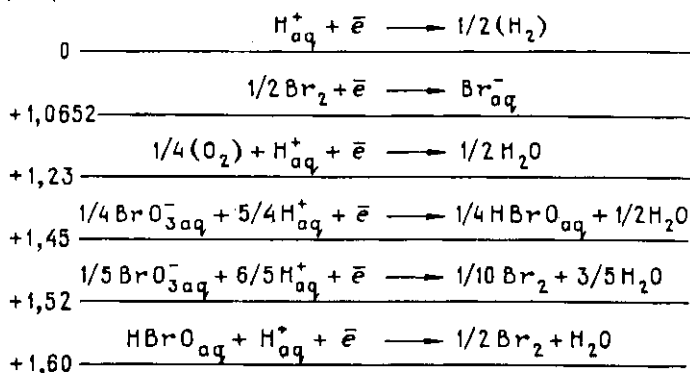
Ионы ClO_{aq}^- и $\text{ClO}_{2\text{aq}}^-$ также не могут существовать из-за реакции диспропорционирования



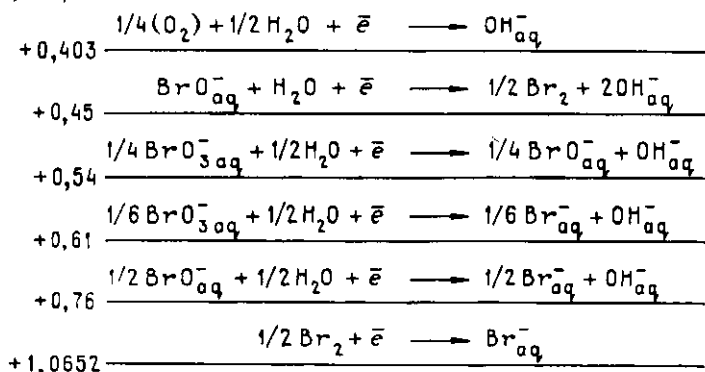
Cl_2 тоже не существует в растворе, он разлагает воду с выделением кислорода (причем увеличивается движущая сила такого процесса), и только Cl_{aq}^- и $\text{ClO}_{4\text{aq}}^-$ имеют право на существование.

Обратимся к потенциалам брома:

$E^0, \text{В (рН 0)}$



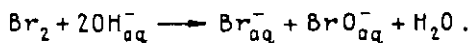
$E, \text{В (рН 14)}$



Несмотря на сходство хлоридной и бромидной систем бросается в глаза отсутствие некоторых кислородсодержащих ионов брома (на ступенях окисления +3 и +7). Бромная кислота не существует также в изолированном виде, это очень сильный окислитель в силу своей нестабильности. Для получения соединения брома на высшей ступени окисления необходимо участие его валентных $4s$ -электронов в связях с лигандами. Но поскольку в электронной структуре брома появляется кайносимметричный $3d$ -экран, то s -электронная пара оказывается очень жестко связанной с ядром и на ее возбуждение в экстравалентное $4d$ -состояние требуется очень большая энергия (больше, чем у атома хлора, где такого экрана нет). Энергия вновь образованных связей не может окупить затраты на такое возбуждение, что и приводит к нестабильности высших окисленных форм брома. Гораздо труднее понять отсутствие $HBrO_2$ и даже иона BrO_2^- в водном растворе.

Единственно термодинамически устойчивыми в растворе будут Br^- и Br_2 . Бромоватистая кислота в растворе существовать не может из-за реакции диспропорционирования или окисления воды с выделением кислорода. Бромоватая кислота также не существует, так как разлагает воду с выделением кислорода.

В щелочном растворе только ион Br^- термодинамически стабилен. Молекулярный бром в этих условиях подвергается диспропорционированию



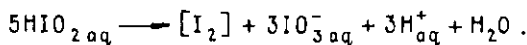
Переходим к потенциалам хода.

$E^0, B(pH 0)$

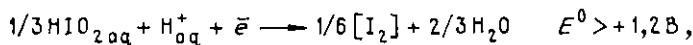
0	$H^+_{aq} + e^- \longrightarrow 1/2(H_2)$
+0,54	$1/2[I_2] + e^- \longrightarrow I^-_{aq}$
+1,14	$1/4 IO_3^-_{aq} + 5/4 H^+_{aq} + e^- \longrightarrow 1/4 HIO_{aq} + 1/2 H_2O$
+1,19	$1/5 IO_3^-_{aq} + 6/5 H^+_{aq} + e^- \longrightarrow 1/10 [I_2] + 3/5 H_2O$
+1,23	$1/4 (O_2) + H^+_{aq} + e^- \longrightarrow 1/2 H_2O$
+1,45	$IO_3^- + 1/2 H^+_{aq} + e^- \longrightarrow 1/2 [I_2] + H_2O$

+1,70	$\frac{1/2 \text{H}_5\text{IO}_{6\text{aq}} + \text{H}_{\text{aq}}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2 \text{HIO}_{3\text{aq}} + 3/2 \text{H}_2\text{O}}$
$E, \text{В (рН 14)}$	
-0,82	$\frac{\text{H}_2\text{O} + \bar{e} \longrightarrow 1/2 (\text{H}_2) + \text{OH}_{\text{aq}}^-}$
+0,14	$\frac{1/4 \text{IO}_3^-_{\text{aq}} + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \longrightarrow 1/4 \text{IO}_{\text{aq}}^- + \text{OH}_{\text{aq}}^-}$
+0,26	$\frac{1/6 \text{IO}_3^-_{\text{aq}} + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \longrightarrow 1/6 \text{I}_{\text{aq}}^- + \text{OH}_{\text{aq}}^-}$
+0,403	$\frac{1/4 (\text{O}_2) + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \longrightarrow \text{OH}_{\text{aq}}^-}$
+0,45	$\frac{\text{IO}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \longrightarrow 1/2 [\text{I}_2] + 2\text{OH}_{\text{aq}}^-}$
+0,49	$\frac{1/2 \text{IO}_{\text{aq}}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \longrightarrow 1/2 \text{I}_{\text{aq}}^- + \text{OH}_{\text{aq}}^-}$
+0,54	$\frac{1/2 [\text{I}_2] + \bar{e} \longrightarrow \text{I}_{\text{aq}}^-}$
+0,70	$\frac{1/2 \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \bar{e} \longrightarrow 1/2 \text{IO}_3^-_{\text{aq}} + 3/2 \text{OH}_{\text{aq}}^-}$

При стандартных условиях HIO в водном растворе существовать не может, так как окисляет воду. HIO_2 , как и HBrO_2 , в растворе нет, предполагается, что она диспропорционирует по схеме



Кроме того, есть предположение, что для процесса



т.е. что HIO_2 также должна окислять воду. Иона IO_4^- как такового в водном растворе нет, эта форма существует в виде орто-иодной кислоты H_5IO_6 , способной разлагать воду с выделением кислорода. Термодинамически стабильными оказываются I_{aq}^- , $[\text{I}_2]$ (его растворимость, правда, очень мала) и $\text{IO}_3^-_{\text{aq}}$.

В щелочной среде $\text{IO}_2^-_{\text{aq}}$ не существует, IO_{aq}^- подвергается диспропорционированию либо разлагает воду с выделением кислорода, $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ окисляет воду, $[\text{I}_2]$ диспропорционирует на I_{aq}^- и $\text{IO}_3^-_{\text{aq}}$. Термодинамически стабильны только ионы I_{aq}^- и $\text{IO}_3^-_{\text{aq}}$.

А теперь обратимся к потенциалам соединений марганца.

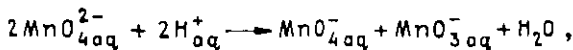
$E^0, B(pH\ 0)$

-1,19	$1/2 Mn_{aq}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow [Mn]$
0	$H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2 (H_2)$
+0,564	$MnO_{4aq}^- + \bar{e} \longrightarrow MnO_{4aq}^{2-}$
+0,95	$[MnO_2] + 4H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow Mn_{aq}^{3+} + 2H_2O$
+1,23	$1/4 (O_2) + H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2 H_2O$
+1,23	$1/2 [MnO_2] + 2H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2 Mn_{aq}^{2+} + H_2O$
+1,51	$1/5 MnO_{4aq}^- + 8/5 H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/5 Mn_{aq}^{2+} + 4/5 H_2O$
+1,51	$Mn_{aq}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Mn_{aq}^{2+}$
+1,69	$1/3 MnO_{4aq}^- + 4/3 H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/3 [MnO_2] + 2/3 H_2O$
+2,0	$MnO_{4aq}^{2-} + 2H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow MnO_{3aq}^- + H_2O$
+2,26	$1/2 MnO_{4aq}^{2-} + 2H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2 [MnO_2] + H_2O$
+2,50	$MnO_{3aq}^- + 2H_{aq}^+ + \bar{e} \longrightarrow [MnO_2] + H_2O$

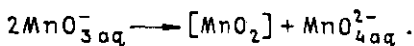
$E, B(pH\ 14)$

-1,55	$1/2 [Mn(OH)_2] + \bar{e} \longrightarrow [Mn] + OH_{aq}^-$
-0,82	$H_2O + \bar{e} \longrightarrow 1/2 (H_2) + OH_{aq}^-$
+0,20	$[MnO_2] + 2H_2O + \bar{e} \longrightarrow [Mn(OH)_3] + OH_{aq}^-$
+0,403	$1/4 (O_2) + 1/2 H_2O + \bar{e} \longrightarrow OH_{aq}^-$
+0,564	$MnO_{4aq}^- + \bar{e} \longrightarrow MnO_{4aq}^{2-}$
+0,588	$1/3 MnO_{4aq}^- + 2/3 H_2O + \bar{e} \longrightarrow 1/3 [MnO_2] + 4/3 OH_{aq}^-$
+0,60	$1/2 MnO_{4aq}^{2-} + H_2O + \bar{e} \longrightarrow 1/2 [MnO_2] + 2OH_{aq}^-$

При стандартных условиях металлический марганец разлагает воду с выделением водорода. Манганатный ион диспропорционирует по уравнению



ион $\text{MnO}_3^-_{\text{aq}}$ в свою очередь окисляет воду и также диспропорционирует



Ион $\text{MnO}_4^-_{\text{aq}}$ тоже должен разлагать воду с выделением кислорода. Возможность его существования в растворе объясняется кинетикой реакции выделения кислорода. Скорость последней мала, но ее можно интенсифицировать светом, поэтому такие растворы необходимо хранить в темноте и перед употреблением проверять их титр. MnO_2 также должен окислять воду. Таким образом, из всех перечисленных производных марганца термодинамически стабилен только $\text{Mn}^{2+}_{\text{aq}}$.

В щелочном растворе металлический марганец опять-таки разлагает воду с выделением водорода и окисляется до $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$. Термодинамически стабильными оказываются $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$, $[\text{Mn}(\text{OH})_3]$ и $[\text{MnO}_2]$. Ионы же $\text{MnO}_4^{2-}_{\text{aq}}$ и $\text{MnO}_4^-_{\text{aq}}$ нестабильны либо из-за реакции диспропорционирования, либо по причине разложения воды с выделением кислорода.

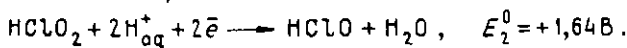
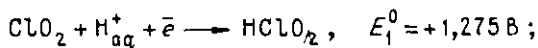
И, наконец, необходимо отметить следующее. Если потенциал какой-либо полуреакции не удается определить экспериментально, его можно рассчитать, используя известные потенциалы соответствующих полуреакций. Сводная таблица I восстановительных потенциалов (см. Приложение I), включающая около 500 значений, позволяет сделать количественные выводы о характере окислительно-восстановительных процессов примерно для 100 000 химических систем*.

До сих пор при написании полуреакций восстановления стехиометрические коэффициенты мы записывали так, что в полуреакции участвовал один электрон. Это мы сделали для того, чтобы лишь один раз подчеркнуть отнесение энергетических характеристик, а также значений потенциалов к одному моль-электрону. Однако часто, особенно в таблицах потенциалов, во избежание дробных сте-

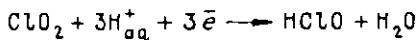
* Приложение I взято из монографии О.С.Зайцева [37].

хиометрических коэффициентов полуреакции записывают с участием большего числа электронов. При этом, естественно, все положения, касающиеся энергетических характеристик и потенциалов, остаются в силе. В каком бы виде ни была записана полуреакция, ее восстановительный потенциал всегда отнесен к одному моль-электрону. Это обстоятельство необходимо учитывать при алгебраическом суммировании полуреакций.

Рассмотрим один пример. Известны потенциалы полуреакций превращения хлористой кислоты в соответствующую окисленную и восстановленную форму:



Если нам ничего не известно о потенциале системы



в кислом растворе, его можно рассчитать из потенциалов двух первых полуреакций. Для этого надо найти изменение свободной энергии в первой полуреакции: $\Delta G_1^0 = -E_1^0 \cdot n_1 = -1,275 \cdot 1 \text{ эВ}$ (где n - число электронов в полуреакции), ее изменение во втором процессе: $\Delta G_2^0 = -E_2^0 \cdot n_2 = -1,64 \cdot 2 = -3,28 \text{ эВ}$. По закону сохранения энергии легко найти изменение свободной энергии для интересующего нас процесса: $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -4,555 \text{ эВ}$ (третья полуреакция является суммой двух первых). Следовательно, восстановительный потенциал искомой полуреакции равен $-\Delta G_3^0/3$, т.е. $E_3^0 = 4,555/3 = +1,518 \text{ В}$.

13. Роль кинетического фактора в определении восстановительного потенциала

До сих пор мы рассматривали окислительно-восстановительные реакции в предположении, что кинетика восстановительного процесса не влияет на изменение свободной энергии Гиббса, а значит, и на восстановительный потенциал, т.е. мы считали, что системы находятся в состоянии термодинамического равновесия. В действительности, окислительно-восстановительные реакции, как и многие другие, протекают во времени, и часто скорости этих реакций бывают весьма незначительными. Тогда вместо равновесного состо-

яния мы имеем дело со стационарным состоянием и все выводы о значении и знаке потенциалов, о правилах запрета и других характеристиках могут выглядеть по-иному. Особенно это касается процессов, протекающих на электродах (в электрохимии существует специальный раздел, называемый "химия электродных процессов"). Так, например, когда на электроде выделяется водород, он может адсорбироваться его поверхностью и прекращать контакт электрода с раствором. Это явление, наблюдаемое и при выделении кислорода, называется перенапряжением водородного или кислородного электродов. Иногда перенапряжение играет отрицательную роль, тогда борьба с ним ведется посредством деполяризаторов. Однако встречаются случаи, когда перенапряжение (особенно водородного электрода) желательно во избежание лишней затраты энергии на выделение водорода. Такие случаи бывают при электролизе, когда на катоде должен выделяться металл (например, цинк). Поэтому при обсуждении правил запрета существования некоторых веществ в растворе обычно к потенциалу восстановительного разложения воды $E = -0,059 \text{ рН}$ прибавляют $\sim -0,5 \text{ В}$, а к потенциалу окислительного разложения воды $E = +1,229 - 0,059 \text{ рН}$ прибавляют $\sim +0,5 \text{ В}$. Тогда границы, определяющие указанные запреты, несколько изменятся (пунктирные линии на рис.12).

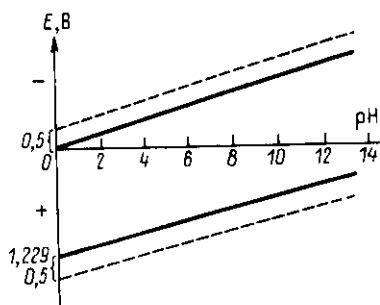


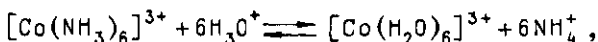
Рис.12. Расширение области существования веществ в водных растворах при различных рН с учетом перенапряжения водородного и кислородного электродов.

Кроме того, кинетический фактор играет важную роль в процессах комплексобразования. Х.Таубе [26] предлагает разделить все комплексы в растворах на две группы, лабильные и инертные. Первые вступают в реакции межлигандного замещения с большой скоростью, для вторых процессы межлигандного замещения протекают крайне медленно. К лабильным комплексам относят галогениды большинства d - и f -элементов, как, напри-

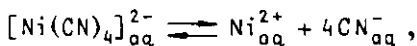
мер, Mo (V) , W (V) , Ti (III) , Nb (III) , комплексы РЗЭ и др. Инертными комплексами являются галогениды Mo (IV) , W (III) , Cr (III) , TiO

Mn(IV), Re (IV), а также $\text{Mn}(\text{CN})_6^{5-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и др. Естественно, что в присутствии инертных комплексов равновесие практически не устанавливается, поэтому полученные потенциалы не соответствуют расчетным.

Понятия "лабильные комплексы" и "инертные комплексы" по своей сути являются кинетическими. Они не связаны с устойчивостью или неустойчивостью комплекса, которая определяет термодинамическую тенденцию комплекса к существованию в условиях равновесия. Простыми примерами такого различия могут служить кинетически инертный комплексный катион $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, который в кислом растворе термодинамически нестабилен

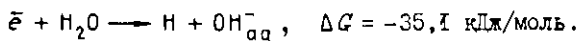


о чем свидетельствует его огромная константа равновесия ($K = 10^{25}$), и кинетически лабильный анион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

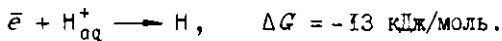


который термодинамически чрезвычайно устойчив ($K = 10^{-22}$).

Для понимания роли кинетического фактора в окислительно-восстановительных реакциях важно было бы знать механизм перехода электрона от восстановителя к окислителю. Вероятно, в одних случаях он передается без посредника, в других необходимо иметь промежуточное звено в виде передатчика электронов. Электроны могут существовать в воде самостоятельно (время жизни $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ с), их называют поларонами [27]. Полароны взаимодействуют с водой по реакции



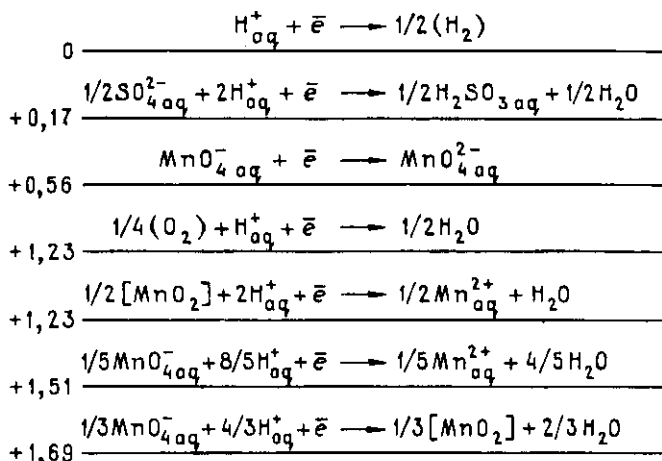
При столкновении с протонами образуется атомарный водород:



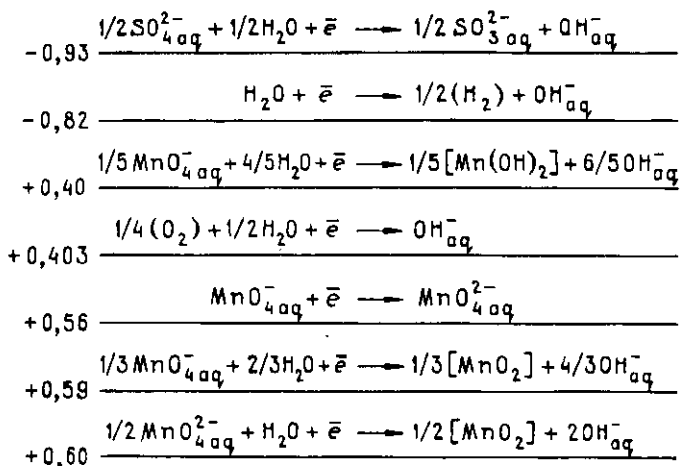
Неясен момент перестройки координационной сферы при передаче или приеме электронов. Одним словом, до сих пор есть много нерешенных вопросов, связанных с механизмом протекания электрон-донорно-акцепторных реакций. В табл. III Приложения II даны скорости некоторых окислительно-восстановительных реакций в водном растворе [26, 28].

Покажем роль кинетического фактора в реакциях взаимодействия MnO_4^- и SO_3^{2-} в стандартных условиях и при pH 14:

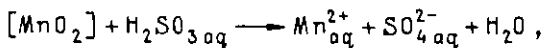
E^0 , В (рН 0)



E , В (рН 14)

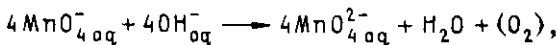


При стандартных условиях MnO_4^- может восстанавливаться до MnO_4^{2-} , Mn^{2+} или MnO_2 . Надо выбрать ту реакцию, которая протекает с максимальным уменьшением ΔG . В соответствии с требованием максимального уменьшения свободной энергии Гиббса при взаимодействии сульфитного и перманганатного ионов должен был бы образоваться диоксид марганца. Однако этого не происходит, поскольку образование твердой фазы всегда сопряжено с некоторыми кинетическими трудностями. И если вблизи есть потенциал системы, в которой восстановленная форма образуется в виде иона, то преимущественно будет образовываться эта фаза, несмотря на меньший выигрыш в свободной энергии. В данном случае при восстановлении MnO_4^- образуется MnO_4^{2-} . Но есть и вторая, самая главная причина, из-за которой первую вообще можно не принимать во внимание. Дело в том, что MnO_2 не может существовать в водном растворе в присутствии сульфитного иона и даже если бы он образовался, то реакция на этом не закончилась бы, а пошла дальше:

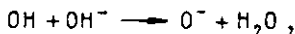
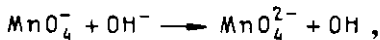


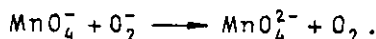
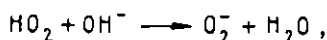
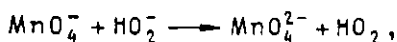
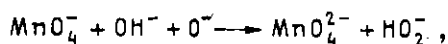
в результате чего в растворе стали бы появляться ионы $\text{Mn}^{2+}_{\text{aq}}$. Посмотрим, как протекает этот процесс в щелочной среде. По самым общим критериям должен был бы получиться диоксид марганца. И действительно, постепенно в растворе начинает появляться труднорастворимый осадок $[\text{MnO}_2]$. Однако в первый момент мы наблюдаем появление зеленой окраски, свойственной манганатному иону (потенциал процесса восстановления MnO_4^- до MnO_4^{2-} лежит немного выше, чем в случае перехода MnO_4^- в $[\text{MnO}_2]$). Ион MnO_4^{2-} недолго существует в растворе, он диспропорционирует, и в конечном итоге образуется нерастворимый $[\text{MnO}_2]$.

Выявление механизма протекания окислительно-восстановительных реакций представляет самостоятельный интерес. Мы хотим привести пример обсуждения механизма реакции



проведенного Саймоном для щелочной среды:





Для исследований был взят растворитель, обогащенный кислородом ^{18}O . Действительно, оказалось, что кислород, выделяющийся в процессе этой реакции, происходит из растворителя.

14. Восстановительные потенциалы и периодический закон

Значение восстановительного потенциала той или иной полуреакции, без сомнения, определяется прежде всего природой окисляющихся или восстанавливающихся веществ. Возникает естественный вопрос, почему одно вещество (металл, неметалл, молекула, атом или ион) имеет положительный потенциал, а другое — отрицательный, как сказывается природа вещества на величине потенциала. Мы уже говорили, что природа вещества определяется природой образующих его атомов. Правда, эта связь весьма сложна,

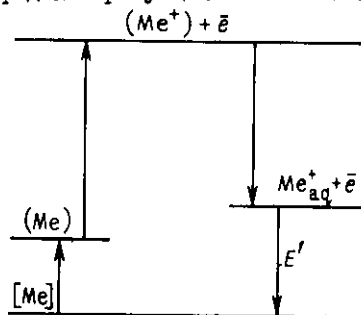


Схема 12

часто "замаскирована", и ее не всегда так просто раскрыть. И все-таки обратимся к Периодическому закону. Проанализируем еще раз характеристики, определяющие восстановительный потенциал, например, металла и его иона (схема 12).

Из схемы видно, что E' зависит от энергии атомизации металла, энергии его ионизации и энергии гидратации иона. Мы уже

знаем, что энергия ионизации и энергия гидратации, взятая с обратным знаком, являются симбатными величинами, следовательно, они в определенной степени компенсируют друг друга. Некомпенсированной остается энергия атомизации. Опыт и логика рассужде-

ний указывают на то, что энергии атомизации также симбатно меняется с изменением ионизационного потенциала. Значит, и E' должен меняться симбатно с ионизационным потенциалом. Рассмотренные закономерности помогают раскрыть конкретные формы проявления Периодического закона на величинах восстановительных потенциалов.

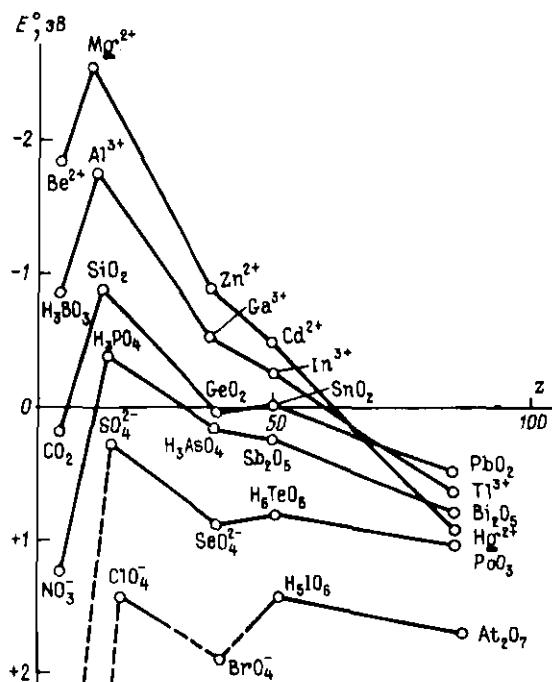


Рис.13. Зависимость восстановительных потенциалов от порядкового номера элемента.

На рис.13 представлена зависимость потенциалов полуреакций восстановления элементов определенных групп из состояния, отвечающего самой характерной его ступени окисления, от порядкового номера элемента (Z). В ряде случаев мы имеем дело с гидролизованными формами, существующими при стандартных условиях. Из рисунка видно несомненное сходство кривых, отвечающих элементам главных подгрупп. Все они имеют излом, характер изменения наклонов при переходе от элемента к элементу отвечает кон-

цепции вторичной периодичности [30], обусловленной немонотонным изменением ионизационных потенциалов. Немонотонность их изменения обусловлена появлением в соответствующих периодах кайносимметричных внутренних экранов ($3d, 4f$).

Если точки, отвечающие восстановительным потенциалам для различных металлов, спроектировать на ось ординат, то получится ряд, который называется рядом напряжения, или рядом активностей. Именно поэтому С.А.Шукарев считает, что ряд активностей есть своеобразное выражение Периодического закона через восстановительные потенциалы.

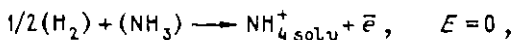
Раскрытие конкретных проявлений Периодического закона имеет многостороннее значение. Это не только возможность экстра- и интерполяции недостающих данных, но и мощный рычаг, присущий методу сравнения, который ставит перед исследователем целый ряд вопросов. Например, если симбатность есть, то почему она существует, и еще важнее, если ее нет, то каковы причины ее отсутствия? Периодический закон указывает на взаимосвязь между свойствами атомов и свойствами тех систем, которые этими атомами образованы, поэтому несомненно его первостепенное значение в дальнейших исследованиях систем и, в частности, растворов.

15. Восстановительный потенциал в неводных растворителях

Еще одним фактором, влияющим на величину восстановительного потенциала, является природа растворителя. Природой растворителя определяются в первую очередь особенности взаимодействия ионов с молекулами растворителя и в конечном итоге прочность ион-сольватных комплексов. Поэтому величины восстановительных потенциалов и даже последовательность их изменения в неводных растворителях будут отличаться от таковых в водных растворах. При сравнении значений потенциалов в разных растворителях возникает проблема точки отсчета нулевого уровня при переходе от одних условий к другим. Естественно, что полуреакция $H_{sol}^+ + e^- \rightarrow 1/2(H_2)$ в разных растворителях имеет различные энергетические эффекты.

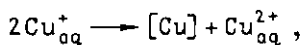
Последовательное исследование окислительных потенциалов в жидком аммиаке было проведено У.Жолли [32] (см.табл.У в Прило-

жении II). За условный нуль предложено выбрать уровень полуреакции окисления

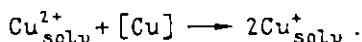


и на этой основе строить таблицу потенциалов. По аналогии с водными растворами Жолли приводит две таблицы потенциалов - для "кислых" и "щелочных" растворов. Кислотность среды создается ионами NH_4^+ , а основность - ионами NH_2^- . Хотя значения этих потенциалов нельзя сравнивать со значениями E^0 в водных растворах, интересно все-таки посмотреть, как располагаются потенциальные уровни различных полуреакций. Это позволяет сделать ряд любопытных выводов.

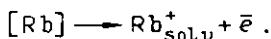
Обратимся к потенциалам в "кислой" среде. Если в водных растворах при стандартных условиях металлический свинец восстанавливает $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ до металлического железа, то в аммиачном растворе картина противоположная: железо восстанавливает свинец из его солей. В водной среде идет реакция диспропорционирования



в аммиачных же растворах - реакция конпропорционирования



Оригинальный путь нашел А.В.Плесков для оценки окислительных потенциалов в водных и некоторых неводных растворах [13]. В качестве нулевого уровня для всех растворителей он выбрал полуреакцию



Выбор этого нулевого уровня он объясняет тем, что ион рубидия, как и цезия, обладает весьма малой специфичностью при сольватации (большой размер, маленькая плотность заряда, малая склонность к комплексообразованию). В табл. IV Приложения II приведены некоторые потенциалы, взятые из работы [13]. Рассматриваются пять растворителей: аммиак, гидроксиламин, муравьиная кислота, метилнитрил и вода для сравнения. Как ни странно, но на первый взгляд потенциалы в разных средах не сильно различаются, даже по сравнению с водой. Дело, вероятно, в том, что энергии сольватации не сильно отличаются при переходе от одного раство-

рителя к другому, хотя определенная специфика должна иметь место. И она видна в последовательности расположения потенциальных уровней. И в аммиаке, и в метилнитриле взаимное расположение уровней полуреакций



противоположно водному раствору. Кроме того, в метилнитриле, например, иод будет восстанавливать водород, чего не происходит в воде и других растворителях. В муравьиной кислоте водород вытесняет свинец, в водных растворах, наоборот, свинец вытесняет водород.

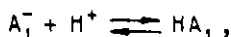
Таких примеров можно привести много, и эти факты представляют интерес не только для понимания природы растворов, но и для практических целей, так как в последние годы химия в неводных средах приобретает все большее значение.

Как мы отмечали раньше, учение С.Аррениуса об электролитической диссоциации имело целый ряд существенных недостатков, и первый из них заключался в том, что в качестве растворителя рассматривалась только вода. Естественно, возникает вопрос, возможно ли обсуждение кислотно-основных взаимодействий в неводных растворителях с тех же позиций, что и в водных растворах. Этому вопросу были посвящены многие работы И.Брэнстеда. Брэнстед дал определение кислот и оснований, отличное от определения Аррениуса. По Брэнстеду [35], кислотой можно вызвать любую частицу (молекулу или ион), содержащую атом водорода, которая в определенных условиях может стать донором протона. Кислотами являются не только HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , но и HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , NH_4^+ и др. Основанием является любая частица, которая при определенных условиях может быть акцептором протонов. Например, основаниями можно считать NH_3 , H_2O , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , все анионы и т.д. Брэнстед ввел понятие сопряженного основания, появляющегося в результате депротонизации какой-либо кислоты. Так, например, ClO_4^- является сопряженным основанием кислоты HClO_4 . При этом делается вывод о том, что чем сильнее диссоциация кислоты, тем слабее сопряженное с ней основание. Этот вывод логичен и не требует дополнительных объяснений. Под силой кислоты Брэнстед подразумевал две характеристики: термодинамическую и относительную константу кислотности.

Для реакции $\text{HA}_1 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}_1^-$ термодинамическая константа кислотности равна

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]}, \quad \text{или точнее} \quad K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}_1^-}}{a_{\text{HA}_1}}.$$

Эта характеристика не зависит от природы растворителя. Если образование основания записать как

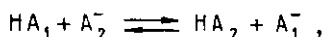


то

$$K_{\theta} = \frac{[HA_1]}{[A_1^-] \cdot [H^+]}, \text{ или } K_{\theta} = \frac{a_{HA_1}}{a_{A_1^-} \cdot a_{H^+}},$$

откуда следует, что $K_a \cdot K_{\theta} = 1$. Следовательно, чем сильнее кислота HA_1 , тем слабее сопряженное основание A_1^- , и наоборот.

Относительная константа кислотности (K_{a_1/a_2}) связана с природой растворителя, который должен быть основанием, т.е. акцептором протонов, и взаимодействовать с кислотой по реакции

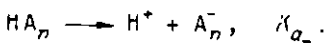
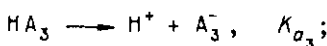
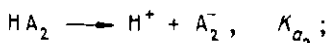
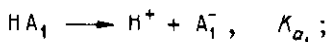


$$K = \frac{[HA_2] \cdot [A_1^-]}{[HA_1] \cdot [A_2^-]}.$$

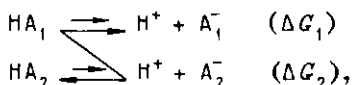
Умножив числитель и знаменатель на $[H^+]$, получаем

$$K_{a_1/a_2} = K_{a_1} / K_{a_2}.$$

Таким образом, относительная константа кислотности представляет собой отношение термодинамических констант кислотности кислот HA_1 и HA_2 . Кислота HA_2 является растворителем для кислоты HA_1 . Иными словами, относительная константа кислотности зависит от природы растворителя (K_{a_2}), причем, чем растворитель-кислота более сильная, тем меньше относительная сила растворенной в ней кислоты HA_1 . Значит, выбором соответствующего растворителя можно регулировать силу кислоты. K_{a_1/a_2} можно определить экспериментально, и если известна одна термодинамическая константа кислотности, то можно установить ряд кислотности по принципу убывающих или возрастающих констант кислотности, что и было сделано Брэнстедом. Он предложил ряд кислотности по принципу убывающей константы при движении сверху вниз в ряду

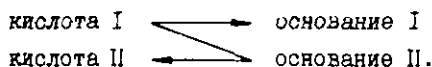


где $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} > \dots > K_{a_n}$. Если такие же рассуждения отнести к силе соответствующих оснований, то для рассматриваемого ряда $K_{b_1} < K_{b_2} < K_{b_3} < \dots < K_{b_n}$. Другими словами, в брэнстедовском ряду сверху вниз уменьшается сила кислот и увеличивается сила оснований. Сила кислоты при заданной температуре определяется изменением свободной энергии Гиббса ($RT \ln K = -\Delta G^0$). И если в рассматриваемом ряду сила кислот уменьшается сверху вниз, то это означает, что отрицательное значение ΔG^0 становится все менее отрицательным (или положительное значение ΔG^0 все более положительным). Естественно, что при протекании реакции в обратном направлении (справа налево), все характеристики будут меняться в обратном порядке. Таким образом, термодинамически разрешены те реакции, которые при сопряжении протекают по схеме



так как $\Delta G_1 - \Delta G_2 < 0$.

Из сказанного можно сделать вывод о возможности создания таблиц, аналогичных таблицам восстановительных потенциалов, но с некоторыми особенностями. Обменной частицей является протон, поэтому надо говорить о протонном потенциале, который характеризует энергию отрыва одного моля протонов и переход кислоты в сопряженное основание. Реакции диссоциации кислот энергетически затруднены, а реакции ассоциации оснований и протонов самопроизвольно проходить не могут из-за отсутствия свободных протонов как элементарных частиц. Как и в случае окислительно-восстановительных реакций, протон-донорно-акцепторные реакции могут проходить как реакции сопряжения двух полуреакций, одна из которых должна быть донором протонов (она должна находиться более высоко в ряду кислотности), а другая - акцептором протонов и тем самым поставщиком энергии, поскольку протекает справа налево (в ряду кислотности она располагается ниже первой). Таким образом, сопряженная протон-донорно-акцепторная реакция будет протекать по схеме



Можно было бы создать ряд полуреакций типа $A_1^- + H^+ \rightarrow HA_1$, тогда схема сопряжения была бы идентична схеме окислительно-восстановительных реакций (Σ). Однако мы не считаем этот способ целесообразным, во-первых, потому, что он отличается от оригинала, предложенного Бранстедом, и, во-вторых, он менее нагляден. Более привычно говорить о характеристике, связанной с диссоциацией кислоты, чем с ассоциацией основания и протона.

Остается еще один вопрос – о стандартизации условий и выборе нуля отсчета в шкале кислотности. Здесь трудно найти аналогию с системой восстановительных потенциалов, так как мы не имеем дело с протон-донорами и протон-акцепторами в каком-то третьем растворителе. В данном случае речь идет об индивидуальных веществах, где протон-акцептор одновременно является и растворителем. Это обстоятельство затрудняет не только стандартизацию, но и четкое использование таких рядов. Как восстановительный, так и протонный потенциал зависит от природы раство-

$E_H^0 = 0$	HCl	Cl^-
	H_3O^+	H_2O
	H_2CO_3	HCO_3^-
	NH_4^+	NH_3
	H_2O	OH^-
	NH_3	NH_2^-

$E_H^0 = 0$

Схема 13

рителя, что трудно учесть при переходе от одной кислоты к другой, так как протон-донор не только передает протон акцептору – растворителю, но и вступает с ним во взаимодействие как с растворителем. Как при любом процессе растворения, здесь происходит сольватация как диссоциированной, так и недиссоциированной кислоты, поэтому говорить только о протонном потенциале явно недостаточно. Ряд кислотности Бранстеда не является таким строгим в количественном отношении, как ряд восстановительных потенциалов. Однако он полезен и находит применение при изучении реакций, связанных с кислотно-основным взаимодействием.

В заключение приведем одну из схем протонных потенциальных уровней [38] (схема 13).

Как следует из схемы для "кислой" среды за нулевой уровень отсчета выбран протонный потенциал полуреакции $\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, а для "щелочной" $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$.

В табл. VI Приложения II приведены константы кислотности и основности ряда соединений при 25°C.

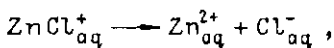
Весьма существенным является то, что ряд кислотности (основности) при переходе от одного растворителя к другому может меняться, так же как могут меняться и расстояния между потенциальными уровнями. В одних растворителях может произойти их сближение, что называется нивелирующим действием растворителя, в других растворителях для тех же групп кислот уровни могут раздвигаться, что соответствует дифференцирующему действию растворителя [36].

Поведение растворителя зависит от его протонного потенциала, диэлектрических и других свойств [34].

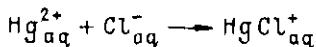
IV. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ КАК ОДИН ИЗ ВИДОВ ПАРТИКУЛО-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ РЕАКЦИЙ

Понятие комплекса в растворе до сих пор не получило точного определения. Представления о трех основных признаках комплексов, предложенные А.Вернером, полностью не оправдали себя. Вернер постулировал отсутствие диссоциации комплексной частицы, считая ее сложным соединением высшего порядка, говорил о наличии в комплексной частице помимо обычных ковалентных связей особого вида взаимодействий, приводящих к образованию особых координационных связей. Сегодня мы знаем, что комплексная частица может диссоциировать, и по константе диссоциации можно судить об ее устойчивости. Правда, комплексы в растворе не характеризуются высокой степенью диссоциации как сильные электролиты. Мы знаем, что комплексная частица далеко не всегда бывает соединением высшего порядка. Достаточно назвать, например, HgI^+ или CdCl^+ , которые даже проще, чем обычные молекулярные соединения. И, наконец, известно, что не существует никаких принципиальных различий между "обычными" и "координационными" связями. В определении понятия комплекса нет и не может быть полной завершенности, поскольку жестких и принципиальных границ между комплексными и некомплексными соединениями провести невозможно.

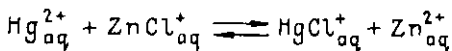
Комплексообразование в растворе можно рассматривать как донорно-акцепторную реакцию. Если мы запишем реакцию



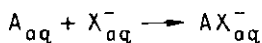
то можно сказать, что $\text{ZnCl}_{\text{aq}}^+$ является донором ионов Cl^- . В реакции



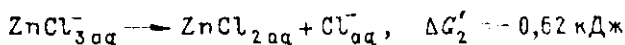
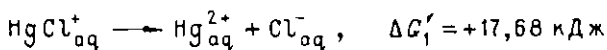
ион $\text{Hg}^{2+}_{\text{aq}}$ является акцептором ионов хлора. И, наконец,

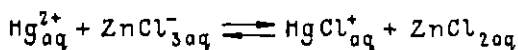


является донорно-акцепторной реакцией, в которой Cl^-_{aq} будет обмениваемой частицей. По аналогии с рассмотренными выше случаями можно создать, например, ряд донорных полуреакций для иона хлора и представить его по принципу убывающей способности донора отдавать Cl^- . Если изменение свободной энергии этих полуреакций отнести к одному моллю Cl^- , то можно говорить о хлоридных потенциалах (см. табл. УП Приложения II). Комбинируя полуреакции, такой ряд можно использовать для получения донорно-акцепторной реакции с обменом ионом хлора (брома, иода, сульфат-иона и т.д.). Правда, если сравнить ряды частикуло-донорных или частикуло-акцепторных потенциалов с предыдущими рядами, то можно отметить их определенную специфичность. Полуреакции как с отдачей, так и с присоединением частиц во многих случаях могут протекать самостоятельно, без сопряжения, потому что обмениваемые частицы, не будучи элементарными (как электроны или протоны), могут существовать в растворе самостоятельно и могут быть добавлены в систему, содержащую акцептор. Если при этом произойдет уменьшение свободной энергии, как это часто бывает, то реакция

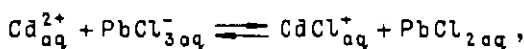
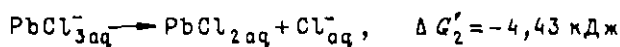
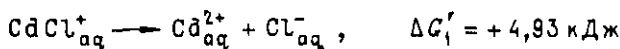


пройдет и без сопряжения с другой. Однако этот факт не уменьшает значение подобных рядов. Полуреакции можно стандартизировать, но возникает проблема выбора нуля отсчета в шкале и знаков потенциалов. В качестве нуля отсчета можно использовать уже известный водородный нуль, хотя положение соответствующих потенциалов над и под водородным нулем, а стало быть, и правила запрета не будут иметь физического смысла. Тем не менее относительные расстояния между уровнями и их последовательность останутся в силе, что уже является достаточным для их использования. Обратимся к некоторым примерам, в которых донором является ион хлора (см. табл. УП Приложения II):



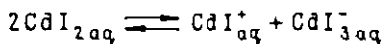
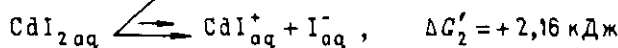
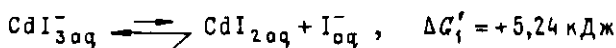


$$\Delta G' = -0,62 - 17,68 = -18,30 \text{ кДж} ;$$



$$\Delta G' = -4,43 - 4,93 = -9,36 \text{ кДж} .$$

Аналогично таблицам потенциалов галоген-ионов можно составить таблицы и для других ионов и комплексов. Интересно, что, как и в случае электрон-донорно-акцепторных реакций, в партикуло-донорно-акцепторных реакциях можно наблюдать диспропорционирование. Вот пример, взятый из таблицы ион-йодидных потенциалов:



$$\Delta G' = -5,24 + 2,16 = -3,08 \text{ кДж} .$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный материал позволяет подвести некоторые итоги.

Несмотря на большое разнообразие форм и состояний микро-частиц в растворе, а также на взаимное влияние частиц, образующих раствор, можно провести классификацию основных видов реакций и тем самым схватить почти все разнообразие взаимодействий в растворе. Таблицы потенциалов определенных типов полуреакций, ряды с определенной последовательностью изменения свойств и изучение последствий, вытекающих из их существования — этот обширный материал помогает исследователю в описании многих химических реакций в растворах. Однако нельзя не заметить и некоторых недостатков в таких рассуждениях, которые ограничивают возможности их использования.

Прежде всего все табличные данные относятся к строго определенным (стандартным) условиям. При переходе к нестандартным условиям (по температуре, давлению, концентрации, введению посторонних веществ в раствор, учету ионного фона и т.д.) необходимо проводить соответствующие пересчеты. Мы говорили об уравнении Нернста для восстановительных потенциалов

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{в}}}{a_{\text{ок}}}$$

Аналогичное уравнение можно применить для потенциалов других типов полуреакций. Однако следует иметь в виду, что несмотря на простую форму этого уравнения, переход от стандартных потенциалов E^0 к нестандартным E связан со значительными затруднениями. Для этого надо знать значения всех нестандартных активностей, находящихся под знаком логарифма (окисленных и восстановленных форм, кислот и оснований, партикуло-доноров и партикуло-акцепторов). Нестандартные активности можно получить только из эксперимента или в большом приближении заменить их на концентрации. Это обстоятельство в значительной степени снижает роль приведенных таблиц и возможность их использования.

Еще большие трудности возникают при переходе к многокомпонентным системам (ведь табличные значения даны для растворов, содержащих, по существу, один растворенный компонент).

И все-таки, несмотря на все недостатки, такие таблицы представляют как теоретическую, так и практическую ценность при исследовании растворов. Уже тот факт, что удается провести относительно простую классификацию огромного числа реакций в растворе и дать их количественную характеристику — потенциалы, с помощью которых можно составить новые химические реакции с определенными термодинамическими величинами, имеет, кроме всего прочего, педагогическое значение, упрощающее процесс преподавания и усвоения материала.

Для полноты картины добавим некоторые сведения, касающиеся создания и исследования разных рядов в химии. Это был один из способов систематизации материалов еще с времен алхимиков. Так, например, известны ряды силы кислот и оснований. Одним из следствий существования таких рядов явилось правило о вытеснении слабой кислоты более сильной. Довольно обширна литература по ряду напряжений (активностей). В последнее время много говорится о рядах устойчивости комплексов (нефелоауксетических и др.). Общим недостатком всех этих рядов является то, что в большинстве случаев они носят чисто эмпирический характер и обходят стороной вопрос о причинах включения веществ в такие ряды. В них, как правило, отсутствуют количественные характеристики. В таблицах, рассмотренных нами, указанные недостатки, по возможности, устранены, что придает им большую научную ценность и определенность при их применении. Одно из важнейших достоинств таблиц — это высокая степень обобщения. Самой разработанной и имеющей наибольшее практическое применение является система восстановительных (окислительных) потенциалов, поэтому ей и было уделено основное внимание. Что же касается других систем потенциалов, то здесь необходимо еще не мало потрудиться над их усовершенствованием как в теоретическом плане, так и в экспериментальном.

Приложение I

Стандартные потенциалы восстановления (E^0 , В)

окислитель + ne = восстановитель

по отношению к потенциалу водородного электрода при 25°C;

↓ - насыщенный раствор,

↑ - раствор, насыщенный газом при давлении 1013 ГПа

Элемент	Полуреакция восстановления	E^0 , В
1	2	3
Ag	$Ag + e = Ag\downarrow$	+ 0,80
	$AgBr\downarrow + e = Ag\downarrow + Br^-$	+ 0,55
	$AgCl\downarrow + e = Ag\downarrow + Cl^-$	+ 0,22
	$Ag_2CrO_4\downarrow + 2e = 2Ag\downarrow + CrO_4^{2-}$	+ 0,45
	$AgI\downarrow + e = Ag\downarrow + I^-$	- 0,15
	$AgCH_3COO\downarrow + e = Ag\downarrow + CH_3COO^-$	+ 0,64
	$Ag_2SO_4\downarrow + 2e = SO_4^{2-} + 2Ag\downarrow$	+ 0,65
	$Ag(SO_3)_2^{3-} + e = Ag\downarrow + 2SO_3^{2-}$	+ 0,30
	$Ag_2CO_3\downarrow + 2e = 2Ag\downarrow + CO_3^{2-}$	+ 0,45
	$Ag(CN)_2^- + e = Ag\downarrow + 2CN^-$	- 0,31
	$AgCN\downarrow + e = Ag\downarrow + CN^-$	- 0,02
	$Ag_2S\downarrow + 2e = 2Ag\downarrow + S^{2-}$	- 0,70
Al	$Al^{3+} + 3e = Al\downarrow$	- 1,66
	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al\downarrow + 4OH^-$	- 2,35
	$Al(OH)_3\downarrow + 3e = Al\downarrow + 3OH^-$	- 2,31
	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e = Al\downarrow + 4OH^-$	- 2,35
	$AlF_6^{3-} + 3e = Al\downarrow + 6F^-$	- 2,07
As	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As\downarrow + 2H_2O$	+ 0,25
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	+ 0,56
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As\downarrow + 4OH^-$	- 0,68
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	- 0,71
	$As\downarrow + 3H^+ + 3e = AsH_3\uparrow$	- 0,60
	$As\downarrow + 3H_2O + 3e = AsH_3\uparrow + 3OH^-$	- 1,37

1	2	3
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au} \downarrow$ $\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$ $\text{Au}^+ + e = \text{Au} \downarrow$ $\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 3e = 4\text{CNS}^- + \text{Au}$ $\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au} \downarrow + 4\text{Cl}^-$ $\text{AuCl}_4^- + 2e = \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$ $\text{AuCl}_2^- + e = \text{Au} \downarrow + 2\text{Cl}^-$ $\text{AuBr}_4^- + 3e = \text{Au} \downarrow + 4\text{Br}^-$ $\text{AuBr}_2^- + e = \text{Au} \downarrow + 2\text{Br}^-$ $\text{AuBr}_4^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+ 1,50 + 1,41 + 1,50 + 0,66 + 1,00 + 0,93 + 1,11 + 0,87 + 0,96 + 0,82
B	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{B} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{B} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} \downarrow + 4\text{F}^-$	- 0,87 - 1,79 - 1,07
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba} \downarrow$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ba} \downarrow + 20\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	- 2,90 - 2,97
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be} \downarrow$	- 1,85
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$ $\text{Br}_3^- + 2e = 3\text{Br}^-$ $2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$ $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{OH}^-$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+ 1,06 + 1,05 + 1,60 + 0,45 + 1,34 + 0,76 + 1,45 + 0,54 + 1,52 + 0,50 + 1,45 + 0,61
C	$\text{C} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{CH}_4 \uparrow$ $\text{C}_2\text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_4 \uparrow$ $\text{C}_2\text{H}_4 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_6 \uparrow$ $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_4 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_6 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,13 + 0,73 + 0,52 + 0,59 + 0,46

1	2	3
C	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$ $2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+ 0,19 + 0,19 - 0,01 - 0,12 - 0,12 - 0,20 - 0,49
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}\downarrow$ $\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + 2e = \text{Ca}\downarrow + 2\text{OH}^-$	- 2,87 - 3,03
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}\downarrow$ $\text{CdCO}_3\downarrow + 2e = \text{Cd}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CdS}\downarrow + 2e = \text{Cd}\downarrow + \text{S}^{2-}$	- 0,40 - 0,74 - 1,17
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}\downarrow$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 6\text{NO}_3^-$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-} + e = \text{Ce}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	- 2,40 + 1,60 + 1,44
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$ $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+ 1,36 + 1,63 + 0,40 + 1,50 + 0,88 + 1,63 + 1,56 + 1,45 + 0,66 + 0,33 + 1,47 + 0,63 + 1,19 + 0,36 + 1,39 + 1,38 + 0,56
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$ $\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}\downarrow$	+ 1,84 + 0,33

1	2	3
Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co} \downarrow$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Co} \downarrow + 6\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + 2e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{CoCO}_3 + 2e = \text{Co} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CoS}_\alpha \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + \text{S}^{2-}$ $\text{CoS}_\beta \downarrow + 2e = \text{Co} \downarrow + \text{S}^{2-}$	- 0,28 + 0,10 - 0,42 - 0,73 + 0,17 - 0,64 - 0,88 - 1,01
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr} \downarrow$ $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3e = \text{Cr} \downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{Cr}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Cr} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{OH}^-$ $\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr} \downarrow$	- 0,94 - 0,41 - 1,30 - 1,40 - 1,20 + 1,33 - 0,13 + 0,91
Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs} \downarrow$	- 2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow$ $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu} \downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr} \downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl} \downarrow$ $\text{CuCl} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{Cl}^-$ $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI} \downarrow$ $\text{CuBr} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{Br}^-$ $\text{CuI} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{I}^-$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Cu} \downarrow + 2\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Cu} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{CuCNS} \downarrow + e = \text{Cu} \downarrow + \text{CNS}^-$ $\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e = \text{Cu} \downarrow + 2\text{CN}^-$ $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{Cu}_2\text{S} \downarrow + 2e = 2\text{Cu} \downarrow + \text{S}^{2-}$ $\text{CuS} \downarrow + 2e = \text{Cu} \downarrow + \text{S}^{2-}$	+ 0,34 + 0,52 + 0,64 + 0,54 + 0,14 + 1,53 + 0,86 + 0,03 - 0,19 - 0,01 - 0,12 - 0,07 - 0,22 - 0,27 - 0,43 - 0,36 - 0,54 - 0,70

I	2	3
F	$F_2\uparrow + 2e = 2F^-$	+ 2,65
Fe	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,77
	$Fe^{3+} + 3e = Fe\downarrow$	- 0,04
	$Fe^{2+} + 2e = Fe\downarrow$	- 0,44
	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,36
	$Fe(OH)_3\downarrow + e = Fe(OH)_2\downarrow + OH^-$	- 0,56
	$Fe(OH)_2\downarrow + 2e = Fe\downarrow + 2OH^-$	- 0,88
	$FeS\downarrow + 2e = Fe\downarrow + S^{2-}$	- 0,98
	$Fe_2S_3\downarrow + 2e = 2FeS\downarrow + S^{2-}$	- 0,67
	$FeCO_3\downarrow + 2e = Fe\downarrow + CO_3^{2-}$	- 0,76
	$FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3e = FeO_2^- + 4OH^-$	+ 0,90
	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	+ 1,90
Ga	$Ga^{3+} + 3e = Ga\downarrow$	- 0,56
Ge	$Ge^{2+} + 2e = Ge\downarrow$	- 0,00
H	$2D^+ + 2e = D_2\uparrow$	- 0,0034
	$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$	$\pm 0,000$
	$2H^+(10^{-7}M) + 2e = H_2\uparrow$	- 0,41
	$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$	- 0,83
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+ 1,77
	$H^+ + e = H\uparrow$	- 2,10
	$1/2H_2\uparrow + e = H^-$	- 2,25
Hg	$HgI_4^{2-} + 2e = Hg\downarrow + 4I^-$	- 0,04
	$Hg^{2+} + 2e = Hg\downarrow$	+ 0,85
	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg\downarrow$	+ 0,79
	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^+$	+ 0,91
	$HgS\downarrow_{\text{чепн}} + 2e = Hg\downarrow + S^{2-}$	- 0,67
	$HgS\downarrow_{\text{красн}} + 2e = Hg\downarrow + S^{2-}$	- 0,70
	$Hg_2SO_4\downarrow + 2e = 2Hg\downarrow + SO_4^{2-}$	+ 0,61
	$Hg_2Cl_2\downarrow + 2e = 2Hg\downarrow + 2Cl^-$	+ 0,2680
	$Hg_2Br_2\downarrow + 2e = 2Hg\downarrow + 2Br^-$	+ 0,14
	$Hg_2I_2\downarrow + 2e = 2Hg\downarrow + 2I^-$	- 0,04
	$Hg_2C_2O_4\downarrow + 2e = 2Hg\downarrow + C_2O_4^{2-}$	+ 0,42
In	$In^{3+} + 3e = In\downarrow$	- 0,33

1	2	3
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir} \downarrow$	+ 1,15
I	$\text{I}_2 \downarrow + 2e = 2\text{I}^-$ $2\text{IBr}_2^- + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 4\text{Br}^-$ $\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$ $2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 \downarrow + 12\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{ICl}_2^- + e = 2\text{Cl}^- + 1/2\text{I}_2 \downarrow$ $\text{IBr}_2^- + e = 2\text{Br}^- + 1/2\text{I}_2 \downarrow$ $2\text{IBr} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Br}^-$ $2\text{ICl} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$	+ 0,54 + 0,87 + 0,55 + 1,45 + 0,45 + 0,99 + 0,49 + 1,14 + 0,14 + 1,19 + 0,21 + 1,08 + 0,26 + 1,06 + 0,87 + 1,02 + 1,19
K	$\text{K}^+ + e = \text{K} \downarrow$	- 2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La} \downarrow$	- 2,52
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li} \downarrow$	- 3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg} \downarrow$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Mg} \downarrow + 2\text{OH}^-$	- 2,37 - 2,69
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn} \downarrow$ $\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$ $\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{OH})_3 \downarrow + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$ $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Mn} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{MnCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Mn} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,19 + 1,51 + 1,23 - 0,05 + 2,26 + 0,56 + 1,69 + 0,60 + 1,51 + 0,1 - 1,55 - 1,48

1	2	3
N	$N_2\uparrow + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + 2OH^-$	- 3,04
	$N_2\uparrow + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	- 1,16
	$N_2\uparrow + 8H^+ + 6e = 2NH_4^+$	+ 0,26
	$N_2\uparrow + 8H_2O + 6e = 2NH_4OH + 6OH^-$	- 0,76
	$N_2H_4 + 4H_2O + 2e = 2NH_4OH + 2OH^-$	+ 0,10
	$NH_2OH + 2H_2O + 2e = NH_4OH + 2OH^-$	+ 0,42
	$HNO_2 + H^+ + e = NO\uparrow + H_2O$	+ 0,99
	$NO_2^- + H_2O + e = NO\uparrow + 2OH^-$	- 0,46
	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = N_2O\uparrow + 3H_2O$	+ 1,29
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6e = N_2\uparrow + 4H_2O$	+ 1,44
	$2NO_2^- + 4H_2O + 6e = N_2\uparrow + 8OH^-$	+ 0,41
	$HNO_2 + 7H^+ + 6e = NH_4^+ + 2H_2O$	+ 0,86
	$NO_2^- + 6H_2O + 6e = NH_4OH + 7OH^-$	+ 0,15
	$N_2O\uparrow + 2H^+ + 2e = N_2\uparrow + H_2O$	+ 1,77
	$N_2O\uparrow + H_2O + 2e = N_2\uparrow + 2OH^-$	+ 0,94
	$2NO\uparrow + 4H^+ + 4e = N_2\uparrow + 2H_2O$	+ 1,68
	$2NO\uparrow + 2H_2O + 4e = N_2\uparrow + 4OH^-$	+ 0,85
	$N_2O_4\uparrow + 2H^+ + 2e = 2HNO_2$	+ 1,07
	$N_2O_4\uparrow + 2e = 2NO_2^-$	+ 0,88
	$N_2O_4\uparrow + 8H^+ + 8e = N_2\uparrow + 4H_2O$	+ 1,35
	$N_2O_4\uparrow + 4H_2O + 8e = N_2\uparrow + 8OH^-$	+ 0,53
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+ 0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	+ 0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2\uparrow + H_2O$	+ 0,80
	$NO_3^- + H_2O + e = NO_2\uparrow + 2OH^-$	- 0,86
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO\uparrow + 2H_2O$	+ 0,96
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO\uparrow + 4OH^-$	- 0,14
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2\uparrow + 6H_2O$	+ 1,24
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	+ 0,87
	$NO_3^- + 7H_2O + 8e = NH_4OH + 9OH^-$	- 0,12
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e = N_2O_4\uparrow + 2H_2O$	+ 0,80
Na	$Na^+ + e = Na\downarrow$	- 2,71
Nb	$Nb^{3+} + 3e = Nb\downarrow$	- 1,10
Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni\downarrow$	- 0,23
	$Ni(OH)_2\downarrow + 2e = Ni\downarrow + 2OH^-$	- 0,72

I	2	3
Ni	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Ni} \downarrow + 6\text{NH}_3 \uparrow$ $\text{NiS} \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{S}^{2-}$ $\text{NiCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{NiS}_\infty \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{S}^{2-}$ $\text{NiS}_y \downarrow + 2e = \text{Ni} \downarrow + \text{S}^{2-}$	- 0,48 - 0,83 - 0,45 - 0,76 - 0,99
O	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ (10^{-7}\text{M}) + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	+ 1,23 + 0,82 + 0,40 + 0,68 + 1,77 + 2,07 + 1,24
Os	$\text{Os}^{2+} + 2e = \text{Os} \downarrow$	+ 0,85
P	$\text{P} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 \uparrow + 3\text{OH}^-$ $\text{P} \downarrow + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3 \uparrow$ $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	- 0,89 + 0,06 - 0,51 - 0,28 - 0,50 - 1,57
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb} \downarrow$ $\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$ $\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb} \downarrow$ $\text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$ $\text{PbO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} \downarrow + 3\text{OH}^-$ $\text{PbCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{PbF}_2 \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + 2\text{F}^-$ $\text{PbCl}_2 \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + 2\text{Cl}^-$ $\text{PbBr}_2 \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + 2\text{Br}^-$ $\text{PbI}_2 \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + 2\text{I}^-$ $\text{PbSO}_4 \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{PbS} \downarrow + 2e = \text{Pb} \downarrow + \text{S}^{2-}$	- 0,13 + 1,80 + 0,84 + 1,46 + 1,68 + 0,20 + 0,25 - 0,54 - 0,51 - 0,29 - 0,27 - 0,28 - 0,37 - 0,36 - 0,03
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd} \downarrow$	+ 0,99

I	2	3
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt} \downarrow$ $\text{PtCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pt} \downarrow + 4\text{Cl}^-$ $\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$ $\text{Pt}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Pt} \downarrow + 2\text{OH}^-$ $\text{Pt}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pt} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,20 + 0,73 + 0,70 + 0,15 + 0,98
Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb} \downarrow$	- 2,93
Rh	$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh} \downarrow$	+ 0,80
Ru	$\text{Ru}^{2+} + 2e = \text{Ru} \downarrow$	+ 0,45
S	$\text{S} \downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$ $\text{S} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S} \downarrow$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S} \downarrow + 8\text{OH}^-$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$ $2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,48 + 0,14 + 0,50 + 0,09 + 0,40 - 0,58 + 0,17 - 1,12 - 0,93 + 0,29 - 0,76 + 0,36 - 0,75 + 2,00 - 0,22 - 0,08 + 0,45
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc} \downarrow$	- 2,08
Se	$\text{Se} \downarrow + 2e = \text{Se}^{2-}$ $\text{Se} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se} \downarrow$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,92 - 0,40 + 0,74
Si	$\text{Si} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{SiH}_4 \downarrow$ $\text{Si} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{SiH}_4 \downarrow + 4\text{OH}^-$ $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} \downarrow + 6\text{OH}^-$ $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Si} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_6^{2-} + 4e = \text{Si} \downarrow + 6\text{F}^-$	+ 0,10 - 0,73 - 1,70 - 0,86 - 1,20

I	2	3
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn} \downarrow$	- 0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
	$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn} \downarrow$	+ 0,01
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} \downarrow + 3\text{OH}^-$	- 0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,92
	$\text{SnS} \downarrow + 2e = \text{Sn} \downarrow + \text{S}^{2-}$	- 0,94
	$\text{SnF}_6^{2-} + 4e = \text{Sn} \downarrow + 6\text{F}^-$	- 0,25
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr} \downarrow$	- 2,89
	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sr} \downarrow + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	- 2,99
Te	$\text{Te} \downarrow + 2e = \text{Te}^{2-}$	- 1,14
	$\text{Te} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te} \downarrow$	- 0,71
Th	$\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th} \downarrow$	+ 1,90
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti} \downarrow$	- 1,63
	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	- 0,37
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	- 0,89
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,10
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} \downarrow + 6\text{F}^-$	- 1,19
	$\text{TiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,89
Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	- 0,34
	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	- 1,28
U	$\text{U}^{3+} + 3e = \text{U} \downarrow$	- 1,80
	$\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$	- 0,64
V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V} \downarrow$	- 1,20
	$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	- 0,26
Y	$\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y} \downarrow$	- 2,37
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn} \downarrow$	- 0,76
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} \downarrow + 4\text{CN}^-$	- 1,26
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Zn} \downarrow + 4\text{NH}_3$	- 1,04
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e = \text{Zn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	- 1,25
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} \downarrow + 4\text{OH}^-$	- 1,22
	$\text{ZnCO}_3 \downarrow + 2e = \text{Zn} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,06
	$\text{ZnS} \downarrow + 2e = \text{Zn} \downarrow + \text{S}^{2-}$	- 1,42
Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr} \downarrow$	- 1,53
	$\text{ZrO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Zr} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1,43
	$\text{H}_2\text{ZrO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Zr} \downarrow + 4\text{OH}^-$	- 2,36

Приложение II

Таблица I

Восстановительные потенциалы в кислых растворах (рН 0)

Полуреакция восстановления	E^0 , В
1	2
$3/2 N_2 + H^+ + \bar{e} = HN_3$	- 3,09
$Li^+ + \bar{e} = Li$	- 3,045
$K^+ + \bar{e} = K$	- 2,925
$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	- 2,925
$Ra^{2+} + 2\bar{e} = Ra$	- 2,92
$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	- 2,90
$Sr^{2+} + 2\bar{e} = Sr$	- 2,89
$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	- 2,87
$Na^+ + \bar{e} = Na$	- 2,714
$La^{3+} + 3\bar{e} = La$	- 2,52
$Ce^{3+} + 3\bar{e} = Ce$	- 2,48
$Nd^{3+} + 3\bar{e} = Nd$	- 2,44
$Sm^{3+} + 3\bar{e} = Sm$	- 2,41
$Gd^{3+} + 3\bar{e} = Gd$	- 2,40
$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	- 2,37
$Y^{3+} + 3\bar{e} = Y$	- 2,37
$Am^{3+} + 3\bar{e} = Am$	- 2,32
$Lu^{3+} + 3\bar{e} = Lu$	- 2,25
$1/2 H_2 + \bar{e} = H^-$	- 2,25
$H^+ + \bar{e} = H_{газ}$	- 2,10
$Sc^{3+} + 3\bar{e} = Sc$	- 2,08
$Pu^{3+} + 3\bar{e} = Pu$	- 2,07
$AlF_6^{3-} + 3\bar{e} = Al + 6F^-$	- 2,07
$Th^{4+} + 4\bar{e} = Th$	- 1,90
$Np^{3+} + 3\bar{e} = Np$	- 1,86
$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	- 1,85
$U^{3+} + 3\bar{e} = U$	- 1,80
$Hf^{4+} + 4\bar{e} = Hf$	- 1,70
$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	- 1,66
$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	- 1,63
$Zr^{4+} + 4\bar{e} = Zr$	- 1,58

I	2
$\text{CdS} + 2\bar{e} = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,24
$\text{SiF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Si} + 6\text{F}^-$	- 1,20
$\text{TiF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	- 1,19
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	- 1,18
$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	- 1,18
$\text{Nb}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Nb}$	- 1,10
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,89
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,87
$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,86
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\bar{e} = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,81
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{TiI} + \bar{e} = \text{Ti} + \text{I}^-$	- 0,753
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}_{\text{раб}}$	- 0,72
$\text{TlBr} + \bar{e} = \text{Tl} + \text{Br}^-$	- 0,658
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\bar{e} = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,65
$\text{U}^{4+} + \bar{e} = \text{U}^{3+}$	- 0,61
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{AsH}_3_{\text{раб}}$	- 0,60
$\text{TlCl} + \bar{e} = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	- 0,557
$\text{Ga}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ga}$	- 0,53
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{SbH}_3_{\text{раб}}$	- 0,51
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,51
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 0,50
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Eu}^{3+} + \bar{e} = \text{Eu}^{2+}$	- 0,43
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Se}_{\text{раб}}$	- 0,40
$\text{Ti}^{3+} + \bar{e} = \text{Ti}^{2+}$	- 0,37
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	- 0,37
$\text{PbI}_2 + 2\bar{e} = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	- 0,365
$\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,356
$\text{In}^{3+} + 3\bar{e} = \text{In}$	- 0,342
$\text{Tl}^+ + \bar{e} = \text{Tl}$	- 0,336
$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}$	- 0,30
$\text{PbBr}_2 + 2\bar{e} = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	- 0,280

I	2
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	- 0,277
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 0,276
$\text{PbCl}_2 + 2\bar{e} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	- 0,268
$\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	- 0,255
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	- 0,253
$\text{SnF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	- 0,25
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	- 0,250
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_5^+$	- 0,23
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,22
$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Mo}$	- 0,20
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HCOOH}_{\text{водн}}$	- 0,196
$\text{CuI} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{I}^-$	- 0,185
$\text{AgI} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,151
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	- 0,136
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{HO}_2$	- 0,13
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	- 0,126
$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,105
$\text{WO}_3_{\text{крист}} + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,09
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,08
$\text{HgI}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	- 0,04
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,00
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01
$\text{CuBr} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,033
$\text{UO}_2^{2+} + \bar{e} = \text{UO}_2^+$	0,05
$\text{HCOOH}_{\text{водн}} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HCHO}_{\text{водн}} + \text{H}_2\text{O}$	0,056
$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{PH}_3_{\text{газ}}$	0,06
$\text{AgBr} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,095
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{SiH}_4$	0,102
$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{CH}_4$	0,13
$\text{CuCl} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{Np}^{4+} + \bar{e} = \text{Np}^{3+}$	0,147
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,152
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	0,153

I	2
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,16
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{HCHO}_{\text{водн}} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CH}_3\text{OH}_{\text{водн}}$	0,19
$\text{HgBr}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{Br}^-_{\text{водн}}$	0,21
$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	0,23
$\text{HAsO}_2_{\text{водн}} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,247
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,252
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
$\text{HCNO} + \text{H}^+ + \bar{e} = 1/2\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,33
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	0,337
$\text{AgIO}_3 + \bar{e} = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0,35
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,361
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\bar{e} = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,363
$1/2\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{HCN}_{\text{водн}}$	0,37
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,40
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3\bar{e} = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0,44
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,446
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{HgCl}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,48
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,48
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0,49
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	0,496
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,51
$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,51
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{C}_2\text{H}_6$	0,52
$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	0,521
$\text{TeO}_{2\text{крист}} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529
$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,5355
$\text{I}_3^- + 2\bar{e} = 3\text{I}^-$	0,536
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \bar{e} = \text{CuCl}$	0,538
$\text{AgBrO}_3 + \bar{e} = \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0,55
$\text{TeOOH}^+ + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,559
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,559

1	2
$\text{AgNO}_2 + \bar{e} = \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	0,564
$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0,57
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,58
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,581
$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{водн}} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,586
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0,6
$\text{RuCl}_5^{2-} + 3\bar{e} = \text{Ru} + 5\text{Cl}^-$	0,60
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,62
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,62
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \bar{e} = \text{CuBr}$	0,640
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \bar{e} = \text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	0,643
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,653
$\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 3\bar{e} = \text{Au} + 4\text{CNS}^-$	0,66
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,68
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8\bar{e} = 3\text{NH}_4^+$	0,69
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$	0,70
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0,71
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,72
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{C}_2\text{H}_4$	0,73
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,75
$(\text{CNS})_2 + 2\bar{e} = 2\text{CNS}^-$	0,77
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3\bar{e} = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0,77
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	0,789
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	0,799
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{Rh}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Rh}$	0,80
$\text{OsO}_4_{\text{кпрот}} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	0,854
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} = \text{CuI}$	0,86
$\text{AuBr}_4^- + 3\bar{e} = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0,87

Продолжение табл. I

I	2
$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{PuO}_2^{2+} + \bar{e} = \text{PuO}_2^+$	0,95
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{AuBr}_2^- + \bar{e} = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,96
$\text{Pu}^{4+} + \bar{e} = \text{Pu}^{3+}$	0,97
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	0,987
$\text{IrBr}_6^{3-} + \bar{e} = \text{IrBr}_6^{4-}$	0,99
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{AuCl}_4^- + 3\bar{e} = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{IrCl}_6^{2-} + \bar{e} = \text{IrCl}_6^{3-}$	1,017
$\text{H}_6\text{TeO}_6_{\text{крист}} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,02
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,03
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,04
$\text{ICl}_2^- + \bar{e} = 2\text{Cl}^- + 1/2\text{I}_2$	1,06
$\text{Br}_{2\text{жидк}} + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HNO}_2$	1,07
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \bar{e} = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,15
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
$\text{NpO}_2^{2+} + \bar{e} = \text{NpO}_2^+$	1,15
$\text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 4\text{Cl}^- + \text{C} + 4\text{H}^+$	1,18
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,26
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{NH}_4^+$	1,275
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{HClO}_2$	1,275
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29

I	2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,35
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	1,36
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,42
$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{HIO} + \text{H}^+ + \bar{e} = 1/2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	1,50
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	1,50
$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} = \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \bar{e} = 1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,59
$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,60
$\text{Bk}^{4+} + \bar{e} = \text{Bk}^{3+}$	1,60
$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \bar{e} = 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{AmO}_2^{2+} + \bar{e} = \text{AmO}_2^+$	1,64
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,64
$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	1,68
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,725
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	1,82
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,90
$\text{NH}_3 + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$	1,96
$\text{Ag}^{2+} + \bar{e} = \text{Ag}^+$	1,98
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^-$	2,10
$\text{Am}^{4+} + \bar{e} = \text{Am}^{3+}$	2,18
$\text{O}_{\text{cas}} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}$	2,42

Окончание табл. I

I	2
$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	2,65
$OH + H^+ + \bar{e} = H_2O$	2,80
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = N_2 + 2H_2O$	2,85
$F_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2HF_{\text{водн}}$	3,06

Таблица II

Восстановительные потенциалы в щелочных растворах (рН 14)

Полуреакция восстановления	E, В
I	2
$Ca(OH)_2 + 2\bar{e} = Ca + 2OH^-$	- 3,03
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2\bar{e} = Sr + 2OH^- + 8H_2O$	- 2,99
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2\bar{e} = Ba + 2OH^- + 8H_2O$	- 2,97
$H_2O + \bar{e} = H_{\text{газ}} + OH^-$	- 2,93
$La(OH)_3 + 3\bar{e} = La + 3OH^-$	- 2,90
$Lu(OH)_3 + 3\bar{e} = Lu + 3OH^-$	- 2,72
$Mg(OH)_2 + 2\bar{e} = Mg + 2OH^-$	- 2,69
$Be_2O_3^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e} = 2Be + 6OH^-$	- 2,62
$Sc(OH)_3 + 3\bar{e} = Sc + 3OH^-$	- 2,60
$HfO(OH)_2 + H_2O + 4\bar{e} = Hf + 4OH^-$	- 2,50
$Th(OH)_4 + 4\bar{e} = Th + 4OH^-$	- 2,48
$Pu(OH)_3 + 3\bar{e} = Pu + 3OH^-$	- 2,42
$UO_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = U + 4OH^-$	- 2,39
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3\bar{e} = Al + 4OH^-$	- 2,35
$H_2ZrO_3 + H_2O + 4\bar{e} = Zr + 4OH^-$	- 2,34
$U(OH)_4 + \bar{e} = U(OH)_3 + OH^-$	- 2,20
$U(OH)_3 + 3\bar{e} = U + 3OH^-$	- 2,17
$H_2PO_2^- + \bar{e} = P + 2OH^-$	- 2,05
$H_2BO_3^- + H_2O + 3\bar{e} = B + 4OH^-$	- 1,79
$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e} = Si + 6OH^-$	- 1,70
$Na_2UO_4 + 4H_2O + 2\bar{e} = U(OH)_4 + 2Na^+ + 4OH^-$	- 1,61
$HP_2O_3^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = H_2PO_2^- + 3OH^-$	- 1,57
$Mn(OH)_2 + 2\bar{e} = Mn + 2OH^-$	- 1,55
$MnCO_3 + 2\bar{e} = Mn + CO_3^{2-}$	- 1,48
$ZnS + 2\bar{e} = Zn + S^{2-}$	- 1,44
$Cr(OH)_3 + 3\bar{e} = Cr + 3OH^-$	- 1,30

I	2
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	- 1,26
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	- 1,245
$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	- 1,22
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	- 1,216
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	- 1,21
$\text{CdS} + 2\bar{e} = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,21
$16\text{H}_2\text{O} + \text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-} + 30\bar{e} = 6\text{V} + 33\text{OH}^-$	- 1,15
$\text{Te} + 2\bar{e} = \text{Te}^{2-}$	- 1,14
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	- 1,12
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	- 1,12
$\text{ZnCO}_3 + 2\bar{e} = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,06
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	- 1,05
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	- 1,05
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	- 1,03
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	- 1,03
$\text{FeS}_2 + 4\bar{e} = \text{Fe} + 2\text{S}^{2-}$	- 1,01
$\text{In}(\text{OH})_3 + 3\bar{e} = \text{In} + 3\text{OH}^-$	- 1,00
$\text{PbS} + 2\bar{e} = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	- 0,99
$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	- 0,97
$\text{Tl}_2\text{S} + 2\bar{e} = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	- 0,96
$\text{Pu}(\text{OH})_4 + \bar{e} = \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	- 0,95
$\text{SnS} + 2\bar{e} = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	- 0,94
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$	- 0,92
$\text{HSnO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Sn} + 5\text{OH}^-$	- 0,91
$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	- 0,90
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	- 0,90
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	- 0,89
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	- 0,877
$\text{NiS} + 2\bar{e} = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	- 0,83
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,826
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	- 0,809
$\text{FeCO}_3 + 2\bar{e} = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,756
$\text{CdCO}_3 + 2\bar{e} = \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,74
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	- 0,73
$\text{HgS} + 2\bar{e} = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	- 0,72

I	2
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	- 0,72
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	- 0,69
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	- 0,68
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	- 0,67
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\bar{e} = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	- 0,67
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	- 0,66
$\text{CoCO}_3 + 2\bar{e} = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,64
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	- 0,597
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	- 0,594
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\bar{e} = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	- 0,584
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	- 0,58
$\text{ReO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Re} + 4\text{OH}^-$	- 0,576
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	- 0,57
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,56
$\text{O}_2 + \bar{e} = \text{O}_2^-$	- 0,56
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\bar{e} = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,54
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	- 0,54
$\text{PbCO}_3 + 2\bar{e} = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,506
$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	- 0,48
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$ водн	- 0,47
$\text{NiCO}_3 + 2\bar{e} = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,45
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	- 0,44
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \bar{e} = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	- 0,43
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	- 0,37
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	- 0,366
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,358
$\text{TlOH} + \bar{e} = \text{Tl} + \text{OH}^-$	- 0,344
$\text{Ag}(\text{CN})_2 + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	- 0,31
$\text{CuCNS} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{CNS}^-$	- 0,27
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{OH}^- + 2\text{OH}^-$	- 0,24
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	- 0,13
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \bar{e} = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	- 0,12
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,080
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	- 0,076
$\text{Tl}(\text{OH})_3 + 2\bar{e} = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	- 0,05
$\text{AgCN} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{CN}^-$	- 0,017

I	2
$MnO_2 + 2H_2O + 2\bar{e} = Mn(OH)_2 + 2OH^-$	- 0,05
$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
$HOSO_3^- + 4H_2O + 8\bar{e} = OS + 9OH^-$	0,02
$Rh_2O_3 + 3H_2O + 6\bar{e} = 2Rh + 6OH^-$	0,04
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	0,05
$Pd(OH)_2 + 2\bar{e} = Pd + 2OH^-$	0,07
$S_4O_6^{2-} + 2\bar{e} = 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$HgO_{\text{ромб}} + H_2O + 2\bar{e} = Hg + 2OH^-$	0,098
$N_2H_4 + 4H_2O + 2\bar{e} = 2NH_4OH + 2OH^-$	0,1
$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6\bar{e} = 2Ir + 6OH^-$	0,1
$Co(NH_3)_6^{3+} + \bar{e} = Co(NH_3)_6^{2+}$	0,1
$Mn(OH)_3 + \bar{e} = Mn(OH)_2 + OH^-$	0,1
$Pt(OH)_2 + 2\bar{e} = Pt + 2OH^-$	0,15
$Co(OH)_3 + \bar{e} = Co(OH)_2 + OH^-$	0,17
$PbO_2 + H_2O + 2\bar{e} = PbO_{\text{ромб}} + 2OH^-$	0,248
$IO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} = I^- + 6OH^-$	0,26
$PuO_2(OH)_2 + \bar{e} = PuO_2OH + OH^-$	0,26
$Ag(SO_3)_2^{3-} + \bar{e} = Ag + 2SO_3^{2-}$	0,30
$ClO_3^- + H_2O + 2\bar{e} = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
$Ag_2O + H_2O + 2\bar{e} = 2Ag + 2OH^-$	0,344
$ClO_4^- + H_2O + 2\bar{e} = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$Ag(NH_3)_2^+ + \bar{e} = Ag + 2NH_3$	0,373
$TeO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = TeO_3^{2-} + 2OH^-$	0,40
$O_2 + H_2O + \bar{e} = OH^- + HO_2^-$	0,40
$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$	0,403
$Ag_2CO_3 + 2\bar{e} = 2Ag + CO_3^{2-}$	0,47
$NiO_2 + 2H_2O + 2\bar{e} = Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0,49
$IO^- + H_2O + 2\bar{e} = I^- + 2OH^-$	0,49
$2AgO + H_2O + 2\bar{e} = Ag_2O + 2OH^-$	0,57
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$RuO_4^- + \bar{e} = RuO_4^{2-}$	0,60
$BrO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} = Br^- + 6OH^-$	0,61
$ClO_2^- + H_2O + 2\bar{e} = ClO^- + 2OH^-$	0,66
$H_3IO_6^{2-} + 2\bar{e} = IO_3^- + 3OH^-$	0,70
$2NH_2OH + 2\bar{e} = N_2H_4 + 2OH^-$	0,73
$Ag_2O_3 + H_2O + 2\bar{e} = 2AgO + 2OH^-$	0,74

1	2
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 3\text{OH}^-$	0,88
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0,90
$\text{ClO}_2 + \bar{e} = \text{ClO}_2^-$	1,16
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
$\text{OH} + \bar{e} = \text{OH}^-$	2,0

Таблица Ш

Скорости окислительно-восстановительных реакций в воде
(25°C)

Система	K , л/(моль·с)	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·град)
1	2	3	4
$\text{Cr}^{2+} + \text{CrOH}^{2+}$	0,7	-	-
$\text{Cr}^{2+} + \text{CrF}^{2+}$	$22 \cdot 10^{-3}$	51,27	- 83,6
$\text{Cr}^{2+} + \text{цис-CrF}_2^+$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	54,34	- 100,32
$\text{Cr}^{2+} + \text{CrNCS}^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-	-
$\text{Cr}^{2+} + \text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	56,01	- 125,4
$\text{Cr}^{2+} + \text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	46,40	- 96,14
$\text{Cr}^{2+} + \text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	0,32	35,53	- 137,94
$\text{Cr}^{2+} + \text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$	5,5	-	-
$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^3$	41,80	- 37,62
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$3,2 \cdot 10^3$	28,84	- 75,24
$\text{Fe}^{2+} + \text{FeF}^{2+}$	40	35,45	- 87,78
$\text{Fe}^{2+} + \text{FeF}_2^+$	11	37,62	- 91,96
$\text{Fe}^{2+} + \text{FeCl}^{2+}$	38	46,00	- 62,7
$\text{Fe}^{2+} + \text{FeBr}^{2+}$	17	33,44	- 104,5
$\text{Fe}^{2+} + \text{FeSCN}^{2+}$	$\begin{cases} 18 \\ 31 \end{cases}$	$\begin{cases} 38,46 \\ 30,43 \end{cases}$	$\begin{cases} - 87,78 \\ - 112,86 \end{cases}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$	2140	35,95	- 58,52
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	4520	-	-
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	677	-	-
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$2,0 \cdot 10^4$	-	-
$\text{FeSO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$2 \cdot 10^6$	-	-
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	54	39,29	- 62,7

1	2	3	4
$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	70	47,65	- 33,44
$\text{Tl}^+ + \text{Tl}^{3+}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	72,73	- 87,78
$\text{Tl}^+ + \text{TlOH}^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-	-
$\text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,3 \cdot 10^{10}$	79,42	+221,54
$\text{Pu}^{3+} + \text{PuOH}^{3+}$	$2,0 \cdot 10^4$	9,20	-133,76
$\text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+}$	2,7	20,06	-167,2
$\text{Pu}^{4+} + \text{PuO}_2^+$	3,7	36,85	-25,08

Таблица IV

Стандартные окислительные потенциалы
в различных растворителях

Элемент	E, В				
	NH_3	N_2H_4	HCOOH	CH_3CN	H_2O
Li	- 0,31	- 0,19	- 0,03	- 0,06	- 0,09
Na	0,08	0,18	0,03	0,30	0,22
K	- 0,05	- 0,01	0,09	0,01	0,01
Rb	0	0	0	0	0
Cs	- 0,02	-	0,01	0,01	0,00
Ca	0,29	0,10	0,25	0,42	0,16
Zn	1,40	1,60	2,40	2,43	2,17
Cd	1,73	1,91	2,70	2,70	2,53
H_2	1,93	2,01	3,45	3,17	2,93
Pb	2,25	2,36	2,73	3,05	2,80
Cu/Cu^+	2,34	2,23	-	2,79	3,45
Cu/Cu^{2+}	2,36	-	3,31	2,89	3,28
Hg/Hg^+	-	-	3,63	-	3,73
Hg/Hg^{2+}	2,68	-	-	3,42	3,79
Ag	2,76	2,78	3,62	3,40	3,74
I	3,38	-	-	-	3,51
Br	3,76	-	-	-	4,01
Cl	3,96	-	-	-	4,29

Таблица У

Восстановительные потенциалы в жидком аммиаке
(25°C) (E^0 и E в круглых скобках - при-
ближенные значения потенциалов)

Полуреакция восстановления	E^0 , В (рН 0)
1	2
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	2,34
$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	2,3
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	2,2
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	2,17
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	2,08
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	2,06
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	2,04
$\bar{e} + \bar{e}_{\text{Am}}$	1,95
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	1,89
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	1,74
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	0,56
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	0,54
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	(0,2)
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	(0,1)
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	(0,0)
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	(0,0)
$\text{NH}_4^+ + \bar{e} = 1/2\text{H}_2 + \text{NH}_3$	0
$1/2\text{N}_2 + 3\text{NH}_4^+ + 3\bar{e} = 4\text{NH}_3$	-0,04
$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co}$	(-0,2)
$\text{Tl}^+ + \bar{e} = \text{Tl}$	-0,25
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,28
$\text{Cu} + \bar{e} = \text{Cu}$	-0,36
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	-0,40
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	-0,67
$3\text{N}_2\text{O} + 6\text{NH}_4^+ + 8\bar{e} = 2\text{N}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$	(-0,7)
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	-0,76
$\text{NO}_3^- + 6\text{NH}_4^+ + 5\bar{e} = 1/2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$	-1,17
$1/2\text{I}_{2\text{крит}} + \bar{e} = \text{I}^-$	-1,26
$1/2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$	-1,26
$1/2\text{Br}_{2\text{жидк}} + \bar{e} = \text{Br}^-$	-1,73
$1/2\text{Cl}_{2\text{газ}} + \bar{e} = \text{Cl}^-$	-1,91
$1/2\text{F}_{2\text{газ}} + \bar{e} = \text{F}^-$	-3,5

Полуреакция восстановления	$E, B (pH 14)$
1	2
$Ca(NH_2)_2 + 2\bar{e} = Ca + 2NH_2^-$	2,83
$LiNH_2 + \bar{e} = Li + NH_2^-$	2,70
$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	2,08
$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	2,06
$K^+ + \bar{e} = K$	2,04
$NaNH_2 + \bar{e} = Na + NH_2^-$	2,02
$\bar{e} = \bar{e}_{AM}$	1,95
$Zn(NH_2)_4^{2-} + 2\bar{e} = Zn + 4NH_2^-$	(1,8)
$Mn(NH_2)_4^{2-} + 2\bar{e} = Mn + 4NH_2^-$	(1,7)
$NH_3 + \bar{e} = 1/2 H_2 + NH_2^-$	1,59
$1/2 N_2 + 2NH_3 + 3\bar{e} = 3NH_2^-$	1,55
$Pb(NH_2)_3^- + 2\bar{e} = Pb + 3NH_2^-$	(1,4)
$Cd(NH_2)_4^{2-} + 2\bar{e} = Cd + 4NH_2^-$	(1,4)
$Cu(NH_2)_3^{2-} + \bar{e} = Cu + 3NH_2^-$	(1,3)
$Ni(NH_2)_4^{2-} + 2\bar{e} = Ni + 4NH_2^-$	(1,3)
$Tl(NH_2)_2^- + \bar{e} = Tl + 2NH_2^-$	(1,3)
$Hg_3N_2 + 4NH_3 + 6\bar{e} = 3Hg + 6NH_2^-$	(1,1)
$Ag(NH_2)_2^- + \bar{e} = Ag + 2NH_2^-$	(1,0)
$NO_3^- + 3NH_3 + 5\bar{e} = 1/2 N_2 + 3OH^- + 3NH_2^-$	0,14
$1/2 O_2 + NH_3 + 2\bar{e} = OH^- + NH_2^-$	0,06
$3N_2O + 3NH_3 + 8\bar{e} = 2N_3^- + 3OH^- + 3NH_2^-$	(0,0)
$1/2 I_{2, крист} + \bar{e} = I^-$	-1,26
$1/2 Br_{2, жидк} + \bar{e} = Br^-$	-1,73
$1/2 Cl_{2, газ} + \bar{e} = Cl^-$	-1,91
$1/2 F_{2, газ} + \bar{e} = F^-$	-3,50

Таблица VI

Константы кислотности и основности в водных растворах
(25°C)

Кислота	$-\lg$ константы кислотности (pK)	Основание	$-\lg$ константы основности (pK)
1	2	3	4
$HClO_4$	-7	ClO_4^-	21
HCl	-3	Cl^-	17
H_2SO_4	-3	HSO_4^-	17
HNO_3	-1	NO_3^-	15

I	2	3	4
H_3O^+	0	H_2O	14
H_3PO_4	2,1	$H_2PO_4^-$	11,9
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	2,2	$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$	11,8
CH_3COOH	4,7	CH_3COO^-	9,3
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	4,9	$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$	9,1
H_2CO_3	6,3	HCO_3^-	7,7
H_2S	7,1	HS^-	6,9
$H_2PO_4^-$	7,2	HPO_4^{2-}	6,8
$HClO$	7,6	ClO^-	6,4
HCN	9,2	CN^-	4,8
H_3BO_3	9,3	$B(OH)_4^-$	4,7
NH_4^+	9,3	NH_3	4,7
$Si(OH)_4$	9,5	$SiO(OH)_3^-$	4,5
HCO_3^-	10,3	CO_3^{2-}	3,7
H_2O_2	-	HO_2^-	2,3
$SiO(OH)_3^-$	12,6	$SiO_2(OH)_2^{2-}$	1,4
HS^-	14	S^{2-}	0
H_2O	14	OH^-	0
NH_3	~ 23	NH_2^-	-9
OH^-	~ 24	O^{2-}	~-10
CH_4	~ 34	CH_3^-	~-20

Таблица VII

Потенциалы акцепторных реакций

Реакция	E_{Cl^-} , кДж
I	2
$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow$	23,99
$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2$	21,65
$BiO^+ + Cl^- \rightleftharpoons BiOCl$	21,53
$Au(OH)_3 + Cl^- \rightleftharpoons AuCl(OH)_3^-$	21,02
$Hg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons HgCl^+$	17,68
$HgCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$	17,05
$Cu^+ + Cl^- \rightleftharpoons CuCl \downarrow$	16,55
$Au^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons AuCl_4^-$	12,37
$Hg_2Cl_2 + Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_3^-$	12,12
$Pt^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-}$	10,28

1	2
$Tl^+ + Cl^- \rightleftharpoons TlCl$	9,15
$Pd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons PdCl_4^{2-}$	8,15
$Au^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AuCl_2^-$	6,81
$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	6,63
$Ir^{3+} + 6Cl^- \rightleftharpoons IrCl_6^{3-}$	5,68
$ICl + Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^-$	5,43
$CuCl + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$	4,93
$Rh^{3+} + 6Cl^- \rightleftharpoons RhCl_6^{3-}$	4,93
$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CdCl^+$	4,93
$Cu^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	4,72
$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2^+$	4,59
$Sn^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons SnCl^+$	3,72
$Fe^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl^{2+}$	3,47
$Pb^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons PbCl^+$	3,09
$PbCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2^+$	2,72
$HgCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_3^-$	2,47
$Cr^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CrCl_2^+$	2,34
$HgCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$	1,73
$I_2 + Cl^- \rightleftharpoons I_2Cl^-$	0,99
$AgCl_2^- + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_4^{3-}$	0,74
$Fe^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl^+$	0,74
$ZnCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_2$	0,68
$ZnCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_4^{2-}$	0,35
$Br_2 + Cl^- \rightleftharpoons Br_2Cl^-$	0,26
$Zr^{4+} + Cl^- \rightleftharpoons ZrCl^{3+}$	0,18
$Zn^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_2$	- 0,06
$Zn^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_4^{2-}$	- 0,09
$Zn^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_3^-$	- 0,24
$Ba^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons BaCl_2$	- 0,24
$Cu^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CuCl^+$	- 0,49
$SnCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons SnCl_3^-$	- 0,49
$ZnCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_3^-$	- 0,62
$Zn^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons ZnCl^+$	- 0,79
$SnCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4^{2-}$	- 1,24

1	2
$\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2$	- 1,73
$\text{HgCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	- 2,47
$\text{CuCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^-$	- 3,72
$\text{PbCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_3^-$	- 4,43
$\text{CuCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_4^{2-}$	- 5,43

 E_{Br^-} , кДж

$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow$	30,39
$\text{Cu}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CuBr} \downarrow$	20,48
$\text{Au}^{3+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AuBr}_4^-$	14,88
$\text{Tl}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{TlBr} \downarrow$	13,33
$\text{Pt}^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PtBr}_4^{2-}$	11,12
$\text{Au}^+ + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AuBr}_2^-$	9,86
$\text{IBr} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IBr}_2^-$	6,44
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PbBr}_2$	6,44
$\text{Cd}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}^+$	4,18
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_2$	2,97
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$	2,97
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_3^-$	2,72
$\text{I}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{I}_2\text{Br}^-$	2,97; 2,72
$\text{Pb}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PbBr}^+$	2,72
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}$	2,28
$\text{CdBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_3^-$	1,96
$\text{CdBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_2$	1,80
$\text{CdBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}$	1,21
$\text{ZnBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_4^{2-}$	1,00
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_4^{2-}$	- 0,79
$\text{ZnBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_2$	- 1,00
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_2$	- 1,25
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_3^-$	- 1,42
$\text{Zn}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}^+$	- 1,51
$\text{ZnBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ZnBr}_3^-$	- 1,71
$\text{CuBr} \downarrow + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CuBr}_2^-$	5,58; -8,15

1	2
	E_{I^-} , кДж
$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI \downarrow$	39,71
$Au^+ + I^- \rightleftharpoons AuI \downarrow$	39,50
$Hg_2^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons Hg_2I_2 \downarrow$	34,69
$Hg^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons HgI_2 \downarrow$	33,02
$Cu^+ + I^- \rightleftharpoons CuI \downarrow$	29,68
$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	18,81
$Tl^+ + I^- \rightleftharpoons TlI \downarrow$	17,77
$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2$	9,78
$CuI + I^- \rightleftharpoons CuI_2$	8,78
$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$	7,90
$CdI_2 + I^- \rightleftharpoons CdI_3^-$	5,24
$Cd^{2+} + I^- \rightleftharpoons CdI^+$	5,14
$Pb^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons PbI_3^-$	4,451
$Cd^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons CdI_3^-$	4,160
$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$	4,096
$CdI_3^- + I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$	3,908
$Pb^{2+} + I^- \rightleftharpoons PbI^+$	3,720
$Cd^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons CdI_2$	3,658
$CdI^+ + I^- \rightleftharpoons CdI_2$	2,161
$ZnI_2 + I^- \rightleftharpoons ZnI_3^-$	- 0,125
$ZnI^+ + I^- \rightleftharpoons ZnI_2$	- 0,247
$AgI \downarrow + I^- \rightleftharpoons AgI_2^-$	- 1,313
$Zn^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons ZnI_3^-$	- 1,484
$Zn^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons ZnI_4^{2-}$	- 1,484
$ZnI_3^- + I^- \rightleftharpoons ZnI_4^{2-}$	- 1,484
$Zn^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons ZnI_2$	- 2,152
$Zn^{2+} + I^- \rightleftharpoons ZnI^+$	- 7,400

Рекомендуемая литература

1. Соловьев Ю.И. История учения о растворах. М., 1959. 581 с.
2. Вальден П.И. Теория растворов в их исторической последовательности. Гр., 1921. 196 с.
3. Теренин А.Н. Спектры поглощения растворов электролитов. - Успехи физ. наук, 1937, т.17, с.1-54.
4. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб., 1887. 520 с.; Растворы. М., 1959. 1163 с.
5. Arrhenius S. Theories of solution. Oxford, 1923. 247 p.
6. Кабулков И.А. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии. М., 1891. 215 с.
7. Шахпаров М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956. 507 с.
8. Соколов Н.Д. Водородная связь. - ЖВХО, 1972, т.17(3), с. 299-308.
9. Dryfus M. Non-empirical study of hydrogen bond between peptide units. - Theoret. Chim. Acta, 1970, t.19, p.20-37.
10. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн.1. М., 1962. 519 с.
11. Bader R.F.W. A model for the hydrogen bond and proton transfer reactions. - Canad. J. Chem., 1964, vol.42, p.1822-1834.
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 180 с.
13. Плесков В.А. Электродные потенциалы и энергия сольватации ионов. - Успехи химии, 1947, т.16, с.254-278.
14. Frank H.S., Wen W.J. III. Ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. - Disc. Farad. Soc., 1957, vol.24, p.133-140.
15. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1973. 302 с.
16. Born M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen. - Z. Phys., 1920, vol.1, S.45-48.
17. Noyes R.M. Thermodynamics of ion hydration as measures of effective dielectric properties of water. - J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol.84, p.513-522.
18. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1959. 396 с.
19. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solution with particular reference to the hydrogen and hydroxyl ions. - J. Chem. Phys., 1933, vol.1(8), p.515-548.
20. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968. 351 с.

21. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., 1936. 506 с.
22. Злановский А.Б. Новый метод расчета растворимости солей в многокомпонентных системах. - В кн.: Труды Ин-та галургии, 1949, т.21, с.26-144; Физико-химические свойства растворов. - Там же, с.359-370.
23. Инструкция по обозначению и терминологии для физико-химических величин и единиц. - Электрохимия, 1975, т.XI(2), с1780-1797.
24. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М. - Л., 1966. 631 с.
25. Ahrland S. Scales of softness for acceptors and donors. - Chem. Phys. Lett., 1968, vol.2(5), p.303-306.
26. Taube H. Electron transfer reactions of complex ions in solution. New York, 1970. 103 p.
27. Fitz I. Reaktionstypen in der anorganischen Chemie. Berlin, 1975. 466 S.
28. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., 1971. 592 с.
29. Charlot G., Gaugen R. Les methodes d'analyse des reactions en solution. Paris, 1951. 253 p.
30. Шукарев С.А. Современное значение Периодического закона Д.И.Менделеева и перспективы развития. - В кн.: 100 лет Периодического закона химических элементов. М., с.40-53.
31. Оксрелметрия /Под ред.Б.П.Никольского и В.В.Пальчевского. Л., 1975. 304 с.
32. Jolly W.L. Interpreting liquid ammonia chemistry with thermodynamics. - J. Chem. Educ., 1956, vol.33(10),p.512-517.
33. Gurney R.W. Ionic processes in solution. New York, 1953. 275 p.
34. Электрохимия в неводных растворах /Под ред.Н.М.Колотыркина. М., 1974. 440 с.
35. Brönsted J.N. Physical chemistry. London, 1937. 394 p.
36. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., 1967. 488 с.
37. Зайцев О.С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., 1973. 291 с.
38. Stum W., Morgan J.J. Aquatic chemistry. New York, 1970. 583 p.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Учение о растворах в историческом аспекте	3
Введение	3
1. Д.И.Менделеев о природе растворов	4
2. Противоречия теории электролитической диссоциации С.Аррениуса и менделеевской точки зрения на раствор	9
3. Развитие учений Д.И.Менделеева и С.Аррениуса	11
4. Правило фаз Гиббса	15
5. Закон Рауля	16
6. Осмотические явления	18
7. Структура воды и водородная связь	19
8. Структура водных растворов электролитов	30
9. Энергетические характеристики процесса растворения ...	34
10. Сольватация - гидратация	38
11. Сравнительные методы исследования и периодический закон	47
12. Некоторые особенности интерпретации экспериментальных результатов	53
II. Окислительно-восстановительные реакции	56
1. Химические реакции в растворах	56
2. Электрон-донорно-акцепторные реакции	60
3. Степень окисления и эффективный заряд атома	61
4. Окислительная и восстановительная емкость вещества ...	64
5. Восстановительный потенциал	65
6. Пределы существования веществ в водном растворе	71
7. Восстановительные потенциалы в нестандартных условиях	78
8. Влияние комплексообразования на восстановительные потенциалы	84
9. Влияние образования труднорастворимых соединений на восстановительные потенциалы	92
10. Диспропорционирование в растворах при окислительно-восстановительных реакциях	94
11. Причины инверсии уровней восстановительных потенциалов	97
12. Уровни восстановительных потенциалов галогенов и марганца	101
13. Роль кинетического фактора в определении восстановительного потенциала	109
14. Восстановительные потенциалы и Периодический закон ...	114
15. Восстановительный потенциал в неводных растворителях	116
III. Протон-донорно-акцепторные реакции	119
IV. Реакции комплексообразования в растворах как один из видов частикуло-донорно-акцепторных реакций ...	124
Заключение	127
Приложение I	129
Приложение II	139
Рекомендуемая литература	158