

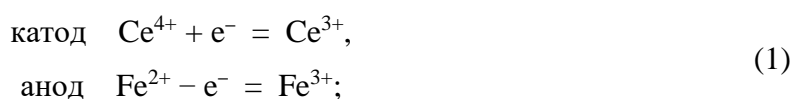
## Задачи №4

**Вариант «А».** Для процесса взаимодействия сульфата церия(IV) с сульфатом железа(II) в подкисленном водном растворе запишите уравнения: 1) электродных полуреакций, 2) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме, 3) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме. Используя значения стандартных равновесных электродных потенциалов  $E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.72 \text{ В}$  и  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ В}$ , 1) вычислите равновесный электродный потенциал системы для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов, 2) определите степень превращения и константу равновесия реакции (указать, для какой реакции приведена константа). Разницей между формальным и стандартным потенциалами можно пренебречь.

### Решение

Уравнения ...

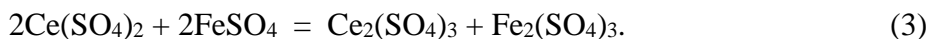
... электродных полуреакций:



... суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме:



... суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме:



Определим равновесный электродный потенциал системы  $E$ , используя уравнение Нернста для каждого из электродов:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}, \\ E &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}. \end{aligned}$$

Алгебраическая сумма этих уравнений:

$$2E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}. \quad (4)$$

Для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов (иными словами, «в точке эквивалентности»)  $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  и  $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ , откуда следует, что логарифм в выражении (4) равен нулю. Тогда  $2E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ , откуда потенциал

$$\begin{aligned} E &= \frac{E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{2} \\ &= \frac{1.72 + 0.77}{2} \text{ В} = 1.25 \text{ В}. \end{aligned} \quad (5)$$

Определим эквивалентную константу равновесия реакции (константу равновесия реакции, записанной в эквивалентной форме (2), т. е. где передаётся один электрон) для стандартной температуры:

$$K_{\text{eq}} = \exp \frac{F \Delta E^{\circ}}{RT} = 10^{F \Delta E^{\circ} / (\ln 10) RT} = 10^{(1.72 - 0.77) / 0.059} = 1.14 \cdot 10^{16},$$

где  $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ ,  $0.059 \text{ В} = (\ln 10) RT / F$  при  $T = 298 \text{ К}$ .

Для вычисления степени превращения  $\alpha$  выразим отношение  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  при потенциале системы  $E$  из уравнения Нернста:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \exp \frac{F(E - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}{RT}$$

Подставим в эту формулу выражение (5) для потенциала системы  $E$ :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \exp \frac{F(E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}{2RT} = \exp \frac{F\Delta E^{\circ}}{2RT} = \sqrt{\exp \frac{F\Delta E^{\circ}}{RT}} = \sqrt{K_{\text{eq}}}$$

Степень превращения

$$\alpha = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}}{\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 1} = \frac{\frac{\sqrt{K_{\text{eq}}}}{\sqrt{K_{\text{eq}}} + 1}}{\frac{\sqrt{K_{\text{eq}}}}{\sqrt{K_{\text{eq}}} + 1} + 1} = \frac{1.07 \cdot 10^8}{1.07 \cdot 10^8 + 1} = 1 - 9.35 \cdot 10^{-9}$$

### Разбалловка

- За электродные полуреакции  $2 \times 1 = \dots\dots\dots$  2 балла
- За суммарную реакцию в МИФ  $\dots\dots\dots$  1 балл
- За суммарную реакцию в МФ  $\dots\dots\dots$  1 балл
- За вычисление значения степени превращения ( $\alpha = 1 - 9.4 \cdot 10^{-9}$ , т. е.  $\alpha \approx 1$ )  $\dots$  2 балла
- За вычисление значения потенциала (1.25 В)  $\dots\dots\dots$  6 баллов
- За вычисление значения константы равновесия ( $K_{\text{eq}} = 1.14 \cdot 10^{16}$ )  $\dots\dots\dots$  3 балла

**Всего**  $\dots\dots\dots$  **15 баллов**

**Вариант «В».** Для процесса взаимодействия хлорида олова(II) с сульфатом железа(III) в подкисленном водном растворе запишите уравнения: 1) электродных полуреакций; 2) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме; 3) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме; 4) суммарной окислительно-восстановительной реакции в эквивалентной форме. Используя значения стандартных равновесных электродных потенциалов  $E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.15 \text{ В}$  и  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ В}$ , 1) вычислите равновесный электродный потенциал системы для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов, 2) определите константу равновесия реакции (указать, для какой реакции приведена константа). Разницей между формальным и стандартным потенциалами можно пренебречь.

### Разбалловка

- За электродные полуреакции  $2 \times 1 = \dots\dots\dots$  2 балла
- За суммарную реакцию в МИФ  $\dots\dots\dots$  1 балл
- За суммарную реакцию в МФ  $\dots\dots\dots$  1 балл
- За суммарную реакцию в ЭФ  $\dots\dots\dots$  2 балла
- За вычисление значения потенциала (0.36 В)  $\dots\dots\dots$  6 баллов
- За вычисление значения константы равновесия ( $9.1 \cdot 10^{20} / \pm 2e^-$ )  $\dots\dots\dots$  3 балла

**Всего**  $\dots\dots\dots$  **15 баллов**

**Вариант «С».** Для реакции окисления сульфата железа(II) перманганатом калия в подкисленном серной кислотой водном растворе запишите уравнения: 1) электродных полуреакций; 2) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме; 3) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме; 4) суммарной окислительно-восстановительной реакции в эквивалентной форме. Используя значения стандартных равновесных электродных потенциалов  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ В}$  и  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ В}$ , 1) вычислите равновесный электродный потенциал системы для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов (считать, что процесс протекает

при  $pH = 0 = \text{const}$ ), 2) определите константу равновесия реакции. Разницей между формальным и стандартным потенциалами можно пренебречь.

### Разбалловка

За электродные полуреакции $2 \times 1 =$ .....	2 балла
За суммарную реакцию в МИФ .....	1 балл
За суммарную реакцию в МФ .....	1 балл
За суммарную реакцию в ЭФ .....	2 балла
За вычисление значения потенциала (1.39 В) .....	6 баллов
За вычисление значения константы равновесия ( $1.2 \cdot 10^{125} / \pm 10e^-$ ) .....	3 балла

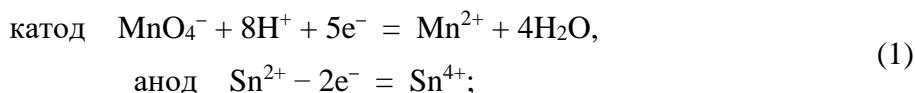
**Всего .....** 15 баллов

**Вариант «D».** Для реакции окисления хлорида олова(II) перманганатом калия в подкисленном серной кислотой водном растворе запишите уравнения: 1) электродных полуреакций; 2) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме; 3) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме; 4) суммарной окислительно-восстановительной реакции в эквивалентной форме. Используя значения стандартных равновесных электродных потенциалов  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ В}$  и  $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.15 \text{ В}$ , 1) вычислите равновесный электродный потенциал системы для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов (считать, что процесс протекает при  $pH = 0 = \text{const}$ ), 2) определите константу равновесия реакции. Разницей между формальным и стандартным потенциалами можно пренебречь.

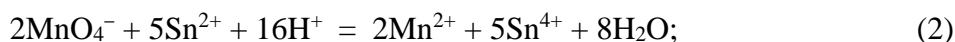
### Решение

Уравнения ...

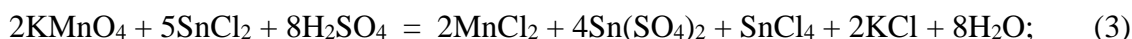
... электродных полуреакций:



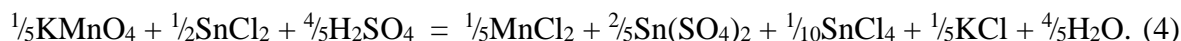
... суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме:



... суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме (один из вариантов):



... суммарной окислительно-восстановительной реакции в эквивалентной форме (один из вариантов):



Равновесный электродный потенциал системы  $E$  определим, используя уравнение Нернста для каждого из электродов:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}.$$

Линейная комбинация этих уравнений:

$$7E = 5E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 2E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}. \quad (5)$$

Для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов (иными словами, «в точке эквивалентности»)  $[Mn^{2+}]/[MnO_4^-] = [Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$ . Если  $pH = 0$ , то  $[H^+] = 1$  М. Значит, логарифм в выражении (5) равен нулю. Тогда  $7E = 5E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 2E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ , откуда потенциал

$$E = \frac{5E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 2E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}}{7} = \frac{5 \cdot 1.51 + 2 \cdot 0.15}{7} \text{ В} = 1.12 \text{ В}.$$

Определим константу равновесия для реакций (2) и (3) (где передаётся десять электронов) для стандартной температуры:

$$K = \exp \frac{zF\Delta E^{\circ}}{RT} = 10^{zF\Delta E^{\circ}/(\ln 10)RT} = 10^{10(1.51-0.15)/0.059} = 7.72 \cdot 10^{229},$$

где  $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ ,  $0.059 \text{ В} = (\ln 10)RT/F$  при  $T = 298 \text{ К}$ .

#### Разбалловка

За электродные полуреакции $2 \times 1 =$ .....	2 балла
За суммарную реакцию в МИФ .....	1 балл
За суммарную реакцию в МФ .....	1 балл
За суммарную реакцию в ЭФ .....	2 балла
За вычисление значения потенциала (1.12 В) .....	6 баллов
За вычисление значения константы равновесия ( $7.7 \cdot 10^{229} / \pm 10e^-$ ) .....	3 балла

**Всего .....** 15 баллов

**Вариант «Е».** Для процесса взаимодействия хлорида олова(II) с сульфатом церия(IV) в подкисленном водном растворе запишите уравнения: 1) электродных полуреакций; 2) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме; 3) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме; 4) суммарной окислительно-восстановительной реакции в эквивалентной форме. Используя значения стандартных равновесных электродных потенциалов  $E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.72 \text{ В}$  и  $E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.15 \text{ В}$ , 1) вычислите равновесный электродный потенциал системы для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов, 2) определите константу равновесия реакции (указать, для какой реакции приведена константа). Разницей между формальным и стандартными потенциалами можно пренебречь.

#### Разбалловка

За электродные полуреакции $2 \times 1 =$ .....	2 балла
За суммарную реакцию в МИФ .....	1 балл
За суммарную реакцию в МФ .....	1 балл
За суммарную реакцию в ЭФ .....	2 балла
За вычисление значения потенциала (0.67 В) .....	6 баллов
За вычисление значения константы равновесия ( $1.2 \cdot 10^{53} / \pm 2e^-$ ) .....	3 балла

**Всего .....** 15 баллов