

34 (075)

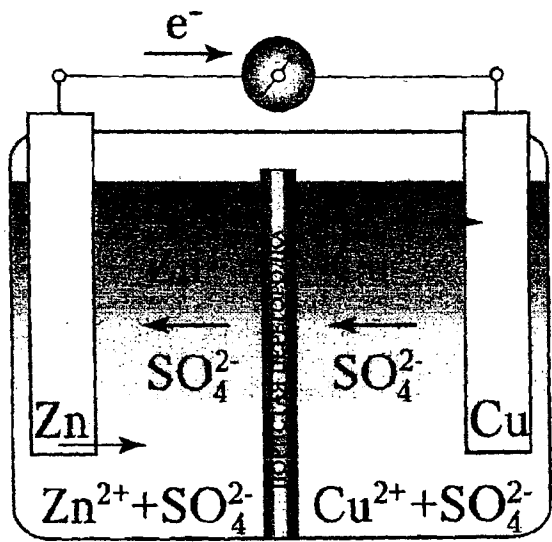
Л-840

Т.Л. Луканина
Т.Т. Овчинникова
В.Я. Сигаев

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Часть II

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург
2006

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т. Л. Луканина
Т. Т. Овчинникова
В. Я. Сигаев

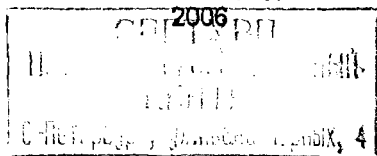
ОБЩАЯ ХИМИЯ

Часть II

Учебно-методическое пособие

796 645 / дубл

Санкт-Петербург



ББК 24.1я7

Л 840

УДК 546(075)

Луканина Т.Л., Овчинникова Т.Т., Сигаев В.Я. Общая химия: учебно-методическое пособие / под ред. проф. В.М. Гролянова. - Изд. 3-е, перераб. и доп. - ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2006. Часть II. 129 с. - ISBN 5-230-14367-3

Приводятся краткие теоретические основы и задания по соответствующим разделам общей химии и рекомендации по выполнению и оформлению домашних заданий. В приложениях имеются необходимые справочные таблицы. Пособие предназначено для индивидуальной самостоятельной работы студентов I курса всех форм обучения всех специальностей.

Табл. 6. Ил. 24.

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Российского государственного педагогического университета им А.И. Герцена Балашев К.П.;

канд. техн. наук, доцент кафедры технологии катализаторов Санкт-Петербургского технологического института (технический университет) Прокопенко А.Н.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебно-методического пособия.

ББК 24.1я7

ISBN 5-230-14367-3

© ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2006

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Учебное пособие посвящено двум основным разделам общей и неорганической химии: основным закономерностям химических процессов и основам электрохимии. Оба раздела являются продолжением общего курса, изучаемого студентами в первом семестре. Понятие об основных закономерностях позволит студентам получить общее представление о термодинамических функциях, скорости химических реакций и равновесии. Изучение окислительно-восстановительных процессов в курсе общей и неорганической химии связано не только с умением расставлять коэффициенты в окислительно-восстановительных (ОВ) уравнениях, но также с понятиями окислительно-восстановительного потенциала и направлением протекания химических реакций. Кроме того, в данный раздел общей химии входит тема, связанная с использованием ОВ процессов в технике, т.е. понятие о гальваническом элементе и электролизе.

С целью наилучшего усвоения материала студентам предлагаются краткое изложение основных теоретических вопросов и индивидуальные задания для отработки необходимых навыков в решении задач не только теоретического, но и практического характера.

В состав индивидуального задания входят задачи по разделам и темам. Для их решения требуется знание теоретических основ по данной теме, а также использование необходимых справочных данных, которые приведены в приложениях и соответствующей литературе. Список необходимой литературы прилагается.

Студент получает у преподавателя номер варианта и, в соответствии с приведенной таблицей вариантов, решает указанные номера из каждого раздела задания.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1. Энергетика химических процессов

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет эта реакция. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами (p , T , c и др.). При изменении параметров меняется и состояние системы. В термодинамике свойства системы рассматриваются при ее равновесном состоянии. Термодинамическое состояние системы называют равновесным в том случае, когда его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени. Термодинамика изучает возможность или невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. Но переходы должны осуществляться при термодинамическом равновесии с окружающей средой, т.е. очень медленно, а в идеале – бесконечно медленно [1, 2].

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых характеристическими функциями. К особенностям характеристических функций относятся их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы, а также зависимость их величин от количества или массы вещества, поэтому их принято относить к 1 моль вещества.

В нашем курсе рассматриваются четыре наиболее используемые в химии характеристические функции: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и энергия Гиббса G .

1.1. Внутренняя энергия, теплота и работа

При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы U . Внутренняя энергия включает в себя все виды энергии системы (энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц, внутриядерную и другие виды энергии, кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. Как и любая характеристическая функция, внутренняя энергия зависит от агрегатного состояния системы. **Внутренняя энергия представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты.** Внутреннюю энергию нельзя измерить. Однако можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях.

Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы A .

Теплота Q – количественная мера (форма передачи энергии). В виде теплоты энергия более нагретого тела передается менее нагретому телу (переноса вещества при этом не происходит).

Работа A – количественная мера направленного движения частиц, мера энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества под действием тех или иных сил.

В СИ теплота и работа измеряются в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж). В литературе встречаются выражения этих величин в калориях (1 кал(термохим.) = 4,184 Дж). Положительными считаются работа ($A > 0$), совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.1)$$

Согласно выражению (1.1), теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии: энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

1.2. Энтальпия системы и ее изменение

Работу A можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работ $A^{\text{внеш}}$ (кроме работы расширения)

$$A = A^{\text{внеш}} + p\Delta V, \quad (1.2)$$

где p – внешнее давление;
 ΔV – изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$);
 V_2 – объем продуктов реакции;
 V_1 – объем исходных веществ.

Соответственно, уравнение (1.1) при постоянном давлении запишется в виде

$$Q = \Delta U + A^{\text{внеш}} + p\Delta V.$$

Если исключить из рассмотрения электрическую, магнитную и все другие виды работы, кроме работы типа pV , т.е. при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то $A^{\text{внеш}} = 0$.

В этом случае уравнение (1.1) запишется

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.3)$$

Индекс p указывает на то, что перенос теплоты происходит при постоянном давлении.

Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (1.4)$$

Характеристическая функция

$$U + pV = H \quad (1.5)$$

называется энтальпией системы. Это одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении. Подставив уравнение (1.5) в (1.4), получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.6)$$

т.е. в случае $p = \text{const}$ теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH), обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/моль.

1.2.1. Тепловой эффект химических реакций

Количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в результате протекания химического процесса при постоянном давлении или объеме, равенстве температур исходных веществ и продуктов и при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется тепловым эффектом химической реакции.

Различают тепловые эффекты реакции при постоянном объеме (Q_V) и при постоянном давлении (Q_p). При постоянном давлении [см. уравнение (1.6)] тепловой эффект реакции¹ равен изменению энтальпии системы ΔH . Он называется также энтальпией реакции.

Если система находится в изохорических условиях ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), то из уравнения (1.3) следует

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.7)$$

т.е. в этом случае тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии системы.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стан-

дартном состоянии¹ (табл.), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается ΔH° .

Условия стандартного состояния веществ

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Простое жидкое вещество	Чистая жидкость
Простое газообразное	Парциальное давление 100 кПа (1 бар) или относительное давление ² 1
Простое растворенное	Концентрация ³ 1 моль/л

Стандартное состояние веществ не зависит от температуры.

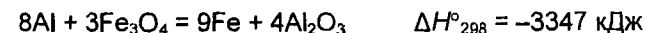
Тепловой эффект реакции зависит от температуры, поэтому в индексе обычно указывается температура ΔH_T или ΔH°_T , например, ΔH_{298} или ΔH°_{298} . Зависимость от температуры относительно мала и при приближенных вычислениях в расчет не принимается.

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется эндотермической.

1.2.2. Термохимические уравнения

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название термохимии.

Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Тепловой эффект записывается после уравнения реакции и может быть отнесен или ко всей реакции (измеряется в кДж), или к одному моль любого i -го участника реакции (измеряется в кДж/моль i), например, для реакции горения термитной смеси



или $\Delta H^\circ_{298} = -418,4$ кДж/моль Al, или $\Delta H^\circ_{298} = -1115,7$ кДж/моль Fe_3O_4 , или $\Delta H^\circ_{298} = -371,9$ кДж/моль Fe, или $\Delta H^\circ_{298} = -836,8$ кДж/моль Al_2O_3 .

Чтобы отнести энтальпию реакции к одному молю какого-либо вещества, термохимические уравнения могут иногда иметь дробные

¹ Стандартным состоянием вещества называется такое его агрегатное состояние, которое устойчиво при стандартных условиях и обладает наименьшим значением энтальпии [3, с. 184].

² Под относительным давлением p будем понимать отношение давления, выраженного в килоПаскалях (кПа) к 100 кПа, т.е. $\bar{p} = p/100 = 0,01p$.

³ Для идеального раствора, а для реального раствора - активность 1 моль/л.

¹ В большинстве случаев химические реакции протекают при постоянном давлении, поэтому в дальнейшем будут рассмотрены именно эти условия, кроме особо оговоренных исключений.

коэффициенты:

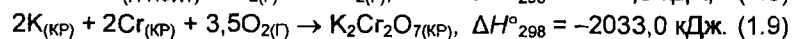


В данном случае тепловой эффект относят к 1 моль Al_2O_3 , например: $\Delta H^\circ_{298} = -1675,7 \text{ кДж/моль } \text{Al}_2\text{O}_3$.

В термохимических уравнениях записываются агрегатные состояния или модификации исходных веществ и продуктов реакции: г – газообразное, ж – жидкое, т – твердое, кр – кристаллическое, р – растворенное и др. В случае, если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например O_2 , N_2 , Al_2O_3 при 298 К, то их обычно не указывают. С термохимическими уравнениями можно оперировать как и с алгебраическими уравнениями.

1.2.3. Энтальпия (теплота) образования

Любое сложное вещество можно гипотетически или реально синтезировать из соответствующих количеств простых веществ в стандартных условиях, например:



Простые вещества, участвующие в приведенных реакциях, должны находиться в стандартных (термодинамически наиболее устойчивых) состояниях. При существовании у вещества двух или более аллотропных модификаций стандартным состоянием считается наиболее термодинамически стабильная форма. Например, для углерода известны четыре аллотропных модификации: алмаз, графит, карбин и фуллерен, но наиболее термодинамически устойчив графит.

Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в стандартных условиях, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, называют *стандартной энтальпией (теплотой) образования* $\Delta H^\circ_{f, 298}$.

Изменения энтальпий в реакциях (1.8) и (1.9) есть стандартные энтальпии образования диоксида углерода и дихромата калия, соответственно, тогда как изменение энтальпии в реакции (1.10) не является энтальпией образования диоксида углерода, так как в реакции (1.10) углерод не находится в стандартном состоянии:



Энтальпию образования вещества В обозначают $\Delta H_{f, В}$ (от англ. formation – образование). Величины энтальпий образования определены с той или иной степенью точности для нескольких тысяч веществ и сведены в таблицы (см. Приложение 1).

Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю. За нуль принимается также стандартная энтальпия образования катиона водорода

H^+ в водном растворе.

Значения $\Delta H^\circ_{f, 298}$ для разных соединений могут быть как положительными, так и отрицательными. Дело в том, что процесс образования соединений из элементарных веществ состоит из двух стадий: разложения молекул этих веществ на атомы и последующего соединения этих атомов в новых сочетаниях.

1.2.4. Закон Гесса

В 1840 году российский ученый Г.И. Гесс экспериментально установил закон, названный его именем: *тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.*

Большое практическое значение для расчетов тепловых эффектов химических реакций имеют следствия из закона Гесса:

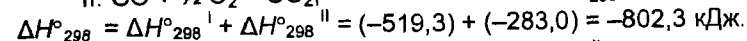
- изменение энтальпии химической реакции не зависит от числа ее промежуточных стадий;
- энтальпия прямой химической реакции равна взятой с противоположным знаком энтальпии обратной реакции;
- энтальпия прямой химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов минус сумма энтальпий образования исходных веществ.

Проиллюстрируем закон Гесса.

ПРИМЕР 1. Реакцию сгорания метана



можно провести через стадию образования СО:



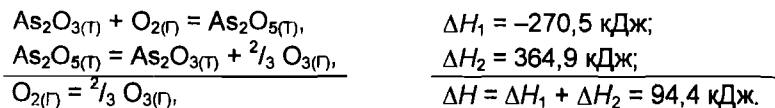
Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков, поэтому, если при проведении процесса система вернулась в исходное состояние, суммарное изменение энтропии системы равно нулю ($\Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_{298} \text{ I} - \Delta H^\circ_{298} \text{ II} = 0$).

Процессы, в которых система после последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называются *круговыми процессами* или *циклами*. Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах. В соответствии с законом Гесса, с термохимическими уравнениями можно проводить такие же операции, что и с алгебраическими уравнениями: сложение, вычитание и пр.

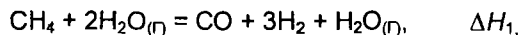
ПРИМЕР 2. Рассчитать энтальпию перехода одного моля кислорода в озон, исходя из энтальпий реакций окисления оксида мышьяка(III) кислородом и озоном:



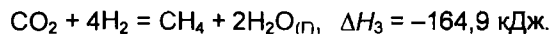
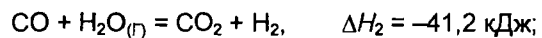
Решение. Для получения необходимого уравнения «перевернём» уравнение (1.12), затем разделим его на 3 и сложим с уравнением (1.11):



ПРИМЕР 3. Используя метод циклов, рассчитать изменение энтальпии ΔH_1 реакции взаимодействия метана с водяным паром



если известны соответствующие параметры реакций:



Решение. В результате этих трех реакций система вернулась в исходное состояние, поэтому:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0.$$

Тогда $\Delta H_1 = -\Delta H_2 - \Delta H_3 = +41,2 + 164,9 = +206,1 \text{ кДж}$.

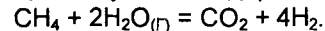
В общем виде тепловой эффект реакции

$$b\text{B} + d\text{D} = r\text{R} + m\text{M} \quad (1.13)$$

рассчитывается по уравнению

$$\Delta H^\circ_{298} = r\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ R}} + m\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ M}} - b\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ B}} - d\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ D}}. \quad (1.14)$$

ПРИМЕР 4. Рассчитать стандартную энтальпию (стандартный тепловой эффект) реакции получения водорода из природного газа



Решение. По следствию из закона Гесса составляем уравнение

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f, 298 \text{ CO}_2} + 4\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ H}_2} - \Delta H^\circ_{f, 298 \text{ CH}_4} - 2\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ H}_2\text{O}}.$$

Подставляя значения величин энтальпий образования из Приложения 1, получаем

$$\Delta H^\circ_{298} = 1 \cdot (-393,5) + 4 \cdot 0 - 1 \cdot (-74,8) - 2 \cdot (-241,7) = +164,7 \text{ кДж}.$$

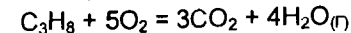
Данная реакция является эндотермической.

Можно также рассчитать значение энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, если известны энтальпии образования остальных реагентов и энтальпия химической

реакции. Например, энтальпию образования вещества D в уравнении (1.13) можно определить по видоизмененному уравнению (1.14)

$$\Delta H_{f, D} = \frac{r\Delta H_{f, R} + m\Delta H_{f, M} - b\Delta H_{f, B} - \Delta H}{d}. \quad (1.15)$$

ПРИМЕР 5. Рассчитать стандартную энтальпию образования пропана C_3H_8 , если стандартная энтальпия реакции его сгорания



равна $\Delta H^\circ_{298} = -2043,86 \text{ кДж/моль}$.

Решение. В соответствии с уравнением (1.15)

$$\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ C}_3\text{H}_8} = 3\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ CO}_2} + 4\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ H}_2\text{O}} - 5\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ O}_2} - \Delta H^\circ_{298}.$$

Подставив значение ΔH°_{298} и данные Приложения 1, получим $\Delta H^\circ_{f, 298 \text{ C}_3\text{H}_8} = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-241,7) - 5 \cdot 0 - (-2043,86) = -103,44 \text{ кДж/моль}$. Реакция образования пропана относится к экзотермическим процессам.

В ряде случаев возникает необходимость расчета теплового эффекта химической реакции при взаимодействии конкретных количеств веществ и наоборот.

ПРИМЕР 6. Определить количество теплоты, выделяющейся при гашении 100 кг извести водой при 25 °С.

Решение. Реакция гашения извести водой $\text{CaO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{г})$.

В соответствии с (1.14) $\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f, 298 \text{ Ca}(\text{OH})_2} - \Delta H^\circ_{f, 298 \text{ CaO}} - \Delta H^\circ_{f, 298 \text{ H}_2\text{O}}$
 $= -985,1 - (-635,1) - (-285,8) = -64,2 \text{ кДж}$.

Таким образом, при гашении водой 1 моль извести выделяется 64,2 кДж, а при гашении $v = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{100000}{56} \frac{\text{г}}{\text{г/моль}} = 1785,7 \text{ моль}$ выделится $\approx 1,1 \cdot 10^5 \text{ кДж}$.

ЗАДАНИЯ 1

Рассчитайте стандартную энтальпию реакций и установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими (предварительно подберите коэффициенты):

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{HF}_{(г)} + \text{N}_{2(г)} = \text{NF}_{3(г)} + \text{H}_{2(г)}$; | 13. $\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(т)} = \text{NaAlO}_{2(т)}$; |
| 2. $\text{CS}_{2(ж)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{SO}_{2(г)}$; | 14. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_{4(т)} + \text{H}_{2(г)} = \text{FeO}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$; |
| 3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(т) = \text{Al}_2\text{O}_{3(т)} + 3\text{SO}_3(г)$; | 15. $\text{FeO}_{(т)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$; |
| 4. $\text{P}_{(т)} + \text{CaO}_{(т)} = \text{P}_2\text{O}_5(т) + \text{Ca}_{(т)}$; | 16. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_{4(т)} + \text{C}_{(т)} = \text{FeO}_{(т)} + \text{CO}_{(г)}$; |
| 5. $\text{SO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{S}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; | 17. $\text{Fe}_2\text{O}_3(т) + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_3\text{O}_4(т) + \text{CO}_{2(г)}$; |
| 6. $\text{NiO}_{(т)} + \text{Al}_{(т)} = \text{Ni}_{(т)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$; | 18. $\text{TaCl}_5(т) + \text{Na}_{(т)} = \text{Ta}_{(т)} + \text{NaCl}_{(г)}$; |
| 7. $\text{CuO}_{(т)} + \text{C}_{(т)} = \text{Cu}_{(т)} + \text{CO}_{(г)}$; | 19. $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Fe}_{(т)} = \text{H}_{2(г)} + (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_{4(т)}$; |
| 8. $\text{CaCO}_3(т) = \text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_2(г)$; | 20. $\text{PbS}_{(т)} + \text{O}_2(г) = \text{PbO}_{(т)} + \text{SO}_2(г)$; |
| 9. $\text{Y}_{(т)} + \text{BaCl}_2(т) = \text{YCl}_3(г) + \text{Ba}_{(т)}$; | 21. $\text{Fe}_3\text{O}_4(т) + \text{CO}_{(г)} = \text{FeO}_{(т)} + \text{CO}_2(г)$; |
| 10. $\text{CuO}_{(т)} + \text{C}_{(т)} = \text{Cu}_{(т)} + \text{CO}_{(г)}$; | 22. $\text{CuCl}_2(г) + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CuO}_{(т)} + \text{HCl}_{(г)}$; |
| 11. $\text{ZnS}_{(т)} + \text{O}_2(г) = \text{ZnO}_{(т)} + \text{SO}_2(г)$; | 23. $\text{AgNO}_3(т) = \text{Ag}_{(т)} + \text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$; |
| 12. $\text{N}_2\text{H}_4(г) + \text{O}_2(г) = \text{N}_2(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | 24. $\text{Fe}_2\text{O}_3(т) + \text{H}_2(г) = \text{Fe}_3\text{O}_4(т) + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$; |

По термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими, и рассчитайте стандартную энтальпию образования продуктов [4]:

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 25. $2\text{Al}_2\text{O}_3(г) + 6\text{SO}_2(г) + 3\text{O}_2(г) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(г)$; | -1750 кДж; |
| 26. $2\text{CuO}_{(т)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(г)$; | -440 кДж; |
| 27. $4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{HNO}_3(ж)$; | -256 кДж; |
| 28. $2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г) = 2\text{H}_2\text{SO}_4(ж)$; | -462 кДж; |
| 29. $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2(г) + 2\text{CuO}_{(т)} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3(г)$; | -101 кДж; |
| 30. $2\text{PbO}_{(т)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(г)$; | -588 кДж; |
| 31. $\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + 2\text{SO}_3(г) + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaHSO}_4(г)$; | -650 кДж; |
| 32. $2\text{NH}_3(г) + \text{SO}_3(г) + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(г)$; | -451 кДж; |
| 33. $\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + 2\text{CO}_2(г) + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaHCO}_3(г)$; | -338 кДж; |
| 34. $\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + \text{SO}_2(г) + \text{S}_{(т)} = \text{Na}_2\text{SO}_3(г)$; | -402 кДж; |
| 35. $4\text{KOH}_{(т)} + \text{P}_4\text{O}_{10(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{KH}_2\text{PO}_4(г)$; | -1020 кДж; |
| 36. $\text{Ca}(\text{OH})_2(г) + \text{H}_3\text{PO}_4(ж) = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | -151 кДж. |

По термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими, и рассчитайте стандартную энтальпию образования реагентов (исходных веществ):

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 37. $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(г) = 2\text{MgO}_{(т)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$; | +510 кДж; |
| 38. $4\text{Na}_2\text{SO}_3(г) = 3\text{Na}_2\text{SO}_4(г) + \text{Na}_2\text{S}_{(т)}$; | -176 кДж; |
| 39. $2\text{Na}_2\text{HPO}_4(г) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(г) + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; | +58 кДж; |
| 40. $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(г) = \text{Cr}_2\text{O}_3(г) + \text{N}_2(г) + 5\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{NH}_3(г)$; | -89 кДж; |
| 41. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{NaOH}_{(т)} + \text{CO}_2(г) + 9\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | +662 кДж; |
| 42. $4\text{KClO}_4(г) = 2\text{KClO}_3(г) + 2\text{KCl}_{(т)} + 5\text{O}_2(г)$; | +60 кДж. |

По заданным термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию реакций образования указанных сложных веществ:

- | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------|
| 43. I. $4\text{As}_{(г)} + 3\text{O}_2(г) = 2\text{As}_2\text{O}_3(г)$; | -1328 кДж; | As_2O_5 |
| II. $\text{As}_2\text{O}_3(г) + \text{O}_2(г) = \text{As}_2\text{O}_5(г)$; | -261 кДж; | |
| 44. I. $2\text{C}_{(г)} + \text{O}_2(г) = 2\text{CO}_{(г)}$; | -220 кДж; | COF_2 |
| II. $\text{CO}_{(г)} + \text{F}_2(г) = \text{COF}_2(г)$; | -525 кДж; | |
| 45. I. $2\text{Cr}_{(г)} + 3\text{F}_2(г) = 2\text{CrF}_3(г)$; | -2224 кДж; | CrF_2 |
| II. $2\text{CrF}_3(г) + \text{Cr}_{(г)} = 3\text{CrF}_2(г)$; | -38 кДж; | |
| 46. I. $2\text{P}_{(г)} + 3\text{Cl}_2(г) = 2\text{PCl}_3(г)$; | -574 кДж; | PCl_5 |
| II. $\text{PCl}_5(г) = \text{PCl}_3(г) + \text{Cl}_2(г)$; | +88 кДж; | |
| 47. I. $2\text{Pb}_{(г)} + \text{O}_2(г) = 2\text{PbO}_{(г)}$; | -438 кДж; | PbO_2 |
| II. $2\text{PbO}_2(г) = 2\text{PbO}_{(г)} + \text{O}_2(г)$; | +116 кДж; | |
| 48. I. $\text{Zr}_{(г)} + \text{ZrCl}_4(г) = 2\text{ZrCl}_2(г)$; | +215 кДж; | ZrCl_2 |
| II. $\text{Zr}_{(г)} + 2\text{Cl}_2(г) = \text{ZrCl}_4(г)$; | -867 кДж; | |
| 49. I. $2\text{As}_{(г)} + 3\text{F}_2(г) = 2\text{AsF}_3(г)$; | -1842 кДж; | AsF_5 |
| II. $\text{AsF}_5(г) = \text{AsF}_3(г) + \text{F}_2(г)$; | +317 кДж; | |
| 50. I. $2\text{ClF}_5(г) = \text{Cl}_2\text{F}_6(г) + 2\text{F}_2(г)$; | +152 кДж; | Cl_2F_6 |
| II. $\text{Cl}_2(г) + 5\text{F}_2(г) = 2\text{ClF}_5(г)$; | -478 кДж; | |
| 51. I. $\text{Ce}_{(г)} + \text{O}_2(г) = \text{CeO}_2(г)$; | -1090 кДж; | Ce_2O_3 |
| II. $3\text{CeO}_2(г) + \text{Ce}_{(г)} = 2\text{Ce}_2\text{O}_3(г)$; | -332 кДж; | |
| 52. I. $\text{CuCl}_2(г) + \text{Cu}_{(г)} = 2\text{CuCl}_{(г)}$; | -56 кДж; | CuCl |
| II. $\text{Cu}_{(г)} + \text{Cl}_2(г) = \text{CuCl}_2(г)$; | -216 кДж; | |
| 53. I. $\text{HgBr}_2(г) + \text{Hg}_{(ж)} = \text{Hg}_2\text{Br}_2(г)$; | -38 кДж; | Hg_2Br_2 |
| II. $\text{HgBr}_2(г) = \text{Hg}_{(ж)} + \text{Br}_2(ж)$; | +169 кДж; | |
| 54. I. $\text{Ir}_{(г)} + 2\text{S}_{(г)} = \text{IrS}_2(г)$; | -144 кДж; | Ir_2S_3 |
| II. $2\text{IrS}_2(г) = \text{Ir}_2\text{S}_3(г) + \text{S}_{(г)}$; | +43 кДж; | |
| 55. I. $\text{C}_{(г)} + \text{O}_2(г) = \text{CO}_2(г)$; | -393,5 кДж; | CH_4 |
| II. $\text{CH}_4(г) + 2\text{O}_2(г) = 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{CO}_2(г)$; | -890,3 кДж; | |
| III. $\text{H}_2(г) + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; | -285,8 кДж; | |
| 56. I. $\text{Ca}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{CaO}_{(г)}$; | -635,6 кДж; | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| II. $\text{H}_2(г) + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; | -286 кДж; | |
| III. $\text{CaO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Ca}(\text{OH})_2(г)$; | -65,0 кДж; | |
| 57. I. $\text{C}_{(г)} + \text{O}_2(г) = \text{CO}_2(г)$; | -393,5 кДж; | C_2H_4 |
| II. $\text{H}_2(г) + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | -242 кДж; | |
| III. $\text{C}_2\text{H}_4(г) + 3\text{O}_2(г) = 2\text{CO}_2(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | -1323 кДж; | |
| 58. I. $\text{C}_{(г)} + \text{O}_2(г) = \text{CO}_2(г)$; | -393,5 кДж; | MgCO_3 |
| II. $2\text{Mg}_{(г)} + \text{O}_2(г) = 2\text{MgO}_{(г)}$; | -1202 кДж; | |
| III. $2\text{MgO}_{(г)} + \text{CO}_2(г) = \text{MgCO}_3(г)$; | -117,7 кДж; | |
| 59. I. $\text{Ca}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{CaO}_{(г)}$; | -635,6 кДж; | CaC_2 |
| II. $\text{CaO}_{(г)} + 3\text{C}_{(г)} = \text{CaC}_2(г) + \text{CO}_{(г)}$; | +460 кДж; | |
| III. $\text{C}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{CO}_{(г)}$; | -110 кДж; | |
| 60. I. $\text{MnO}_2(г) + 2\text{C}_{(г)} = \text{Mn}_{(г)} + 2\text{CO}_{(г)}$; | +293 кДж; | MnO_2 |
| II. $\text{C}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(г) = \text{CO}_{(г)}$; | -110 кДж; | |

- | | | |
|--------------------------------------------------------|------------|--------------|
| 61. I. $B_2O_3(г) + 3Mg(г) = 2B(г) + 3MgO(г);$ | -531 кДж; | B_2O_3 |
| II. $Mg(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = MgO(г);$ | -601 кДж; | |
| 62. I. $SiO_2(г) + 2Mg(г) = Si + 2MgO(г);$ | -290 кДж; | SiO_2 |
| II. $Mg(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = MgO(г);$ | -601 кДж; | |
| 63. I. $3Mg(г) + 2NH_3(г) = Mg_3N_2(г) + 3H_2;$ | -369 кДж; | Mg_3N_2 |
| II. $\frac{1}{2}N_2(г) + \frac{3}{2}H_2(г) = NH_3(г);$ | -46 кДж; | |
| 64. I. $Al(г) + 3H_2S(г) = Al_2S_3(г) + 3H_2;$ | -446 кДж; | Al_2S_3 |
| II. $H_2(г) + S(г) = H_2S(г);$ | -21 кДж; | |
| 65. I. $2Al(г) + 2NH_3(г) = 2AlN(г) + 3H_2(г);$ | -544 кДж; | AlN |
| II. $\frac{1}{2}N_2(г) + \frac{3}{2}H_2(г) = NH_3(г);$ | -46 кДж; | |
| 66. I. $8Al(г) + 3Fe_3O_4(г) = 4Al_2O_3(г) + 9Fe;$ | -3346 кДж; | $Fe_3O_4(г)$ |
| II. $2Al(г) + \frac{3}{2}O_2(г) = Al_2O_3(г);$ | -1675 кДж; | |
| 67. I. $2Al_2O_3(г) + 9C(г) = Al_4C_3(г) + 6CO(г);$ | +2482 кДж; | Al_4C_3 |
| II. $C(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = CO(г);$ | -110 кДж; | |
| III. $Al(г) + \frac{3}{2}O_2(г) = Al_2O_3(г);$ | -1675 кДж; | |
| 68. I. $SO_2(г) + 2H_2S(г) = 3S(г) + 2H_2O(ж);$ | -234 кДж; | H_2S |
| II. $S(г) + O_2(г) = SO_2(г);$ | -297 кДж; | |
| III. $H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(ж);$ | -286 кДж; | |
| 69. I. $PbO_2(г) + H_2(г) = PbO(г) + H_2O(г);$ | -183 кДж; | PbO_2 |
| II. $H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(г);$ | -242 кДж; | |
| III. $Pb(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = PbO(г);$ | -219 кДж; | |
| 70. I. $2ZnS(г) + 3O_2(г) = 2ZnO(г) + 2SO_2(г);$ | -890 кДж; | $ZnSO_4$ |
| II. $SO_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = SO_3(г);$ | -197 кДж; | |
| III. $ZnSO_4(г) = ZnO(г) + SO_3(г);$ | +234 кДж; | |
| IV. $Zn + S(г) = ZnS(г);$ | -201 кДж; | |
| 71. I. $4NH_3(г) + 5O_2(г) = 4NO(г) + 6H_2O(ж);$ | -1169 кДж; | NO |
| II. $4NH_3(г) + 3O_2(г) = 2N_2(г) + 6H_2O(ж);$ | -1530 кДж; | |
72. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды?
73. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л (н.у.) оксида азота?
74. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования жидкого этилового спирта.
75. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования FeS .
76. При взаимодействии 5 г металлического натрия с водой выделилось 40,25 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделилось 36,46 кДж теплоты. Рассчитайте ΔH°_f оксида натрия.

77. При взаимодействии 16 г CaC_2 с водой выделилось 31,3 кДж теплоты. Вычислите стандартную теплоту образования $Ca(OH)_2$.
78. При сгорании 9,3 г фосфора выделилось 229,5 кДж теплоты. Рассчитайте ΔH°_f оксида фосфора (V).
79. При восстановлении 25,4 г CuO углем (с образованием C) поглощается 16,48 кДж. Рассчитайте ΔH°_f CuO .
80. Определить ΔH°_f Fe_2O_3 , если на 80 г Fe_2O_3 в реакции $2Fe + Al_2O_3 = Fe_2O_3 + 2Al$ поглощается 426,5 кДж теплоты.
81. Разложение гремучей ртути при взрыве идет по реакции $Hg(ONC)_2 = Hg + 2CO + N_2$, $\Delta H^{\circ}_{298} = -364,2$ кДж. Определите объем выделившихся газов (н.у.) и количество теплоты при взрыве 1,5 кг гремучей ртути.
82. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования FeS .
83. При взаимодействии 20 г оксида натрия с водой выделилось 72,92 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г металлического натрия с водой выделилось 80,5 кДж теплоты. Рассчитайте ΔH°_f оксида натрия.
84. Вычислите стандартную теплоту образования гидроксида кальция, если при взаимодействии 24 г карбида кальция с водой выделилось 46,95 кДж теплоты.

2. Направление химических процессов

2.1. Энтропия и ее изменение при химической реакции

Все химические реакции практически делятся на две группы:

- самопроизвольные – протекающие без подвода энергии от внешнего источника, т.е. энергонезависимые (например, образование ржавчины на железе, растворение соли в воде);
- энергозависимые – протекающие при постоянной энергетической подпитке, т.е. не самопроизвольные (окислительно-восстановительные реакции на аноде и катоде при электролизе).

Для понимания химических процессов необходимо знать критерии самопроизвольных химических процессов и природу движущих сил.

Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Практика показывает, что большинство экзотермических реакций протекают самопроизвольно. Однако существуют самопроизвольные химические реакции, у которых $\Delta H > 0$, например, растворение некоторых солей (KCl , NH_4NO_3) в воде, испарение ацетона или этанола и т.п., поэтому условие $\Delta H < 0$ не может служить критерием самопроизвольного течения химических реакций.

Другой движущей силой самопроизвольного процесса является стремление системы к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному, а частиц (молекул, ионов, атомов) – к хаотичному движению. Например, если два сосуда с индивидуальными жидкостями, изолированные друг от друга, соединить через отверстие, то через некоторое время произойдет смешение жидкостей и система из упорядоченного состояния (две индивидуальные жидкости) перейдет в неупорядоченное (смесь жидкостей).

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название энтропии¹.

Самопроизвольные процессы, протекающие в изолированных системах, сопровождаются ростом энтропии – второй закон термодинамики.

Наряду с общим выражением энтропии, полезно для понимания ниже излагаемого материала обратиться к одному частному случаю. Если система получает некоторое количество теплоты Q обратимым

¹ Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется термодинамической вероятностью системы W . Число частиц в системе может составлять n моль, поэтому W выражается огромными числами $\sim n \cdot 6 \cdot 10^{23}!$ (факториал раз). Энтропией системы называется величина $S = R \ln W$, Дж/(моль·К), где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – работа 1 моль вещества. Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией S°_{298} .

путем при температуре T , то энтропия системы возрастает на величину $\Delta S = Q / T$. (2.1)

Если же теплота поступает в систему *необратимым* путем, энтропия системы возрастает на величину, большую, чем Q / T : $\Delta S = Q_{\text{необр}} / T$. (2.2)

Таким образом, величина Q / T представляет собой минимальное возрастание энтропии, осуществляемое только в условиях обратимого переноса теплоты, т.е. когда нагреваемая система находится в тепловом равновесии с нагревающим ее окружением. Теплота переходит от одного тела к другому вследствие того, что они не находятся в равновесии. Для того, чтобы перенос тепла осуществлялся обратимым путем, потребовалось бы бесконечно большое время. Подлинно обратимые процессы являются идеализациями реально протекающих необратимых процессов. Важно отметить, что в любом реальном (необратимом) процессе возрастание энтропии должно превышать величину Q / T , однако чем медленнее и осторожнее будет осуществляться перенос теплоты, тем меньше будет разница между величинами ΔS и Q / T .

В отличие от других термодинамических функций, для энтропии можно определить не только изменение, но и абсолютное значение.¹

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и, соответственно, энтропия вещества ($\Delta S_{\text{пл}}$), особенно резко – при его переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta S_{\text{кип}}$). Энтропия увеличивается при переходе вещества из кристаллического в аморфное состояние. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например, $S^\circ_{O, 298} = 160,9$ Дж/(моль·К); $S^\circ_{O_2, 298} = 205,0$ Дж/(моль·К); $S^\circ_{O_3, 298} = 238,8$ Дж/(моль·К).

Стандартное изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS°_{298}) (стандартная энтропия реакции) равно сумме стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. В результате протекания химической реакции

$$dD + bB = rR + mM$$

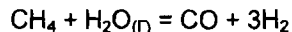
стандартное изменение энтропии системы

$$\Delta S^\circ_{298} = rS^\circ_{298 R} + mS^\circ_{298 M} - dS^\circ_{298 D} - bS^\circ_{298 B}. \quad (2.3)$$

¹ Это вытекает из высказанного в 1911г. М. Планком постулата, получившего название третьего закона термодинамики, согласно которому «при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю». Энтропии всех веществ всегда больше нуля и поэтому перед символом энтропии нет необходимости ставить знак дельта Δ .

796645/9400

ПРИМЕР 1. Определите энтропию реакции



при стандартных состояниях реагентов и продуктов процесса и 298 К.

Решение. В соответствии с уравнением (2.3) и данными Приложения 1

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{298} &= S^\circ_{298 \text{ CO}} + 3S^\circ_{298 \text{ H}_2} - S^\circ_{298 \text{ CH}_4} - S^\circ_{298 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}} = \\ &= 197,5 + 3 \cdot 130,5 - 186,3 - 188,7 = 214,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Энтропия системы в результате реакции возросла ($\Delta S > 0$).

Поскольку энтропия вещества в газообразном состоянии значительно выше, чем в жидком и твердом состояниях, то энтропия реакции положительна, если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ.

В химических процессах проявляются две тенденции:

- 1) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы (в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через ΔH);
- 2) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующееся возрастанием энтропии (характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса, т.е. $T\Delta S$).

Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов – стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций.

2.2. Энергия Гиббса и направленность химических реакций

Для изобарно-изотермических процессов энтальпийный и энтропийный факторы объединяет функция, называемая энергией Гиббса¹ процесса (ΔG), равная

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.4)$$

В соответствии с (1.5), $H = U + pV$, а при постоянном давлении

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2.5)$$

и, согласно первому закону термодинамики (1.1)

$$\Delta U = Q - A.$$

Допустим, что реакция не сопровождается выполнением электрической или какой-либо иной работы, кроме работы типа pV в ре-

¹ Эта функция названа в честь американского ученого Дж. У. Гиббса.

зультате расширения или сжатия реагентов и продуктов. Тогда, в соответствии, с (1.2) $A = p\Delta V$. Это позволяет записать

$$\Delta U = Q - p\Delta V,$$

$$\Delta H = Q - p\Delta V + p\Delta V = Q.$$

Последнее равенство означает, что изменение энтальпии при постоянном давлении совпадает с теплотой реакции. Этот вывод нам уже знаком. Подстановка Q вместо ΔH в уравнение (2.4) дает

$$\Delta G = Q - T\Delta S. \quad (2.6)$$

Выше мы уже упоминали, что для обратимых реакций $\Delta S = Q/T$, см. (2.1). Следовательно, $Q = T\Delta S$ и, таким образом, для обратимых реакций, проводимых при постоянных давлении и температуре, должно выполняться условие

$$\Delta G = 0. \quad (2.7)$$

Что же происходит со свободной энергией G при необратимых реакциях?

На этот вопрос можно ответить, если воспользоваться соотношением (2.2). Любая реальная, необратимая реакция сопровождается изменением энтропии, большим, чем Q/T . Следовательно, $\Delta S > Q/T$, или $T\Delta S > Q$. Отсюда следует, что, согласно уравнению (2.6), для необратимых реакций должно выполняться соотношение $\Delta G < 0$.

Оба полученных результата можно объединить в общий вывод:

Любая реакция, самопроизвольно протекающая при постоянных давлении и температуре, должна сопровождаться уменьшением энергии Гиббса G . Когда реакционная система достигает положения равновесия, G принимает минимальное значение, а ΔG становится равным нулю.

Такое поведение функции G графически изображено на рис. 2.1.

Проведем анализ уравнения (2.4) в виде

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T, \quad (2.8)$$

где $\Delta H^\circ_T = f(T) \neq const$ и $\Delta S^\circ_T = f(T) \neq const$ ¹, и рассмотрим возмож-

¹ Следует отметить, что абсолютные значения энтропий для продуктов реакций и исходных веществ, как правило, значительно возрастают с увеличением температуры.

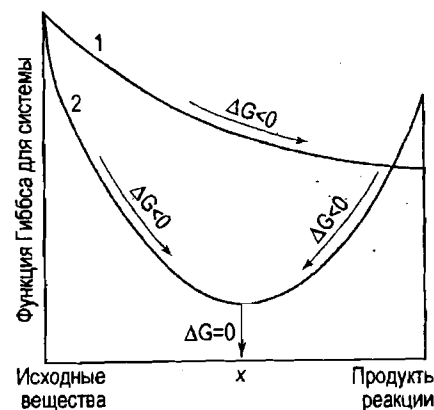


Рис. 2.1. Изменение энергии Гиббса в закрытой системе для необратимой (1) и обратимой (2) химических реакций (x — равновесный состав смеси)

ные варианты при проведении химических реакций:

- 1) $\Delta H^\circ_T < 0$; $\Delta S^\circ_T > 0$; в этом случае $\Delta G^\circ_T < 0$ при всех значениях температуры, процесс термодинамически возможен при любой температуре (например, реакция $C(\text{графит}) + \frac{1}{2} O_2 = CO$) (см. рис. 2.2, прямая 1);
- 2) $\Delta H^\circ_T < 0$; $\Delta S^\circ_T < 0$; в этом случае $\Delta G^\circ_T < 0$ при $T < \Delta H^\circ_T / \Delta S^\circ_T$, поэтому процесс термодинамически возможен при сравнительно низких температурах (например, реакция $CaO + CO_2 = CaCO_3$) (см. рис. 2.2, прямая 2);
- 3) $\Delta H^\circ_T > 0$; $\Delta S^\circ_T > 0$; в этом случае $\Delta G^\circ_T < 0$ при $T > \Delta H^\circ_T / \Delta S^\circ_T$, т.е. процесс термодинамически возможен при сравнительно высоких температурах. Пример: реакция $CH_4 + 2H_2O_{(г)} = CO_2 + 4H_2$ (см. рис. 2.2, прямая 3);
- 4) $\Delta H^\circ_T > 0$; $\Delta S^\circ_T < 0$; в этом случае $\Delta G^\circ_T > 0$ и процесс термодинамически невозможен при любой температуре.

Пример: реакция $CO = C(\text{графит}) + \frac{1}{2} O_2$ (см. рис. 2.2, прямая 4).

В тех случаях, когда энтропия практически постоянна ($\Delta S^\circ_T \approx 0$), по знаку ΔH°_T можно судить о возможности [$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_T < 0$, экзотермическая реакция (см. рис. 2.2, прямая 5)] или невозможности [$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_T > 0$, эндотермическая реакция (см. рис. 2.2, прямая 6)] химического процесса.

Для второго и третьего вариантов важной характеристикой процесса является предельная температура равновесности протекания прямой и обратной реакций, вычисляемая по выражению

$$T_{\text{пред}} < \Delta H^\circ_T / \Delta S^\circ_T.$$

Изменение энергии Гиббса химической реакции при стандартных термодинамических условиях ($T = 298 \text{ K}$ и $p = 100 \text{ кПа}$) можно вычислить по уравнению (2.8):

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta S^\circ_{298},$$

где ΔH°_{298} рассчитывается по уравнению (1.14), а ΔS°_{298} – по уравнению (2.3).

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния систе-

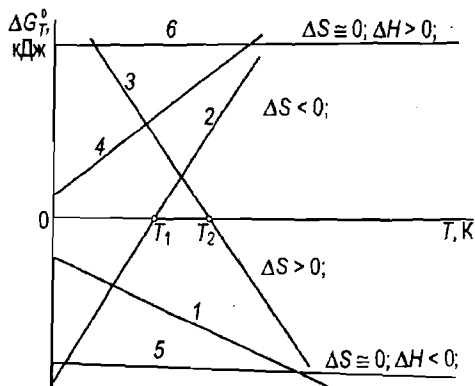


Рис. 2.2. Зависимость энергии Гиббса различных химических реакций от температуры

тогда как величина ΔS°_T – их разность, мало зависит от температуры, поэтому расчеты по формулам (2.3) и $\Delta S^\circ_{298} = \sum S^\circ_{298 \text{ Прод.}} - \sum S^\circ_{298 \text{ Исходн.}}$ должны давать близкие результаты. Это же замечание относится и к ΔH°_T и ΔG°_T .

мы, возможен, по аналогии с (1.14), другой вариант расчета ΔG°_{298} – по стандартным энергиям Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции $\Delta G^\circ_{f, 298}$:

$$\Delta G^\circ_{298} = r \Delta G^\circ_{f, 298 R} + m \Delta G^\circ_{f, 298 M} - d \Delta G^\circ_{f, 298 D} - b \Delta G^\circ_{f, 298 B},$$

где $\Delta G^\circ_{f, 298 B}$ и т.д. – стандартная энергия Гиббса образования вещества B.

Стандартной энергией Гиббса образования вещества B $\Delta G^\circ_{f, 298 B}$ называется изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых модификациях, проведенной в стандартных термодинамических условиях. В принципе стандартная энергия Гиббса образования вещества B $\Delta G^\circ_{f, 298 B}$ может быть определена при любой температуре, но чаще всего выбирают 298 K. Величина $\Delta G^\circ_{f, 298 B}$ равна нулю для простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых состояниях. Значения $\Delta G^\circ_{f, 298 B}$ приводятся в справочной литературе (см., например, Приложение 1).

Если в таблицах нет значений $\Delta G^\circ_{f, 298 B}$ для какого-либо сложного вещества, его можно вычислить по уравнению

$$\Delta G^\circ_{f, 298 B} = \Delta H^\circ_{f, 298 B} - 298 \cdot \Delta S^\circ_{f, 298 B}.$$

ПРИМЕР 2. Рассчитайте температуру равновесности протекания прямой и обратной реакции термического разложения карбоната магния, приняв стандартные значения энтальпии и энтропии реакции независимыми от температуры.

Решение: Вычислим стандартные энтальпии и энтропии реакции $MgCO_{3(кр)} \rightarrow MgO_{(кр)} + CO_{2(г)}$ для $T = 298 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= \Delta H^\circ_{f, 298 MgO_{(кр)}} + \Delta H^\circ_{f, 298 CO_{2(г)}} - \Delta H^\circ_{f, 298 MgCO_{3(кр)}} = \\ &= -601,4 - 393,5 - (-1095,9) = 101,0 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{298} &= S^\circ_{f, 298 MgO_{(кр)}} + S^\circ_{f, 298 CO_{2(г)}} - S^\circ_{f, 298 MgCO_{3(кр)}} = \\ &= 27,1 + 213,7 - 65,1 = 175,7 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

При термодинамическом равновесии в соответствии с (2.8):

$$\Delta G^\circ_T \cong \Delta H^\circ_{298} - T_{\text{ПРЕД}} \Delta S^\circ_{298} = 0,$$

откуда $T_{\text{ПРЕД}} = \Delta H^\circ_{298} / \Delta S^\circ_{298} = 101000 / 175,7 \approx 574,8 \text{ K}$.

Таким образом, данный пример соответствует третьему варианту анализа уравнения (2.8), т.е. при $T > 574,8 \text{ K}$ $\Delta G^\circ_T < 0$ протекает прямой процесс разложения карбоната магния.

ЗАДАНИЯ 2

Определите расчетом, будут или нет самопроизвольно протекать в изолированной системе при стандартных условиях нижеприведенные реакции (предварительно подберите коэффициенты):

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{HF}_{(г)} + \text{N}_{2(г)} = \text{NF}_{3(г)} + \text{H}_{2(г)}$; | 13. $\text{Na}_2\text{O}_{(г)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(г)} = \text{NaAlO}_{2(г)}$; |
| 2. $\text{CS}_{2(ж)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{SO}_{2(г)}$; | 14. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_{4(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{FeO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$; |
| 3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(г) = \text{Al}_2\text{O}_{3(г)} + \text{SO}_{3(г)}$; | 15. $\text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$; |
| 4. $\text{P}_{(г)} + \text{CaO}_{(г)} = \text{P}_2\text{O}_{5(г)} + \text{Ca}_{(г)}$; | 16. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_{4(г)} + \text{C}_{(г)} = \text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{(г)}$; |
| 5. $\text{SO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{S}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; | 17. $\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)}$; |
| 6. $\text{NiO}_{(г)} + \text{Al}_{(г)} = \text{Ni}_{(г)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(г)}$; | 18. $\text{TaCl}_5(г) + \text{Na}_{(г)} = \text{Ta}_{(г)} + \text{NaCl}_{(г)}$; |
| 7. $\text{CuO}_{(г)} + \text{C}_{(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{CO}_{(г)}$; | 19. $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Fe}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_{4(г)}$; |
| 8. $\text{CaCO}_3(г) = \text{CaO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$; | 20. $\text{PbS}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = \text{PbO}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)}$; |
| 9. $\text{U}_{(г)} + \text{BaF}_2(г) = \text{UF}_4(г) + \text{Ba}_{(г)}$; | 21. $\text{Fe}_3\text{O}_{4(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$; |
| 10. $\text{CuO}_{(г)} + \text{C}_{(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{CO}_{(г)}$; | 22. $\text{CuCl}_2(г) + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CuO}_{(г)} + \text{HCl}_{(г)}$; |
| 11. $\text{ZnS}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = \text{ZnO}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)}$; | 23. $\text{AgNO}_3(г) = \text{Ag}_{(г)} + \text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$; |
| 12. $\text{N}_2\text{H}_4(г) + \text{O}_2(г) = \text{N}_2(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | 24. $\text{Fe}_2\text{O}_3(г) + \text{H}_2(г) = \text{Fe}_3\text{O}_4(г) + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$. |

По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтропию продуктов:

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 25. $2\text{Al}_2\text{O}_3(г) + 6\text{SO}_2(г) + 3\text{O}_2(г) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -1727 \text{ Дж/К}$; |
| 26. $2\text{CuO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -867 \text{ Дж/К}$; |
| 27. $4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{HNO}_3(ж)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -681 \text{ Дж/К}$; |
| 28. $2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г) = 2\text{H}_2\text{SO}_4(ж)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -527 \text{ Дж/К}$; |
| 29. $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2(г) + 2\text{CuO}_{(г)} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -267 \text{ Дж/К}$; |
| 30. $2\text{PbO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -871 \text{ Дж/К}$; |
| 31. $\text{Na}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{SO}_3(г) + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaHSO}_4(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = +1 \text{ Дж/К}$; |
| 32. $2\text{NH}_3(г) + \text{SO}_3(г) + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -610 \text{ Дж/К}$; |
| 33. $\text{Na}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{CO}_2(г) + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaHCO}_3(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -369 \text{ Дж/К}$; |
| 34. $\text{Na}_2\text{O}_{(г)} + \text{SO}_2(г) + \text{S}_{(г)} = \text{Na}_2\text{SO}_3(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -130 \text{ Дж/К}$; |
| 35. $4\text{KOH}_{(г)} + \text{P}_4\text{O}_{10(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{KH}_2\text{PO}_4(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = -145 \text{ Дж/К}$; |
| 36. $\text{Ca}(\text{OH})_2(г) + \text{H}_3\text{PO}_4(ж) = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | $\Delta S^\circ_{298} = -95 \text{ Дж/К}$. |

По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтропию реагентов (исходных веществ):

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 37. $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(г) = 2\text{MgO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = +891 \text{ Дж/К}$; |
| 38. $4\text{Na}_2\text{SO}_3(г) = 3\text{Na}_2\text{SO}_4(г) + \text{Na}_2\text{S}_{(г)}$; | $\Delta S^\circ_{298} = -60 \text{ Дж/К}$; |
| 39. $2\text{Na}_2\text{HPO}_4(г) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(г) + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; | $\Delta S^\circ_{298} = +40 \text{ Дж/К}$; |
| 40. $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(г) = \text{Cr}_2\text{O}_3(г) + \text{N}_2(г) + 5\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{NH}_3(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = +661 \text{ Дж/К}$; |
| 41. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{NaOH}_{(г)} + \text{CO}_2(г) + 9\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; | $\Delta S^\circ_{298} = +1478 \text{ Дж/К}$; |
| 42. $4\text{KClO}_4(г) = 2\text{KClO}_3(г) + 2\text{KCl}_{(г)} + 5\text{O}_2(г)$; | $\Delta S^\circ_{298} = +871 \text{ Дж/К}$. |

Рассчитайте температуру равновесности протекания прямой и обратной реакции ($T_{\text{ПРЕД}}$) и температурный диапазон ($T_{\text{ПРЯМОЙ}} > T_{\text{ПРЕД}}$ или

$T_{\text{ПРЯМОЙ}} < T_{\text{ПРЕД}}$) протекания прямой реакции, приняв стандартные значения энтальпии и энтропии реакции независимыми от температуры:

43. $2\text{MgSO}_4(г) = 2\text{MgO}_{(г)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
44. $2\text{CaSO}_4(г) = 2\text{CaO}_{(г)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
45. $2\text{SrSO}_4(г) = 2\text{SrO}_{(г)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
46. $2\text{BaSO}_4(г) = 2\text{BaO}_{(г)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
47. $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(г) = 2\text{CaO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
48. $2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(г) = 2\text{SrO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
49. $2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(г) = 2\text{BaO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
50. $\text{Li}_2\text{CO}_3(г) = \text{Li}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2(г)$;
51. $\text{Na}_2\text{CO}_3(г) = \text{Na}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2(г)$;
52. $\text{K}_2\text{CO}_3(г) = \text{K}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2(г)$;
53. $\text{BeCO}_3(г) = \text{BeO}_{(г)} + \text{CO}_2(г)$;
54. $\text{CaCO}_3(г) + \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{CaO}_{(г)} + 2\text{CO}_{(г)}$;
55. $\text{SrCO}_3(г) + \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{SrO}_{(г)} + 2\text{CO}_{(г)}$;
56. $\text{BaCO}_3(г) + \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{BaO}_{(г)} + 2\text{CO}_{(г)}$;
57. $\text{Li}_2\text{SO}_4(г) + 4\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{Li}_2\text{S}_{(г)} + 4\text{CO}_{(г)}$;
58. $\text{Na}_2\text{SO}_4(г) + 4\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{Na}_2\text{S}_{(г)} + 4\text{CO}_{(г)}$;
59. $\text{K}_2\text{SO}_4(г) + 4\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{K}_2\text{S}_{(г)} + 4\text{CO}_{(г)}$;
60. $\text{Na}_2\text{CO}_3(г) + 2\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 2\text{Na}_{(г)} + 3\text{CO}_{(г)}$;
61. $\text{Li}_2\text{CO}_3(г) + 2\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 2\text{Li}_{(г)} + 3\text{CO}_{(г)}$;
62. $\text{K}_2\text{CO}_3(г) + 2\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 2\text{K}_{(г)} + 3\text{CO}_{(г)}$;
63. $2\text{NaNO}_3(г) = 2\text{NaNO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
64. $2\text{KNO}_3(г) = 2\text{KNO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
65. $2\text{CaO}_{(г)} + 2\text{Cl}_2(г) = 2\text{CaCl}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
66. $\text{Ca}(\text{OH})_2(г) + \text{CO}_{(г)} = \text{CaCO}_3(г) + \text{H}_2(г)$;
67. $6\text{Ca} + \text{NH}_3(г) = \text{Ca}_3\text{N}_2(г) + 3\text{CaH}_2(г)$;
68. $\text{MgO}_{(г)} + \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{Mg}_{(г)} + \text{CO}_{(г)}$;
69. $3\text{CaH}_2(г) + \text{N}_2(г) = \text{Ca}_3\text{N}_2(г) + 3\text{H}_2(г)$;
70. $4\text{CaO}_{(г)} + 2\text{Al}_{(г)} = 3\text{Ca}_{(г)} + \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2(г)$;
71. $\text{CaO}_{(г)} + 3\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{CaC}_2(г) + \text{CO}_{(г)}$;
72. $\text{CaCO}_3(г) + \text{SiO}_2(г) = \text{CaSiO}_3(г) + \text{CO}_2(г)$;
73. $\text{CaCO}_3(г) + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CaS}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2(г)$;
74. $\text{CaF}_2(г) + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CaO}_{(г)} + 2\text{HF}_{(г)}$;
75. $\text{CaCl}_2(г) + \text{K}_2\text{SO}_4(г) = \text{CaSO}_4(г) + 2\text{KCl}_{(г)}$;
76. $3\text{Li}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Al}_{(г)} = 6\text{Li}_{(г)} + \text{Al}_2\text{O}_3(г)$;
77. $\text{Li}_2\text{CO}_3(г) + \text{Al}_2\text{O}_3(г) = 2\text{LiAlO}_2(г) + \text{CO}_2(г)$;
78. $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(г) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(г) + 6\text{SO}_2(г) + 3\text{O}_2(г)$;
79. $2\text{NiSO}_4(г) = 2\text{NiO}_{(г)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
80. $2\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_{(г)} = 2\text{NiO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г) + 12\text{H}_2\text{O}_{(г)}$;
81. $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(г) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(г) + 6\text{SO}_2(г) + 3\text{O}_2(г)$;
82. $2\text{PbSO}_4(г) = 2\text{PbO}_{(г)} + 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
83. $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(г) = 2\text{PbO}_{(г)} + 4\text{NO}_2(г) + \text{O}_2(г)$;
84. $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(г) = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(г) + 6\text{SO}_2(г) + 3\text{O}_2(г)$.

3. Химическое равновесие

Химическим равновесием называют неизменное во времени (при постоянных давлении, объеме и температуре) состояние системы, содержащей исходные вещества и продукты реакции, способные к химическому взаимодействию.

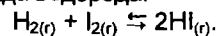
Различают истинное и заторможенное химическое равновесие.

Выделяют три признака истинного химического равновесия:

1. При отсутствии внешнего воздействия система сколь угодно долго во времени сохраняет равновесный состав.
2. Состояние равновесия может быть достигнуто как со стороны прямой, так и со стороны обратной реакции.
3. Любое незначительное внешнее воздействие (изменение температуры, давления, концентрации взаимодействующих веществ) смещает равновесие и приводит его к новому состоянию.

Истинное химическое равновесие является динамическим, поскольку скорости прямой и обратной реакций не равны нулю, нулю равна наблюдаемая скорость всего процесса. Такие химические реакции, поскольку они протекают одновременно в двух противоположных направлениях, называют обратимыми, что обозначается знаком обратимости \rightleftharpoons .

В качестве примера системы, находящейся в состоянии истинного химического равновесия, можно привести равновесную смесь газообразных водорода, йода и йодида водорода:



Заторможенное химическое равновесие наблюдается в тех некоторых случаях химических реакций, когда истинное химическое равновесие не может быть достигнуто из-за различных «препятствий», тормозящих взаимодействие веществ. В качестве примера можно привести смесь $\text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, находящуюся при комнатной температуре. Состав такой смеси может оставаться постоянным очень долго, так как скорость реакции между водородом и кислородом при низких температурах ничтожно мала. Если в эту систему ввести катализатор (мелкодисперсную платину), газы H_2 и O_2 прореагируют между собой с образованием паров воды. С удалением катализатора система не возвратится в прежнее равновесное состояние, так как оно было метастабильным (неустойчивым).

3.1. Энергия Гиббса и концентрация

Для определения величины ΔG в условиях, отличных от стандартных, используют уравнение зависимости изобарно-изотермического потенциала от концентрации и температуры.

С учетом выражения (1.5) уравнение функции энергии Гиббса

$G = H - TS$ можно записать в следующем виде:

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (3.1)$$

Вместо небольших, но конечных изменений (ΔG , ΔU , ΔS), происходящих при постоянной температуре, которые учитываются в уравнениях (2.4) и (2.5), рассмотрим бесконечно малые изменения (dG , dU и dS), происходящие при произвольных экспериментальных условиях. Тогда уравнение, при помощи которого вводится энергия Гиббса, дает

$$G = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Если воспользоваться такими бесконечно малыми изменениями, то первый закон термодинамики выразится следующим образом:

$$dU = dQ - dA, \quad (3.2)$$

и выражение для энергии Гиббса принимает вид

$$dG = dQ - dA + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Упростим это выражение. Если реакция протекает при постоянной температуре, то $SdT = 0$, поскольку dT равно нулю. Если реакция протекает обратимо, то $dQ = TdS$, а если единственной совершаемой в ходе реакции работой является работа типа pV , то $dA = pdV$. В правой части последнего уравнения все члены, за исключением одного, взаимно сокращаются, и мы получаем

$$dG = Vdp. \quad (3.3)$$

Для 1 моль идеального газа $V = RT/p$ (уравнение Менделеева – Клапейрона) и, следовательно,

$$dG = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p. \quad (3.4)$$

Интегрируя последнее уравнение, находим

$$G_2 = G_1 + RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (3.5)$$

Это уравнение позволяет, зная молярную энергию Гиббса идеального газа G_1 при парциальном давлении p_1 , вычислить его молярную энергию Гиббса G_2 при парциальном давлении p_2 . Хотя уравнение (3.5) выведено для обратимой реакции, оно в равной мере применимо и к необратимым процессам, поскольку энергия Гиббса G является функцией состояния и ее изменения не зависят от способа перехода из состояния 1 в состояние 2.

Допустим теперь, что состояние 1 является стандартным состоянием, соответствующим парциальному давлению 1 атм., а состояние 2 произвольно. Тогда уравнение (3.5) может быть записано в общем виде

$$G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right), \quad (3.6)$$

где $p^\circ = 1$ атм. В качестве энергии Гиббса соединения в стандартном

состоянии, G° , можно использовать его энергию Гиббса образования, взяв ее значение из справочной литературы, где указаны величины ΔG° при 298 К. Такая замена оправдана, поскольку в любой химической реакции выполняется закон сохранения вещества, а реагенты и продукты должны быть получены из *одинаковых по типу и количеству элементов* в их стандартных состояниях. Если применять уравнение (3.6) к изменениям энергии Гиббса ΔG реакций, то вклады элементов в их стандартных состояниях в левой и правой частях уравнения реакции (для реагентов и продуктов) взаимно компенсируются.

Отношение парциального давления вещества к его парциальному давлению в стандартном состоянии называют безразмерным (относительным) парциальным давлением, обозначая его \tilde{p} :

$$\tilde{p} = p / p^\circ. \quad (3.7)$$

Рассмотрим газофазную реакцию общего вида, в которой d моль вещества D соединяются с b моль вещества B, в результате чего образуется r моль вещества R и m моль вещества M:



Изменение энергии Гиббса для такой реакции равно

$$\Delta G = rG_R + mG_M - dG_D - bG_B. \quad (3.9)$$

Каждую из входящих в это равенство свободных энергий можно выразить через \tilde{p} соответствующего вещества:

$$G_R = G_R^\circ + RT \ln \tilde{p}_R,$$

$$G_M = G_M^\circ + RT \ln \tilde{p}_M,$$

$$G_D = G_D^\circ + RT \ln \tilde{p}_D,$$

$$G_B = G_B^\circ + RT \ln \tilde{p}_B.$$

Теперь подставим их в уравнение (3.9). Получим

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad (3.10)$$

$$\text{где} \quad \Delta G^\circ = rG_R^\circ + mG_M^\circ - dG_D^\circ - bG_B^\circ \quad (3.11)$$

$$\text{и} \quad Q = \frac{\tilde{p}_R^r \cdot \tilde{p}_M^m}{\tilde{p}_D^d \cdot \tilde{p}_B^b}. \quad (3.12)$$

Уравнение (3.10) дает изменение энергии Гиббса для реакции при произвольных условиях.

При достижении *равновесия* ($\Delta G = 0$) уравнение (3.10) принимает вид

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\bar{p}_R^r \cdot \bar{p}_M^m}{\bar{p}_D^d \cdot \bar{p}_B^b},$$

где $\bar{p}_R^r, \bar{p}_M^m, \bar{p}_D^d, \bar{p}_B^b$ – *равновесные значения безразмерных (относительных) парциальных давлений*.

Выражение под знаком логарифма, представляющее собой отношение произведения *равновесных* относительных парциальных давлений продуктов к произведению относительных парциальных давлений исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется *константой равновесия*:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \approx -8,31 \cdot T \cdot 2,3 \lg K = -19,1 \cdot T \cdot \lg K. \quad (3.13)$$

При определенных условиях относительные парциальные давления реагентов могут быть заменены парциальными давлениями или концентрациями¹. В этих случаях константа равновесия, выраженная через парциальные давления K_p или через равновесные концентрации K_c , принимает вид

$$K_p = \frac{p_R^r \cdot p_M^m}{p_D^d \cdot p_B^b}; \quad (3.14)$$

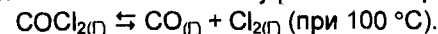
$$K_c = \frac{[R]^r \cdot [M]^m}{[D]^d \cdot [B]^b}. \quad (3.15)$$

Уравнения (3.13) и (3.14) представляют собой варианты *закона действующих масс* для обратимых реакций в состоянии равновесия.

При постоянной температуре отношение равновесных концентраций (парциальных давлений) конечных продуктов к равновесным концентрациям (парциальным давлениям) исходных реагентов, возведенных, соответственно, в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, *величина постоянная*².

Константа равновесия определяется по известной ΔG° химической реакции или при известных равновесных концентрациях реагирующих веществ.

ПРИМЕР 1. Вычислите константу равновесия реакции



Решение: Рассчитаем стандартные энтальпии, энтропии (приняв $\Delta H_{f,B,T}^\circ = \Delta H_{f,B,298}^\circ$, также для S) и изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{f,\text{CO},298}^\circ + \Delta H_{f,\text{Cl}_2,298}^\circ - \Delta H_{f,\text{COCl}_2,298}^\circ = -110,5 + 0 - (-220,9) = +110,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{\text{CO},298}^\circ + S_{\text{Cl}_2,298}^\circ - S_{\text{COCl}_2,298}^\circ = 197,5 + 223,0 - 283,7 = 136,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Согласно уравнениям (2.8) и (3.13):

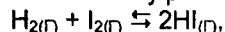
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = 110400 - 373 \cdot 136,8 = 59373,4 \text{ Дж/моль};$$

¹ Равновесные молярные концентрации, не изменяющиеся во времени, принято обозначать квадратными скобками.

² Закон впервые вывели К. Гульдберг и П. Вааге в 1867 г., исходя из кинетических соображений; его термодинамический вывод позже представил Вант-Гофф.

$$\lg K = -\frac{\Delta G_T^0}{19,1 \cdot T} = -\frac{59373,4}{19,1 \cdot 373} \approx -8,33, \text{ тогда } K \approx 4,7 \cdot 10^{-9}.$$

ПРИМЕР 2. Вычислите константу равновесия реакции



если равновесная смесь в объеме 10 л содержит 1,6 г H_2 ; 93,6 г I_2 и 377,6 г HI .

Решение. Определим, какое число молей H_2 , I_2 и HI содержится в объеме 10 л, для чего разделим массы этих веществ на их молярные массы:

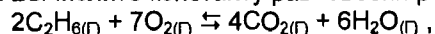
$$\nu_{\text{H}_2} = \frac{1,6}{2} = 0,8 \text{ моль } \text{H}_2; \nu_{\text{I}_2} = \frac{93,6}{254} = 0,37 \text{ моль } \text{I}_2; \nu_{\text{HI}} = \frac{377,6}{128} = 2,9 \text{ моль } \text{HI}.$$

Таким образом, учитывая, что объем смеси равен 10 л, равновесные молярные концентрации этих веществ равны: $[\text{H}_2] = 0,08$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,037$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,3$ моль/л. Подставив эти значения в выражение константы равновесия (3.14), получим

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(0,3)^2}{0,08 \cdot 0,037} = 30,4.$$

Если по условию задачи известна равновесная концентрация только одного из нескольких продуктов реакции, то для расчета K_c необходимо вычислить незадаанные равновесные концентрации продуктов (см. следующий пример).

ПРИМЕР 3. Вычислите константу равновесия реакции



если равновесные концентрации C_2H_6 , O_2 и CO_2 составили, соответственно, 0,2; 1,3 и 0,6 моль/л.

Решение. Исходя из уравнения реакции понятно, что образованию 4 моль CO_2 соответствует образование 6 моль H_2O , а образованию 0,6 моль CO_2 соответствует образование x моль H_2O . На основании этой пропорции равновесная концентрация H_2O равна $x = (0,6 \cdot 6) / 4 = 0,9$ моль.

$$\text{Тогда } K_c = \frac{[\text{CO}_2]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{C}_2\text{H}_6]^2 \cdot [\text{O}_2]^7} = \frac{(0,6)^4 \cdot (0,9)^6}{(0,2)^2 \cdot (1,3)^7} \approx 0,27.$$

Константа химического равновесия связывает концентрации всех веществ, участвующих в обратимой химической реакции. Нельзя изменять концентрацию ни одного из веществ, не вызывая тем самым изменения концентрации всех других до значений, обеспечивающих неизменную величину константы равновесия.

ПРИМЕР 4. В систему $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$, находящуюся в состоянии равновесия ($[\text{SO}_3] = 0,2$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{SO}_2] = 0,2$ моль/л), дополнительно ввели 0,3 моль/л NO_2 , в результате чего установилось новое равновесное состояние системы. Вычислите новые равновесные концентрации всех веществ.

Решение. Определим величину константы равновесия

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{NO}_2]} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,2 \cdot 0,1} = 4.$$

Поскольку константа равновесия при фиксированной температуре остается постоянной, очевидно, что при новом состоянии равновесия равновесные концентрации NO и SO_3 должны повыситься, а SO_2 и NO_2 , наоборот, понизиться. Допустим, что смещение реакции вправо привело к образованию x моль NO . В этом случае новые равновесные концентрации $[\text{B}]$ можно определить, пользуясь уравнением реакции

$$\begin{array}{ccccccc} \text{SO}_{2(\text{г})} & + & \text{NO}_{2(\text{г})} & = & \text{NO}_{(\text{г})} & + & \text{SO}_{3(\text{г})} \\ [\text{B}] & & 0,1 + 0,3 - x & & 0,4 + x & & 0,2 + x \end{array}$$

и условием, что

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{NO}_2]} = \frac{(0,4 + x) \cdot (0,2 + x)}{(0,2 - x) \cdot (0,4 - x)} = 4.$$

Отсюда $3x^2 - 3x + 0,24 = 0$, т. е. получили квадратное уравнение с одним неизвестным типа $ax^2 + bx + c = 0$, корни которого находятся по формуле:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Решив это уравнение, получим: $x_1 = 2,97$; $x_2 = 0,088$. По условию задачи подходит только значение x_2 . Следовательно, новые равновесные концентрации таковы: $[\text{NO}] = 0,488$; $[\text{SO}_3] = 0,288$; $[\text{SO}_2] = 0,112$ и $[\text{NO}_2] = 0,312$ моль/л.

В ряде случаев возникает необходимость, исходя из известных равновесных концентраций реагентов $[\text{B}]$, рассчитать их начальные концентрации $C_{0,\text{B}}$. В задачах этого раздела предполагается, что подход к состоянию равновесия обратимой реакции происходит в прямом направлении, т.е. в начальный момент реакции



концентрации газообразных исходных реагентов имеют некоторые значения $C_{0,\text{D}}$ и $C_{0,\text{B}}$, а концентрации газообразных продуктов $C_{0,\text{R}}$ и $C_{0,\text{M}}$ равны нулю. Твердые и жидкие вещества, если они участвуют в реакции, считаются нелетучими и в газовой фазе никакой концентрации не создают. Необходимо учитывать, что при протекании в прямом направлении происходит уменьшение концентрации газообразных исходных вещества, обозначаемое как ΔC_{B} , т.е. $\Delta C_{\text{B}} = C_{0,\text{B}} - [\text{B}]$, а

для газообразных продуктов происходит увеличение концентрации на ΔC_M , т.е. $\Delta C_M = C_{0,M} + [M] = 0 + [M] = [M]$.

ПРИМЕР 5. В момент равновесия системы $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ концентрации веществ (моль/л) составляют: $[N_2] = 3$; $[H_2] = 9$; $[NH_3] = 4$. Какова была исходная концентрация азота?

Решение. Для нахождения исходной концентрации C_{0, N_2} азота нужно к равновесной концентрации $[N_2]$ азота прибавить число молей ΔC_{N_2} азота, израсходованных на образование равновесной концентрации аммиака.

Из уравнения реакции следует, что на образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль N_2 , следовательно, можно составить пропорцию:

из 1 моль N_2 образуется 2 моль NH_3 ;

из x моль N_2 образуется 4 моль NH_3 ,

откуда $x = 2$ моль N_2 . Таким образом, $C_{0, N_2} = [N_2] + \Delta C_{N_2} = 3 + 2 = 5$,

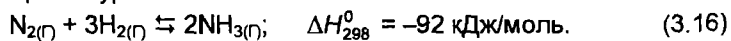
т.е. исходная концентрация азота равна 5 моль/л.

В случае обратимых гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации (или парциальные давления) только газообразных веществ (концентрации твердых веществ практически постоянны и поэтому их значения не включаются в величину константы равновесия). Если в равновесии участвуют жидкие и газообразные фазы, то в выражение константы равновесия входят только концентрации веществ газообразных фаз.

3.2. Принцип Ле Шателье

Смещение химического равновесия в зависимости от изменения концентраций реагирующих веществ, температуры, давления (в случае реакций, протекающих с участием газообразных веществ) в общем виде определяется правилом (принципом) Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо воздействие, то система реагирует таким образом, чтобы уменьшить это воздействие, т.е. равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.*

Поясним это правило на примере реакции синтеза аммиака, протекающей по уравнению



Если увеличить **концентрацию**, например, H_2 , то равновесие сместится вправо, ибо прямая реакция (взаимодействие N_2 с H_2) приведет к уменьшению концентрации H_2 , (т.е. к ослаблению внешнего воздействия).

При повышении **температуры** равновесие сместится влево,

ибо обратная реакция, протекающая с поглощением тепла, приведет к понижению температуры (т.е. к уменьшению внешнего воздействия).

Если в нашей системе, например, повысить **давление**, то равновесие сместится вправо, ибо прямая реакция сопровождается образованием меньшего числа молекул и, таким образом, приводит к уменьшению давления, по сравнению с обратной реакцией.

Изменение давления не вызывает смещения равновесия, например, в реакции $N_2 + O_2 = 2NO$, так как число молекул в левой части уравнения равно числу молекул в правой части этой обратной реакции.

Изменение давления в случае газовых реакций равносильно изменению концентраций реагирующих газов, так как, например, повышение давления осуществляется уменьшением объема реакционной смеси, тогда как количество взаимодействующих веществ остается прежним и, следовательно, концентрация веществ увеличивается.

Изменение давления не приведет к смещению равновесия в конденсированных системах, т.е. системах без газовой фазы.

Применение **катализатора** не вызывает смещения равновесия, так как катализатор в одинаковой степени ускоряет (отрицательный катализатор - замедляет) прямую и обратную реакции обратимого процесса, т.е. лишь ускоряет (или замедляет) достижение состояния равновесия. Процесс синтеза аммиака (3.16) является экзотермическим, поэтому его следует вести при возможно низкой температуре, что вызывает из-за высокой энергии активации этого процесса заметное снижение скорости реакции. Поэтому на практике реакцию проводят при температуре ~ 500 °С, одновременно повышая давление до $1,013 \cdot 10^5$ Па (с целью смещения равновесия вправо). Применение же катализатора, резко ускоряющего процесс синтеза аммиака, позволяет снизить давление до $1,013 \cdot 10^4$ Па.

ЗАДАНИЯ 3

1. При смешении А и В протекает реакция $2A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow 2C_{(г)} + D_{(г)}$. Через некоторое время после начала реакции наступило равновесие и концентрации (моль/л) веществ составили: $[A] = 2$; $[B] = 1$; $[C] = 1,6$. Вычислить начальные концентрации А и В.
2. Константа равновесия реакции: $FeO_{(к)} + CO_{(г)} \leftrightarrow Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли CO – 0,05 моль/л , CO_2 – 0,01 моль/л .
3. Равновесие реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow H_2_{(г)} + CO_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[CO] = 1$, $[H_2O] = 4$, $[H_2] = 2$, $[CO_2] = 2$. Вычислить равновесные концентрации, устанавливающиеся в системе после повышения концентрации CO по сравнению с начальной в 3 раза. В какую сторону сместится равновесие? Отвечает ли смещение равновесия принципу Ле Шателье?
4. $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации (моль/л) веществ стали: $[HCl] = 0,25$; $[O_2] = 0,2$; $[Cl_2] = 0,1$. Определить начальные концентрации исходных веществ.
5. В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс диссоциации $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$. Начальная концентрация PCl_5 равна 2,4 моль/л . Равновесие установилось после того, как 33,3% PCl_5 диссоциировало. Вычислить K равновесия.
6. Равновесие в системе $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ установилось при концентрациях H_2 – 0,25 моль/л ; J_2 – 0,05 моль/л и HJ – 0,09 моль/л . Определить константу равновесия и начальные концентрации H_2 и J_2 .
7. Вычислить изменение ΔG^0_T в реакции димеризации оксида азота при температурах 0°С и 100°С. Определить K равновесия при температурах 0°С и 100°С. Реакция: $2NO_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{4(г)}$.
8. Найти константу равновесия реакции $2NO_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{4(г)}$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л , а к моменту наступления равновесия диссоциировало 50 % N_2O_4 .
9. Константа равновесия реакции $A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)} + D_{(г)}$ равна 1. Сколько процентов вещества А подвергнется превращению, если смешать 3 моль А и 5 моль В?
10. В реакции $H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} \leftrightarrow H_2O_{(г)}$ $\Delta G^0_{298} = -54,6 \text{ ккал/моль}$. Вычислить $K_{\text{равн}}$ при комнатной температуре.
11. Для реакции $H_{2(г)} + Br_{2(г)} \leftrightarrow 2HBr_{(г)}$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав смеси (в процентах по объему) равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 моль H_2 и 2 моль Br_2 .

12. $K_{\text{равн}}$ реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна 1. Начальная концентрация А равна 2 моль/л . Сколько процентов вещества А подвергается превращению, если начальные концентрации В равны 2; 10; 20 моль/л ?
13. Для реакции $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$ константа равновесия и начальные концентрации, соответственно, равны $K_C = 1,0$; $C_{\text{исх}} = 0,74 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации всех веществ.
14. Для гомогенной реакции $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$ с константой равновесия $K_C = 1,0$ и начальными концентрациями реагентов $C_{\text{исх}} = 0,64 \text{ моль/л}$ рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
15. Для гомогенной реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ с константой равновесия $K_C = 1,0$ и начальными концентрациями реагентов $C_{\text{исх}} = 0,37 \text{ моль/л}$ рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
16. Для гомогенной реакции $2HBr \leftrightarrow H_2 + Br_2$ с константой равновесия $K_C = 1,0$ и начальной концентрацией HBr $C_{HBr} = 0,44 \text{ моль/л}$ рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
17. Для гомогенной реакции $2NO \leftrightarrow O_2 + N_2$ с константой равновесия $K_C = 1,0$ и начальной концентрацией NO $C_{NO} = 0,27 \text{ моль/л}$ рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
18. Для реакции $FeO_{(к)} + CO_{(г)} \leftrightarrow Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$ заданы константа равновесия и начальная концентрация газообразного реагента, соответственно, $K_C = 13,64$; $C_{\text{исх}} = 2,05 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
19. Для реакции $CoO_{(к)} + CO_{(г)} \leftrightarrow Co_{(к)} + CO_{2(г)}$ заданы константа равновесия ($K_C = 18,67$) и начальная концентрация $CO_{(г)}$ ($C_{\text{исх}} = 1,77 \text{ моль/л}$). Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
20. Для реакции $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$ определить константу равновесия, если начальные количества веществ были 2,4 моль HCl ; 1,2 моль O_2 , а к моменту наступления равновесия при $T = \text{const}$ осталось непрореагировавшим 0,8 моль HCl . Объем реактора равен 4 л.
21. Для реакции $CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$ определите константу равновесия, если в начальный момент концентрация CH_4 была 0,05 моль/л , H_2O – 0,04 моль/л , а к моменту равновесия прореагировало 50 % начального количества метана.
22. Для реакции $CS_{2(г)} + 3O_{2(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + 2SO_{2(г)}$ рассчитайте константу равновесия и начальные концентрации реагентов (моль/л), если в состоянии равновесия концентрации (моль/л) веществ составляли 0,5; 0,3; 0,6 для CS_2 ; O_2 ; CO_2 .
23. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции $A_2 + B_2 \leftrightarrow 2AB$ при 298 К равно 8 кДж/моль . Начальные концентрации A_2 и B_2 равны по 1 моль/л . Найти K реакции и равновесные концентрации всех веществ.

24. В системе $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_3$, $\Delta H^0 = -92,4$ кДж равновесные концентрации (моль/л) веществ равны: $[NH_3] = 4$; $[N_2] = 3$; $[H_2] = 9$. Определить: а) начальные концентрации N_2 и H_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие реакции с ростом температуры; в) в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объем реакционного сосуда?
25. В замкнутом сосуде протекает реакция $AB_{(г)} \leftrightarrow A_{(г)} + B_{(г)}$. $K_{\text{равн}} = 0,4$, а $[B] = 0,9$ моль/л . Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось?
26. $K_{\text{равн}}$ реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна 1, объем системы 4 л. Сколько процентов вещества А прореагировало к моменту равновесия, если в начале реакции система содержала 12 моль А и 8 моль В?

На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении температуры (I), при повышении давления (II):

27. $H_{2(г)} + J_{2(г)} \leftrightarrow 2HJ_{(г)}$ $\Delta H^0 > 0$; 34. $2SO_{3(г)} \leftrightarrow 2SO_{2(г)} + O_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$;
 28. $N_2O_{4(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$; 35. $6HF_{(г)} + N_{2(г)} \leftrightarrow 2NF_{3(г)} + 3H_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$;
 29. $C_{(к)} + CO_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{(г)}$ $\Delta H^0 > 0$; 36. $2C_{(г)} + 2NO_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{2(г)} + N_{2(г)}$ $\Delta H^0 < 0$;
 30. $2NH_{3(г)} \leftrightarrow N_{2(г)} + 3H_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$; 37. $2CO_{(г)} \leftrightarrow 2C_{(г)} + O_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$;
 31. $C_{(к)} + 2Cl_{2(г)} \leftrightarrow CCl_{4(г)}$ $\Delta H^0 < 0$; 38. $C_{(к)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + H_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$;
 32. $2O_{3(г)} \leftrightarrow 3O_{2(г)}$ $\Delta H^0 < 0$; 39. $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$ $\Delta H^0 < 0$;
 33. $C_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)}$ $\Delta H^0 < 0$; 40. $2H_2S_{(г)} + 2J_{2(г)} \leftrightarrow S_{2(к)} + 4HJ_{(г)}$ $\Delta H^0 > 0$.

41. На основании принципа Ле Шателье установить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении давления ($t = \text{const}$):
 а) $CO_{2(г)} + 2N_{2(г)} \leftrightarrow C_{(к)} + 2N_2O_{(г)}$; б) $CH_{4(г)} + 4S_{(к)} \leftrightarrow CS_{2(к)} + 2H_2S_{(г)}$
42. На основании принципа Ле Шателье установить, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах: а) $CO_{2(г)} + 2N_{2(г)} \leftrightarrow C_{(к)} + 2N_2O_{(г)}$;
 б) $CH_{4(г)} + 4S_{(к)} \leftrightarrow CS_{2(к)} + 2H_2S_{(г)}$.

4. Химическая кинетика

Химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного течения химических реакций и рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако, этих сведений еще недостаточно, чтобы определить скорость реакции и ее механизм, а также управлять процессом. Величина энергии Гиббса реакции не связана с её скоростью.

Пример. Термодинамическая вероятность реакции окисления водорода $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(ж)}$, $\Delta G_{298}^0 = -237,2$ кДж/моль значительно выше аналогичного параметра для реакции нейтрализации $H^+ + OH^- = H_2O_{(ж)}$, $\Delta G_{298}^0 = -79,9$ кДж/моль, однако, первая реакция в обычных условиях практически не идет, а вторая – протекает почти мгновенно.

4.1. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде. Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз (твердой и жидкой, твердой и газообразной).

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции. Средняя скорость реакции равна [5]:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (4.1)$$

где C_2 и C_1 – концентрации исходного вещества в моменты времени τ_2 и τ_1 .

Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому знак минус означает, что концентрация исходного вещества уменьшается. В ходе реакции скорость реакции изменяется, так как изменяются концентрации реагирующих веществ. Мгновенная скорость реакции v , равна:

$$v = \pm dC / dt \quad (4.2)$$

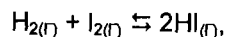
Производная исходных концентраций берется со знаком минус, а продуктов реакции – со знаком плюс.

4.2. Элементарные химические реакции. Закон действующих масс

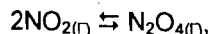
Элементарной называется химическая реакция, протекающая в одну стадию (элементарный акт). Большинство химических реакций являются не элементарными, а *сложными*, поскольку они протекают во времени через несколько отличающихся друг от друга элементарных стадий и промежуточных веществ, совокупность которых называют *механизмом* сложной реакции. В сложных реакциях, наряду с расходом реагентов D, B и образованием продуктов R, M, на отдельных стадиях возможно образование и расходование *промежуточных веществ*, которые в случае достаточной химической устойчивости могут быть выделены и идентифицированы.

С позиций кинетической обратимости все реакции можно разделить на *двусторонние* (кинетически обратимые), протекающие одновременно как в прямом, так и в обратном направлении, и *односторонние* (кинетически необратимые), которые идут в одном направлении до практически полного исчерпания хотя бы одного из реагентов.

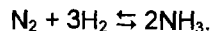
К кинетически обратимым процессам относятся, например, синтез иодоводорода из простых веществ в газовой фазе:



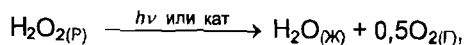
димеризация диоксида азота:



каталитический синтез аммиака из азота и водорода:



Примерами кинетически необратимых реакций являются распад пероксида водорода под действием света или катализатора:



взаимодействие известняка с кислотой:



Следует отметить, что понятия кинетической и термодинамической обратимости не совпадают: двусторонние реакции в термодинамическом смысле обратимы только вблизи состояния химического равновесия, когда скорости прямой \bar{v} и обратной \bar{v} реакций отличаются на бесконечно малую величину.

В общем случае, для статических условий скорость реакции зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ¹, температуры, концентраций исходных веществ и продуктов, а также других факторов (катализатор, облучение и др.). Рассмотрим необратимую элементарную реакцию:

¹ Некоторые реакции, например, взрывы, протекают мгновенно, другие (деструкция синтетических полимеров) могут идти годами.



идущую в изотермических условиях ($T = \text{const}$).

Любая химическая реакция – это вероятностный процесс, зависящий от возможности столкновения необходимого числа частиц в данной точке в какой-либо момент времени. Вероятность этого события определяется произведением вероятностей, в данном случае – концентрацией химических реагентов¹. Исходя из этого, скорость химической реакции должна быть пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Таким образом, был сформулирован основной постулат химической кинетики, или **закон действующих масс**: при постоянной температуре скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Это так называемая кинетическая форма закона действующих масс (ЗДМ). Для реакции (4.3) с учетом стехиометрии закон действующих масс математически выражается кинетическим уравнением

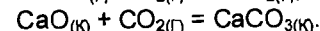
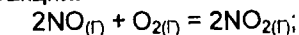
$$v = k \cdot C_D^d \cdot C_B^b, \quad (4.4)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости химической реакции*. При единичных концентрациях реагирующих веществ скорость реакции численно равна константе скорости, поэтому k иногда называют удельной скоростью химической реакции. При данной температуре k является для рассматриваемой реакции величиной постоянной, не зависящей от концентраций реагентов.

Рассмотрим необратимые элементарные реакции разного вида и применим к ним закон действующих масс:

- $D \rightarrow rR + mM; \quad v = k \cdot C_D;$
- $D + B \rightarrow rR + mM; \quad v = k \cdot C_D \cdot C_B;$
 $2D \rightarrow rR + mM; \quad v = k \cdot C_D^2;$
- $D + B + W \rightarrow rR + mM; \quad v = k \cdot C_D \cdot C_B \cdot C_W;$
 $2D + B \rightarrow rR + mM; \quad v = k \cdot C_D^2 \cdot C_B.$

ПРИМЕР 1. Составьте математическое выражение для скоростей следующих реакций:



Решение: В соответствии с законом действующих масс скорость первой реакции должна быть прямо пропорциональна произведению

¹ Чем выше концентрация, тем больше вероятность столкновения, а следовательно больше скорость реакции.

молярных концентраций NO и O₂ с учетом стехиометрического коэффициента при NO:

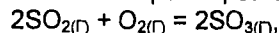
$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

При составлении математического выражения для скорости второй реакции следует учесть, что в кинетические уравнения гетерогенных процессов не входят концентрации индивидуальных твердых или жидких реагентов, поскольку они являются постоянными величинами, равными частному от деления плотности конденсированного вещества на его молярную массу, и потому их значения включаются в величину константы скорости:

$$v = k' \cdot C_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{CO}_2} = k \cdot C_{\text{CO}_2}$$

где $C_{\text{CaO}} = \rho_{\text{CaO}} / M_{(\text{CaO})} = \text{const}$, так как $\rho_{\text{CaO}} = \text{const}$ при постоянной температуре; $M_{(\text{CaO})} = \text{const}$.

ПРИМЕР 2. Как изменится скорость реакции



если уменьшить объем газовой смеси в три раза?

Решение. При уменьшении объема системы в три раза во столько же раз возрастут концентрации реагирующих веществ (так как концентрация - это масса вещества в единице объема; в нашем примере масса веществ постоянна, а объем уменьшается, следовательно, концентрация этих веществ возрастает). Таким образом, скорость реакции до изменения объема равна

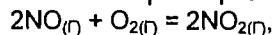
$$v = k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

После уменьшения объема системы в три раза она станет равной

$$v = k \cdot (3C_{\text{SO}_2})^2 \cdot 3C_{\text{O}_2} = 27k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

т.е. возрастет в 27 раз.

ПРИМЕР 3. Как изменится скорость реакции



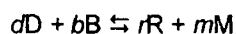
если давление увеличить в четыре раза?

Решение. Эта задача решается аналогично предыдущей (так как для реакций, протекающих между газообразными веществами, изменение давления равносильно изменению концентрации газообразных веществ):

$$v = k \cdot (4C_{\text{NO}})^2 \cdot 4C_{\text{O}_2} = 64k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

т.е. скорость реакции возрастет в 64 раза.

Применительно к двусторонней *элементарной* реакции



можно получить связь кинетических и термодинамических характери-

стик. На основании закона действующих масс скорость прямой реакции

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_D^d \cdot C_B^b, \quad (4.5)$$

а скорость обратной реакции

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_R^r \cdot C_M^m. \quad (4.6)$$

В состоянии химического равновесия $\bar{v} = \bar{v}$, наблюдаемая скорость процесса равна нулю ($v_{\text{набл}} = 0$). Обозначив равновесные концентрации реагентов $C_{\text{D, РАВН}} = [D]$ и приравняв выражения (4.5) и (4.6), получим (3.15):

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[R]^r \cdot [M]^m}{[D]^d \cdot [B]^b} = K_C.$$

4.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Температура оказывает на скорость более сильное влияние, чем концентрации реагирующих веществ. Сами концентрации веществ либо слабо зависят от температуры, либо совсем от нее не зависят, поэтому из уравнения $v = k \cdot C_D^d \cdot C_B^b$ можно сделать вывод, что температура влияет на скорость через константу скорости k .

Известны два вида зависимости константы скорости от температуры: эмпирическое правило Вант-Гоффа и более строгое уравнение Аррениуса.

В области **умеренных** температур для гомогенных и многих гетерогенных реакций справедливо правило Вант-Гоффа: при постоянных концентрациях реагирующих веществ увеличение температуры на 10 °С (или 10 К) приводит к возрастанию скорости реакции в 2 + 4 раза:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.7)$$

где v_2 и v_1 - скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ,

γ - коэффициент, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической реакции ($\gamma_{\text{энд}} > \gamma_{\text{экз}}$).

Следует знать соотношения скоростей, констант и времен (τ) протекания реакции:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{\tau_T}{\tau_{T+10}} = \gamma. \quad (4.8)$$

ПРИМЕР 4. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 50 °С скорость возросла в 1024 раза?

Решение. Из условия задачи и математического выражения правила Вант-Гоффа (4.7) следует, что $v_2 / v_1 = 1024 = \gamma^{50/10}$, откуда $\gamma = \sqrt[5]{1024} = 4$.

Эксперименты показывают, что не каждое столкновение частиц приводит к химической реакции. Причина этого – энергия частиц, которая должна быть достаточна для преодоления сил отталкивания, возникающих при перекрывании атомных орбиталей [6, с. 19]. Энергия частиц, позволяющая преодолеть силы отталкивания, должна быть выше некоторого порогового значения. Эта энергия называется **энергией активации** E_a . Известно¹, что число z_a частиц, обладающих этим значением энергии, будет тем больше, чем выше температура реакции, и определяется экспоненциальной зависимостью

$$z_a = z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где z – общее число взаимодействующих частиц.

Таким образом, скорость реакции должна зависеть от числа активных частиц, но так как с температурой связана константа скорости k , то можно записать выражение, называемое уравнением Аррениуса:

$$k = p \cdot z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где p – коэффициент пропорциональности, фактор формы и расположения частиц в пространстве;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$p \cdot z = k_0$ – постоянная Аррениуса

Логарифмируя это выражение, можно получить линейную зависимость:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B, \quad (4.9)$$

которая показывает, что логарифм константы скорости линейно зависит от обратной абсолютной температуры.

В данном уравнении B – эмпирическая константа для данной реакции, которая находится графическим способом. Для этого по экспериментальным значениям константы скорости изучаемой реакции при различных температурах в так называемых аррениусовых координатах $\ln k = f(1/T)$ строят график (рис. 4.1). По экспери-

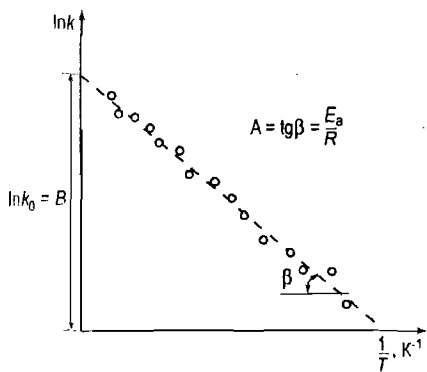


Рис. 4.1. Зависимость константы скорости реакции от температуры в аррениусовых координатах

ментальным данным, в пределах статистического разброса, проводится прямая линия. Константа $A = E_a/R$ вычисляется как тангенс уг-

¹ Согласно закону распределения Максвелла-Больцмана.

ла наклона прямой к оси абсцисс, а константа B численно равна отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при $\frac{1}{T} = 0$ ($T = \infty$).

Величины E_a и k_0 определяются природой реагирующих веществ и практически не зависят от температуры.

Энергию активации можно рассчитать по экспериментальным данным графическим или аналитическим способом. Графический способ (см. рис. 4.1) заключается в нахождении величины $-\tan \alpha$ по графику зависимости $\ln k = f(1/T)$ для данной реакции с последующим расчетом E_a по уравнению (4.9). Аналитический способ предполагает применение двух уравнений для различных температур (при $T_2 > T_1$; $k_1 = f(T_1)$ и $k_2 = f(T_2)$):

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}, \quad \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}.$$

В результате вычитания второго уравнения из первого получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (4.10)$$

По уравнению (4.10) можно рассчитать энергию активации данной реакции, используя два экспериментальных значения константы скорости при двух различных температурах, или произвести пересчет константы скорости с одной температуры на другую при известной энергии активации.

ПРИМЕР 5. Константа скорости некоторой реакции, измеренная в условных единицах, при 20 °С равна 0,02, а при 40 °С 0,4. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 30 °С.

Решение. Энергию активации и константу скорости k_3 при 30 °С рассчитаем по уравнению Аррениуса, приняв $k_1 = 0,02$; $k_2 = 0,4$; $T_1 = 20 + 273 = 293$ К; $T_2 = 40 + 273 = 313$ К:

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{\ln\left(\frac{0,4}{0,02}\right) \cdot 8,31 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} = 114153 \text{ Дж/моль} \approx 114,2 \text{ кДж/моль};$$

$$k_3 = k_1 \exp \frac{E_a(T_3 - T_1)}{RT_1 T_3} = 0,02 \exp \frac{114153 \cdot 10}{8,31 \cdot 293 \cdot 303} \approx 0,094.$$

Фундаментальным представлением в теории элементарных химических процессов является понятие об активированном комплексе.

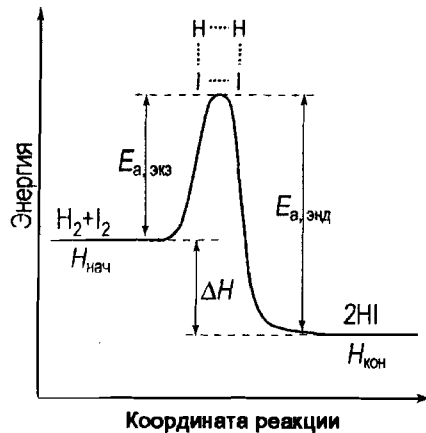


Рис. 4.2. Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса

10^{-13} с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования переходного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ($H_{нач}$) и конечном ($H_{кон}$) состояниях (рис. 4.2). Образование активированного комплекса выглядит следующим образом:



Возможность образования активированного комплекса, а соответственно, и химического взаимодействия, определяется энергией молекул. Молекула, энергия которой достаточна для образования активированного комплекса, называется активной. Частицы распределяются по энергиям согласно закону распределения Максвелла—Больцмана (рис.4.3).

На графике z_i/z – доля частиц, обладающих каким-либо значением энергии относительно общего числа частиц. E_c – среднее значение энергии, которой обладают большинство частиц z_c/z .

С увеличением температуры растет доля молекул, энергия

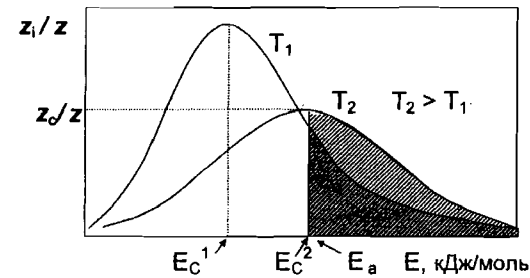


Рис. 4.3. Распределение Максвелла-Больцмана

которых равна или выше энергии активации E_a , соответственно растет доля молекул, способных к активным столкновениям с образованием активированного комплекса, т.е. происходит ускорение реакции. Чем выше энергия активации, тем очевидно, меньше доля частиц, способных к активному взаимодействию. Экзотермические реакции протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические (см. рис. 4.2). Высокая энергия активации является причиной того, что многие химические реакции при невысоких температурах не протекают, хотя и принципиально возможны ($\Delta G < 0$). Так, в обычных условиях самопроизвольно не загорается уголь, хотя энергия Гиббса реакций его окисления ниже нуля ($\Delta G < 0$).

ЗАДАНИЯ 4

1. Константа скорости реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$ равна 0,8. Начальные концентрации $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $1,5 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В оказалась равной $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
2. В системе $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2NOCl_{(г)}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,4 \text{ моль/л}$ и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
3. Скорость химической реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$ при концентрациях реагирующих веществ NO – $0,3 \text{ моль/л}$ и O_2 – $0,15 \text{ моль/л}$ составила $1,2 \times 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Найти значение константы скорости реакции. Одинакова ли размерность констант для разнообразных реакций?
4. При 508°C константа скорости реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ равна 0,16, начальные концентрации H_2 и J_2 равны $0,04 \text{ моль/л}$ и $0,05 \text{ моль/л}$, соответственно. Определить начальную скорость v_0 реакции и скорость $v_{\tau \neq 0}$, когда концентрация водорода уменьшилась вдвое.
5. В сосуд емкостью 10 л ввели 3,2 г паров серы и 6,4 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $S_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow SO_{2(г)}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
6. Во сколько раз необходимо увеличить C_A , чтобы при уменьшении C_B в 4 раза скорость реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$ не изменилась?
7. Константа скорости реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ равна 0,8. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,N_2} = 0,049$, $C_{0,O_2} = 0,01$. Определить концентрацию этих веществ в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось $0,005 \text{ моль/л}$ NO, и скорости (v_0 и $v_{\tau \neq 0}$) реакции.
8. Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. Концентрации исходных веществ были: NO – $0,03 \text{ моль/л}$, O_2 – $0,05 \text{ моль/л}$. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию O_2 до $0,1 \text{ моль/л}$ и концентрацию NO до $0,06 \text{ моль/л}$?
9. Окисление серы и оксида серы(IV) идут по уравнениям: $S_{(к)} + O_{2(г)} \leftrightarrow SO_{2(г)}$; $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$. Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза.
10. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \leftrightarrow C$, концентрация вещества А равна 6 моль/л , а вещества В – 5 моль/л . Константа скорости реакции равна 0,5. Вычислить скорость химической реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 45 % вещества В.
11. Константа скорости реакции $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow 3C_{(г)}$ равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации А и В равны $1,0 \text{ моль/л}$ и $3,0 \text{ моль/л}$, соответ-

- венно. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на $0,8 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
12. Начальные концентрации веществ в реакции $CO + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$ были равны (моль/л): $CO = 0,5$; $H_2O_{(г)} = 0,6$; $CO_2 = 0,4$; $H_2 = 0$. Вычислить концентрации всех веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O и скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\bar{k} = 0,2$.
13. В процессе реакции $3A + 4B \leftrightarrow C$ концентрация вещества А уменьшилась на $0,06 \text{ моль/л}$. Как при этом изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ были равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $4,5 \text{ моль/л}$, соответственно, а $\bar{k} = 0,3$.
14. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны 1,2 и 2,2, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продукта реакции NH_3 концентрации $0,4 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\bar{k} = 0,4$.
15. Рассчитать скорости прямой реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow H_{2(г)} + CO_{2(г)}$ $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$, если $\bar{k} = 0,4$. В некоторый момент времени (τ_1) концентрации (моль/л) веществ равны: $CO = 0,24$; $H_2O_{(г)} = 0,4$; $CO_2 = 0,3$; $H_2 = 0,1$. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 40 % CO.
16. Рассчитать скорости $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$ прямой реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$, если $\bar{k} = 0,4$. В некоторый момент времени (τ_1) концентрации (моль/л) были: $H_2 = 0,049$; $J_2 = 0,024$ и $HJ = 0,01$. Найти концентрации всех участвующих в реакции веществ в момент (τ_2), когда концентрация водорода уменьшится на $0,012 \text{ моль/л}$.
17. При некоторой температуре константа скорости (\bar{k}) реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ равна 0,16. Начальные концентрации $H_2 = 0,04 \text{ моль/л}$; $I_2 = 0,05 \text{ моль/л}$. Определить начальную скорость реакции и скорость в момент, когда концентрация водорода уменьшилась вдвое.
18. Для реакции $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2NOCl_{(г)}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,4 \text{ моль/л}$ и $0,4 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
19. Скорость образования HI из H_2 и J_2 при 443°C равна $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$, когда $[H_2] = [J_2] = 1 \text{ моль/л}$. Скорость распада HI при той же температуре и при $[HI] = 1 \text{ моль/л}$ равна $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Вычислить K равновесное при данной температуре.
20. Средняя скорость реакции $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$ $0,04 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Каковы концентрации H_2 и Cl_2 через 20 с после начала реакции, если их начальные концентрации были 2 моль/л и 3 моль/л , соответственно?

21. Во сколько раз следует увеличить концентрацию окиси углерода(II) в системе $2\text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв)}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?
22. Рассчитать для $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$ значение константы скорости реакции, если при концентрации веществ CO и O₂, равных, соответственно 0,02 моль/л и 0,0065 моль/л, скорость реакции равна $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с.
23. Константа скорости реакции $2\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \leftrightarrow 2\text{C}_{(г)}$ равна $0,8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 0,3$ и $C_{0,B} = 0,5$. В результате реакции концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{т=0}$.
24. Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_{3(г)} + 5\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 4\text{NO}_{(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(пар)}$. Как изменить скорость прямой реакции, если увеличить давление в 2 раза?
25. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$, если концентрацию CO увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества O₂ уменьшить в 2 раза?
26. Константа скорости гомогенной реакции $\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{C}_{(г)}$ равна $0,3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 2$ и $C_{0,B} = 2,5$. В результате реакции концентрация вещества В оказалась равной 0,5 моль/л. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{т=0}$.
27. В системе $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(г)}$ начальные концентрации NO и Cl₂ равны $0,2 \cdot \text{моль}/\text{л}$ и $0,2 \cdot \text{моль}/\text{л}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
28. В сосуд емкостью 1,25 л ввели 0,4 г паров серы и 0,8 г O₂. Во сколько раз скорость химической реакции $\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SO}_{2(г)}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
29. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$. Константа скорости реакции равна 0,3. Вычислить скорости химической реакции в начальный момент, когда концентрации вещества А равна $3 \cdot \text{моль}/\text{л}$, а вещества В – $2 \cdot \text{моль}/\text{л}$, и в момент, когда в реакционной смеси останется 60 % вещества В.
30. В процессе реакции $3\text{A} + 4\text{B} \leftrightarrow \text{C}$ концентрация вещества А уменьшилась на $0,1 \cdot \text{моль}/\text{л}$. Как при этом изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{т=0}$ и $v_{т=0}$, если $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ были равны $2,0 \cdot \text{моль}/\text{л}$ и $3,0 \cdot \text{моль}/\text{л}$, соответственно, а $\bar{k} = 0,2$.
31. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N₂ и H₂ равны 1,0 и 2,0, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH₃ концентрации $0,2 \cdot \text{моль}/\text{л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{т=0}$ и $v_{т=0}$, если $\bar{k} = 0,3$.

32. Рассчитать скорости прямой реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{H}_2(г) + \text{CO}_{2(г)}$ $v_{т,1}$ и $v_{т,2}$, если $\bar{k} = 0,3$. В некоторый момент времени (τ_1) концентрации (моль/л) веществ равны: CO = 0,3; H₂O(г) = 0,5; CO₂ = 0,1; H₂ = 0,2. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 20 % CO.
33. Для реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(г)}$ начальные концентрации NO и Cl₂ равны $0,2 \cdot \text{моль}/\text{л}$ и $0,3 \cdot \text{моль}/\text{л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 30 % оксида азота?
34. Константа скорости реакции $2\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \leftrightarrow 2\text{C}_{(г)}$ равна $0,4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 0,2$ и $C_{0,B} = 0,4$. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{т=0}$.
35. Константа скорости реакции $2\text{A}_{(г)} + 3\text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{C}_{(г)}$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ равны $1,0 \cdot \text{моль}/\text{л}$ и $1,5 \cdot \text{моль}/\text{л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В оказалась равной $1,0 \cdot \text{моль}/\text{л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{т=0}$.
36. Константа скорости реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ равна $0,16 \text{ л}^3 \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, начальные концентрации H₂ и N₂ равны $0,09 \cdot \text{моль}/\text{л}$ и $0,03 \cdot \text{моль}/\text{л}$, соответственно. Определить начальную скорость (v_0) реакции и скорость ($v_{т=0}$), когда концентрация водорода уменьшилась на 20 %.
37. В сосуд емкостью 15 л ввели 4,8 г паров серы и 9,6 г O₂. Во сколько раз скорость химической реакции $\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SO}_{2(г)}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
38. Константа скорости реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ равна $0,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,N_2} = 0,08$, $C_{0,O_2} = 0,02$. Определить концентрацию этих веществ в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось $0,01 \cdot \text{моль}/\text{л}$ NO, и скорости (v_0 и $v_{т=0}$) реакции.
39. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$, начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 3$, а $C_{0,B} = 2$. Константа скорости реакции равна $0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислить скорости реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 30 % от исходного количества вещества В.
40. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N₂ и H₂ равны 0,6 и 1,1, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH₃ концентрации $0,2 \cdot \text{моль}/\text{л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{т=0}$ и $v_{т=0}$, если $\bar{k} = 0,4$.
41. Для реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(г)}$ начальные концентрации NO и Cl₂ равны $0,3 \cdot \text{моль}/\text{л}$ и $0,2 \cdot \text{моль}/\text{л}$, соответственно. Во сколько

- раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 40 % оксида азота?
42. Константа скорости реакции $2A_{(г)} + 3B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ равны 0,1 и 0,3 $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорости реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$.
 43. Известно, что константа скорости реакции первого порядка имеет следующие значения: при $T_1 = 280 \text{ К}$ $K_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при $T_2 = 390 \text{ К}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить во сколько раз изменится скорость при повышении температуры от 280 К до 290 К. Соблюдается ли правило Вант-Гоффа?
 44. Определить значение константы скорости реакции $A \leftrightarrow B + C$ при 700 К, если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 249 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. При какой температуре скорость реакции будет в 2 раза больше, чем при 700 К?
 45. Во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении температуры от 1000 до 1010 К, если $E_{\text{акт}} = 581,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
 46. Определить константу скорости реакции: $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ при 27°C , если $K_0 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 54,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 27°C до 1027°C ?
 47. Какой должна быть $E_{\text{акт}}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза при возрастании температуры на 10^0 в интервале температур: а) около 300 К; б) около 1000 К?
 48. Определить константы скорости реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ при 862 К и 718 К, если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 39,45 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.
 49. Определить $E_{\text{акт}}$ процесса $N_2O_5 \leftrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$, если известно, что при изменении температуры от 0°C до 35°C скорость реакции увеличилась в 200 раз.
 50. При температуре 27°C протекает реакция $A + B \rightarrow C$, энергия активации которой равна $45 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $K_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при температуре 127°C ?
 51. Какова скорость реакции $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ при 227°C и давлении 380 мм.рт.ст., если $K_0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 58,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$?
 52. Во сколько раз увеличится скорость процесса $A + B \rightarrow AB$ при повышении температуры от 400 К до 500 К, если $K_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 22,88 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$?
 53. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры на 10 градусов: а) в интервале около 300 К; б) в интервале около 900 К?
 54. По правилу Вант-Гоффа скорость некоторой химической реакции удваивается при повышении температуры на 10 градусов. Опре-

- делить $E_{\text{акт}}$ реакции, для которой это утверждение выполняется в интервале около 300 К.
55. Во сколько раз возрастает скорость реакции $A \rightarrow B + C$ при увеличении температуры на 10 градусов, если известно, что начальная температура 800 К, а $E_{\text{акт}} = 250 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$? Соблюдается ли здесь правило Вант-Гоффа?
 56. На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз? Температурный коэффициент равен 2.
 57. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 40 градусов скорость возросла в 15 раз?
 58. При 393 К реакция заканчивается за 20 мин. За какое время эта реакция закончится при 443 К, если температурный коэффициент реакции равен 2?
 59. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
 60. При 353 К реакция заканчивается за 20 сек. Сколько времени будет длиться та же реакция при 293 К, если температурный коэффициент равен 2?
 61. Температурный коэффициент скорости прямой реакции $2HJ \leftrightarrow H_2 + J_2$ равен 2. Вычислить константу скорости этой реакции при 670 К, если при 650 К константа скорости равна $9 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
 62. Константа скорости некоторой реакции равна $1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 273 К, а при 303 К $6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции.
 63. При 373 К некоторая реакция заканчивается за 10 минут. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитать, через какое время заканчивается эта реакция, если проводить ее: а) при 573 К; б) при 300 К?
 64. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
 65. Вычислить энергию активации реакции $2NO_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{(г)} + O_{2(г)}$, если константы скорости этой реакции при 600 К и 640 К соответственно равны $64 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $407 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
 66. Энергия активации реакции $N_2O_{5(г)} \leftrightarrow N_2O_{4(г)} + \frac{1}{2} O_{2(г)}$ равна $103 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Константа скорости этой реакции при 298 К равна $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислить константу скорости этой реакции при 288 К.
 67. Вычислить энергию активации и константу скорости реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(пар)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 К и 313 К соответственно равны $3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
 68. Энергия активации реакции $NO_{(г)} + O_{3(г)} \leftrightarrow NO_{2(г)} + O_{2(г)}$ равна $10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 К до 310 К?

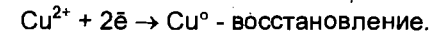
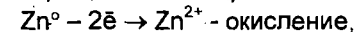
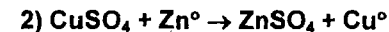
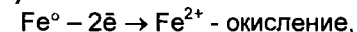
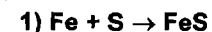
69. Константы скорости некоторой реакции при 303 К и 306 К соответственно равны $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации этой реакции.
70. Энергия активации реакции $2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{J}_2(\text{г})$ равна 186 кДж/моль . Рассчитайте константу скорости реакции при 700 К, если константа скорости этой реакции при 456 К равна $9,4 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
71. Каково значение энергии активации некоторой реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?
72. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль ?
73. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 8,5 при температуре 500 К и 400 при 550 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 600 К.
74. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 7,5 при температуре 600 К и 450 при 650 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 700 К.
75. Константа скорости некоторой реакции равна $3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при $30 \text{ }^\circ\text{C}$.
76. При $10 \text{ }^\circ\text{C}$ реакция заканчивается за 95 с, а при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
77. При $37 \text{ }^\circ\text{C}$ реакция заканчивается за 150 с, а при $47 \text{ }^\circ\text{C}$ – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
78. При $7 \text{ }^\circ\text{C}$ реакция заканчивается за 120 с, а при $27 \text{ }^\circ\text{C}$ – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
79. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с $30 \text{ }^\circ\text{C}$ до $50 \text{ }^\circ\text{C}$, если энергия активации равна $125,5 \text{ кДж/моль}$.
80. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с $27 \text{ }^\circ\text{C}$ до $47 \text{ }^\circ\text{C}$, если энергия активации равна $83,7 \text{ кДж/моль}$.
81. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции при повышении температуры от 300 К до 400 К, если $E_{\text{акт}} = 111 \text{ кДж/моль}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
82. Определите энергию активации реакции, константа скорости которой увеличилась в 10^5 раз при повышении температуры от 330 К до 400 К.
83. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 6,5 при температуре 400 К и 300 при 450 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 500 К.
84. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 0,1 при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и 0,6 при $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Окислительно-восстановительные превращения

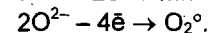
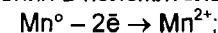
5.1. Понятие о степени окисления

Под окислительно-восстановительными превращениями понимают такие процессы, в которых происходит передача электронов от одних частиц к другим.

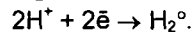
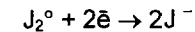
ПРИМЕР.



Число электронов, смещенных от атома данного элемента к соседнему атому в соединении, называют **степенью окисления**. Понятие степени окисления связано с электроотрицательностью атомов. При этом процесс *отдачи* электронов называется **окислением**, а *принятие* – **восстановлением**. Отдача электронов увеличивает значение степени окисления в положительную сторону:



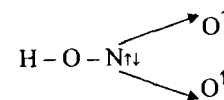
Принятие электронов снижает степень окисления в сторону отрицательного заряда:



Понятие степени окисления для большинства элементов в соединении имеет условный характер (это расчетное значение), так как не отражает реальный эффективный заряд частицы. Расчетное значение получается из условия, что все молекулы электрически нейтральны, а некоторые элементы имеют в **большинстве** соединений единственную и постоянную степень окисления (H^+ , O^{2-}).

Так, в молекуле серной кислоты $\text{H}_2^+\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$ ион S^{+6} реально не существует, а лишь предполагается наличие ионной связи между атомами. Реально же существует ион SO_4^{2-} , поэтому в первом случае знак ставят перед цифрой, а во втором – после.

Понятие **степени окисления** отражает лишь условное смещение электронной плотности, поэтому его значение может не совпадать с **валентностью**, которая характеризует число химических связей между элементами, образованных за счет электронных пар.



Так, в молекуле азотной кислоты расчетная степень окисления азота +5, хотя азот не проявляет такой валентности из-за отсутствия пяти неспаренных электронов. Азот в молекуле HNO_3 может образовать лишь четыре электронных пары: три – за счет обменной

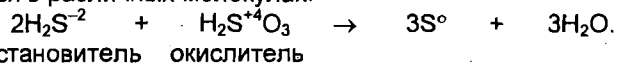
связи с атомами кислорода и одну общую между имеющейся электронной парой азота и двумя неспаренными электронами, оставшимися у атомов кислорода.

Аналогичное несовпадение встречается и у других атомов, например, атом углерода в молекулах $C_2^{-2}H_5OH$, $C_6^{\circ}H_{12}O_6$ и т.п. имеет валентность IV.

5.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

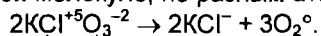
Различают три основных типа окислительно-восстановительных превращений:

1) **межмолекулярные реакции** – окислитель и восстановитель находятся в различных молекулах:



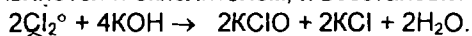
восстановитель окислитель

2) **внутримолекулярные реакции** – окислитель и восстановитель принадлежат одной молекуле, но разным атомам:



окислитель восстановитель

3) **реакции диспропорционирования** – один и тот же элемент в молекуле является и окислителем, и восстановителем:



окислитель восстановитель

5.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных процессов методом полуреакций

Для составления окислительно-восстановительных уравнений реакций и расстановки коэффициентов пользуются общими правилами:

1) Записываются исходные данные и условия проведения реакции, например: $KMnO_4 + C_6H_{12}O_6 + H^+ + \dots \rightarrow \dots$

В данном условии указаны исходные реагенты и характер среды, при которой требуется вести процесс. Если присутствует ион водорода, следовательно, процесс проводят в кислой среде и необходимо создать среду, введя дополнительно молекулы кислоты.

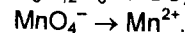
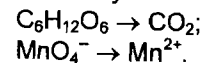
Чаще всего кислая среда создается за счет молекул серной кислоты, так как H_2SO_4 не проявляет сильного окислительного воздействия в присутствии других окислителей и не нарушает желаемый ход процесса.

Если в реакции стоит гидроксильная группа OH^- , требуется создать щелочную среду за счет молекул основания.

2) Определяется окислитель и восстановитель среди предлагаемых реагентов. **Типичный окислитель** имеет наивысшую (положительную) степень окисления, а **типичный восстановитель** –

минимальную (отрицательную). Кроме того, учитывают, что некоторые элементы, находясь в средней степени окисления, обладают преимущественно окислительными или восстановительными свойствами (см. Приложение 2). В указанном примере $KMn^{+7}O_4$ – типичный окислитель, а $C_6H_{12}O_6$ – восстановитель, так как содержит альдегидную группу¹.

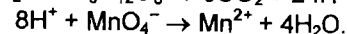
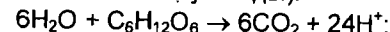
3) Согласно упрощенной схеме окислительно-восстановительных переходов (Приложение 2) или таблицы электрохимических потенциалов (Приложение 3), определяется характер превращений восстановителя² и окислителя с учетом среды.



4) Далее составляется баланс полуреакций. При этом, если реагент или продукт полуреакции являются сильными электролитами, то вещество участвует в балансе в ионной форме, если же слабыми – в молекулярной.

Для установления баланса полуреакций уравнивают количество элементов в левой и правой частях в следующем порядке:

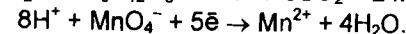
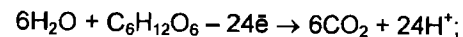
- количество атомов самого окислителя и восстановителя,
- недостаток кислорода (в кислой среде за счет молекул воды, а в щелочной – за счет гидроксильных групп),
- число атомов водорода (в кислой среде за счет H^+ , в щелочной среде за счет молекул воды).



5) Определяется количество электронов, участвующих в полуреакциях. Для этого рассчитывается общий заряд ионов отдельно в левой и правой частях полуреакций. Разница соответствует числу отданных или полученных электронов.

Так, в первой полуреакции слева нет заряженных частиц, а справа общий заряд составил +24, следовательно, слева не хватает 24 e^- , которые нужно отнять.

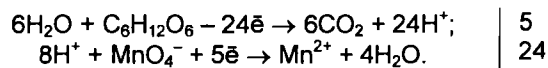
Во второй полуреакции слева общий заряд составил +7, а справа +2, следовательно, слева недостает 5 e^- , их нужно прибавить.



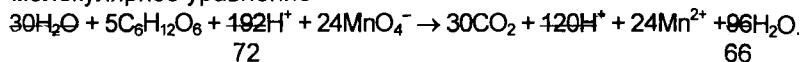
¹ Здесь С – в нулевой степени окисления, однако, это расчетное значение. В органических соединениях углерод всегда проявляет валентность IV, а альдегидная группа проявляет, преимущественно, восстановительные свойства.

² Практически все органические соединения в присутствии сильного окислителя (в частности, $KMnO_4$) способны окисляться до CO_2 .

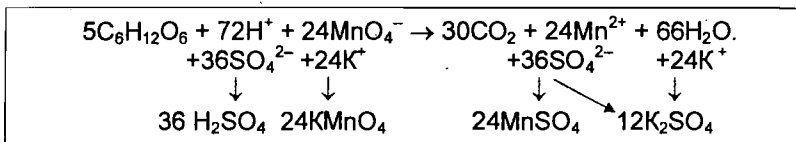
- 6) Определяется общий множитель для каждой полуреакции, поскольку число отданных электронов должно соответствовать числу полученных:



С учетом этих коэффициентов составляем сокращенное ионно-молекулярное уравнение



- 7) Полученное уравнение дополняется недостающими ионами, согласно исходным данным, причем сразу в обе части уравнения:



Из имеющихся ионов комбинируем исходные вещества и продукты реакции, соблюдая правила составления формул соединений. Получаем готовое уравнение



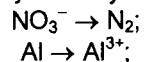
ПРИМЕР. Составить методом полуреакций уравнение взаимодействия алюминия с разбавленной азотной кислотой.

В соответствии с вышеприведенными правилами и данными *Приложения 2*:

- 1) записываем общую молекулярную схему с заданными исходными веществами и предполагаемыми продуктами, допуская возможность образования других побочных продуктов:



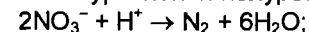
- 2) определяем, что азотная кислота выступает как окислитель, одновременно выполняя функцию солеобразователя и среды, а алюминий – как восстановитель;
- 3) составляем предварительную схему полуреакций:



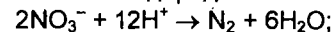
- 4) подводим материальный баланс первой полуреакции по атомам в следующей последовательности:

- а) уравниваем число атомов азота в правой и левой частях уравнения полуреакции $2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$;

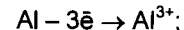
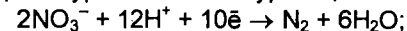
- б) уравниваем число атомов кислорода, связывая его в молекулы воды в правой части и, поскольку среда кислотная, вводя ионы водорода в левую часть уравнения полуреакции:



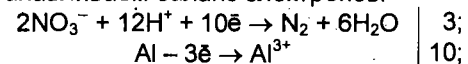
- в) уравниваем число атомов водорода за счет ионов H^+ :



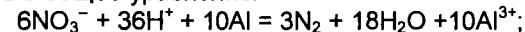
- 5) уравниваем заряды прибавлением или вычитанием электронов в ионно-молекулярных уравнениях полуреакций:



- 6) путем подбора основных коэффициентов по правилу наименьшего кратного устанавливаем баланс электронов:



Суммируем ионно-молекулярные уравнения с учетом этих коэффициентов в общее уравнение:



- 7) полученное уравнение в правой и левой части дополняем одинаковым числом ионов (30NO_3^-), не участвующих в процессе восстановления, и получаем итоговое уравнение:



ЗАДАНИЯ 5

5.1. Определение степени окисления центрального атома

Определить, какое из следующих соединений является только окислителем, только восстановителем, обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

- | | |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1. $H_4P_2O_7$; $KCrO_2$; $CuSO_4$; PH_3 ; | 22. K_2SO_3 ; $NiCl_2$; $NaPO_3$; SO_2Cl_2 ; |
| 2. H_3AsO_4 ; $K_2Cr_2O_7$; $NaNO_2$; NH_3 ; | 23. SCl_4 ; $KHSO_3$; F_2 ; $ZnSO_4$; |
| 3. $NaBiO_3$; KI ; $Fe(OH)_3$; $K_2Cr_2O_7$; | 24. K_2MnO_4 ; $K_2S_2O_3$; KBr ; S ; |
| 4. CrO_3 ; HCl ; $HClO_3$; PbO_2 ; | 25. $NaHSO_4$; $Cu(OH)_2$; $HAIO_2$; |
| 5. N_2H_4 ; H_2SO_4 ; H_2S ; $Cr_2(SO_4)_3$; | 26. GeH_4 ; K_2O ; $NaNO_3$; PH_4I ; |
| 6. NH_2OH ; K_2MnO_4 ; KNO_2 ; $SnCl_2$; | 27. NaI ; $NaNO_3$; K_2S_2 ; MnO_2 ; |
| 7. NH_3 ; CuI ; $KCrO_2$; SO_2 ; | 28. KNO_2 ; $KBrO_3$; NO ; $Pb(NO_3)_2$; |
| 8. $HClO_4$; $MgCl_2$; PCl_3 ; H_2S ; | 29. Na_2S_2 ; C ; Al_2O_3 ; $Al(OH)_3$; |
| 9. $Co(OH)_3$; HNO_3 ; $FeCl_2$; N_2 ; | 30. KF ; NH_2Cl ; $NaNH_2$; Cr_2S_3 ; |
| 10. H_2O_2 ; SO_2 ; HPO_3 ; MnO_2 ; | 31. NH_2OH ; Na_2ZnO_2 ; P_2O_5 ; Br_2 ; |
| 11. SO_3 ; Cl_2 ; $SnCl_4$; H_2SeO_4 ; | 32. $Ca(H_2PO_2)_2$; $NaHS$; P ; SbH_3 ; |
| 12. $FeCl_3$; $MnSO_4$; J_2 ; $H_2Cr_2O_7$; | 33. H_3PO_4 ; Cu_2O ; HNO_3 ; $HClO_4$; |
| 13. H_3PO_3 ; $CoCl_2$; S ; $HClO_3$; | 34. $AlCl_3$; $K_3[Fe(CN)_3]$; FeS ; S ; |
| 14. $Na_2S_2O_3$; $KClO_3$; Na_2MnO_4 ; HJ ; | 35. $HClO_3$; $H_4P_2O_7$; SnO_2 ; MnO_2 ; |
| 15. NH_3 ; $(NH_4)_2Cr_2O_7$; HNO_3 ; NO_2 ; | 36. K_2FeO_4 ; N_2 ; $Na[Cr(OH)_4]$; O_2 ; |
| 16. MnO_2 ; $NH_2(OH)$; $Fe(OH)_2$; Al ; | 37. $K_2S_2O_3$; GeO_2 ; N_2O_3 ; $NaFeO_2$; |
| 17. H_2SO_4 ; SO_2 ; $H_2S_2O_7$; SO_3 ; | 38. $Cr(OH)_2$; PH_3 ; Sb_2O_3 ; $NaCrO_2$; |
| 18. H_2O_2 ; H_2O ; HJO ; $Hg_2(NO_3)_2$; | 39. Pb_3O_4 ; NO_2 ; $Fe_2(SO_4)_3$; P ; NaJ ; |
| 19. P ; H_2PbO_2 ; PbO ; PbO_2 ; | 40. $NaClO$; HN_3 ; $Cr_2(SO_4)_3$; PJ_3 ; |
| 20. Cu ; Cu_2O ; $HAIO_2$; $NaNO_3$; | 41. Cr_2O_3 ; NH_4NO_3 ; $Sn(NO_3)_2$; |
| 21. SnO ; Sn ; H_2SnO_3 ; $(NH_4)_2SO_3$; | 42. K_2S ; $KClO_2$; $CuSO_4$; $NaClO_4$. |

Установить, какой из указанных процессов – окисление, какой – восстановление.

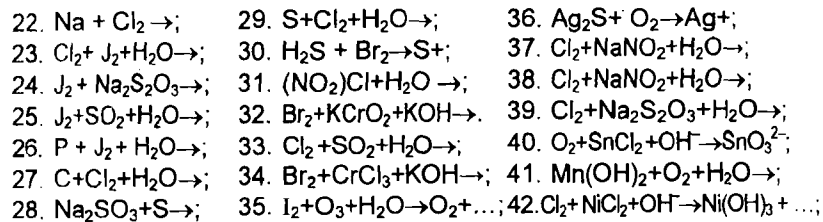
- | | | |
|----------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 43. $MnO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$; | $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$; | $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$; |
| 44. $ClO_3^- \rightarrow Cl^-$; | $NO_2^- \rightarrow NO$; | $P \rightarrow H_2PO_2^-$; |
| 45. $NH_3 \rightarrow NO$; | $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 3Cr^{3+}$; | $NO_3^- \rightarrow NH_4^+$; |
| 46. $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$; | $S^{2-} \rightarrow SO_2$; | $N_2H_4 \rightarrow NH_3$; |
| 47. $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$; | $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$; | $Mn \rightarrow MnO$; |
| 48. $SO_2 \rightarrow SO_4$; | $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$; | $I_2 \rightarrow 2IO^-$; |
| 49. $H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$; | $H_3PO_3 \rightarrow PH_3$; | $IO^- \rightarrow I^-$; |
| 50. $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$; | $H_2S \rightarrow H_2SO_4$; | $2I^- \rightarrow I_2$; |
| 51. $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$; | $MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$; | $I_2 \rightarrow 2I^-$; |
| 52. $H_2SO_3 \rightarrow H_2S$; | $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$; | $NO_2^- \rightarrow NO$; |
| 53. $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$; | $H_2O_2 \rightarrow O_2$; | $H_2O_2 \rightarrow 2OH^-$; |

- | | | |
|--------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 54. $NH_2OH \rightarrow N_2O$; | $N_2 \rightarrow NH_3$; | $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$; |
| 55. $S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$; | $S^{2-} \rightarrow S^0$; | $NO \rightarrow NO_2$; |
| 56. $FeS_2 \rightarrow SO_2$; | $AsH_3 \rightarrow H_3AsO_4$; | $2I^- \rightarrow I_2$; |
| 57. $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$; | $Al \rightarrow AlO_2^-$; | $2NO_3^- \rightarrow N_2$; |
| 58. $Zn^0 \rightarrow ZnO_2^{2-}$; | $H_2O \rightarrow H_2$; | $FeCl_2 \rightarrow FeCl_3$; |
| 59. $Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$; | $Cl_2 \rightarrow 2ClO_3^-$; | $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$; |
| 60. $Cl_2 \rightarrow 2ClO_3^-$; | $CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$; | $ClO^- \rightarrow Cl^-$; |
| 61. $Ni(OH)_3 \rightarrow Ni^{2+}$; | $Fe^{3+} \rightarrow FeO_2^{2-}$; | $O_2 \rightarrow H_2O$; |
| 62. $S \rightarrow H_2S$; | $Pt \rightarrow [PtCl_6]^{2-}$; | $Pb_3O_4 \rightarrow 3Pb^{2+}$; |
| 63. $H_2O_2 \rightarrow H_2O$; | $S^0 \rightarrow SO_3^{2-}$; | $Co^{2+} \rightarrow Co(OH)_3$; |
| 64. $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr(OH)_3$; | $2NH_3 \rightarrow N_2$; | $P \rightarrow PH_3$; |
| 65. $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$; | $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$; | $IO_3^- \rightarrow IO^-$; |
| 66. $NO_3^- \rightarrow NH_3$; | $N_2H_4 \rightarrow NH_3$; | $SO_5^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$; |
| 67. $Sn^{4+} \rightarrow SnO_3^{2-}$; | $Sn^{2+} \rightarrow SnO_3^{2-}$; | $I_2 \rightarrow 2IO^-$; |
| 68. $CrO_3 \rightarrow Cr^{3+}$; | $S^{2-} \rightarrow SO_2$; | $Cr(OH)_3 \rightarrow CrO_2^-$; |
| 69. $Cr \rightarrow CrO_2^-$; | $AsO_2^- \rightarrow AsO_4^{3-}$; | $NO_3^- \rightarrow NO_2$; |
| 70. $HClO \rightarrow Cl_2$; | $CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$; | $P \rightarrow PO_3^-$; |
| 71. $MnO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$; | $H_2O_2 \rightarrow O_2$; | $HNO_2 \rightarrow NO_3^-$; |
| 72. $Ni \rightarrow Ni(OH)_3$; | $N_2H_4 \rightarrow N_2$; | $NH_2OH \rightarrow NH_3$; |
| 73. $NO_3^- \rightarrow N_2O$; | $H_3PO_4 \rightarrow PH_3$; | $H_2SO_3 \rightarrow S^0$; |
| 74. $Cl_2 \rightarrow ClO^-$; | $H_2SeO_4 \rightarrow Se$; | $Br_2 \rightarrow HBrO_3$; |
| 75. $NH_2OH \rightarrow N_2$; | $Bi^{3+} \rightarrow BiO_3^-$; | $ClO_4^- \rightarrow ClO_3^-$; |
| 76. $IO^- \rightarrow I^-$; | $O_3 \rightarrow O_2$; | $Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg(NO_3)_2$; |
| 77. $PH_3 \rightarrow P$; | $FeCl_3 \rightarrow FeO_2^-$; | $Zn \rightarrow ZnO_2^{2-}$; |
| 78. $Au \rightarrow [AuCl_4]$; | $IO_3^- \rightarrow I^-$; | $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr(OH)_3$; |
| 79. $ZnO_2^{2-} \rightarrow Zn$; | $CuCl_2 \rightarrow Cu^0$; | $BrO_2^- \rightarrow Br^-$; |
| 80. $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$; | $N_2 \rightarrow NH_3$; | $P \rightarrow PCl_3$; |
| 81. $HNO_2 \rightarrow NH_4^+$; | $SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$; | $I_2 \rightarrow IO_3^-$; |
| 82. $AgNO_3 \rightarrow Ag$; | $CO_2 \rightarrow C_2O_4^{2-}$; | $NO_3^- \rightarrow NO_2$; |
| 83. $N_2H_4 \rightarrow NH_2OH$; | $NH_3 \rightarrow N_2$; | $S^{2-} \rightarrow S^{2-}$; |
| 84. $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$; | $N_2H_4 \rightarrow N_2$; | $ClO_4^- \rightarrow Cl$. |

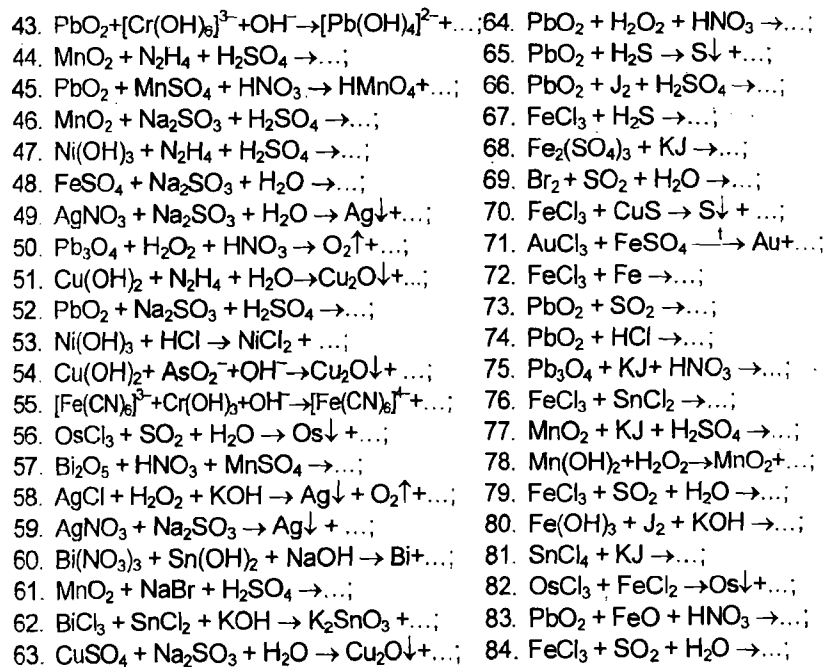
5.2. Составление окислительно-восстановительных уравнений

5.2.1. Окислители – простые вещества

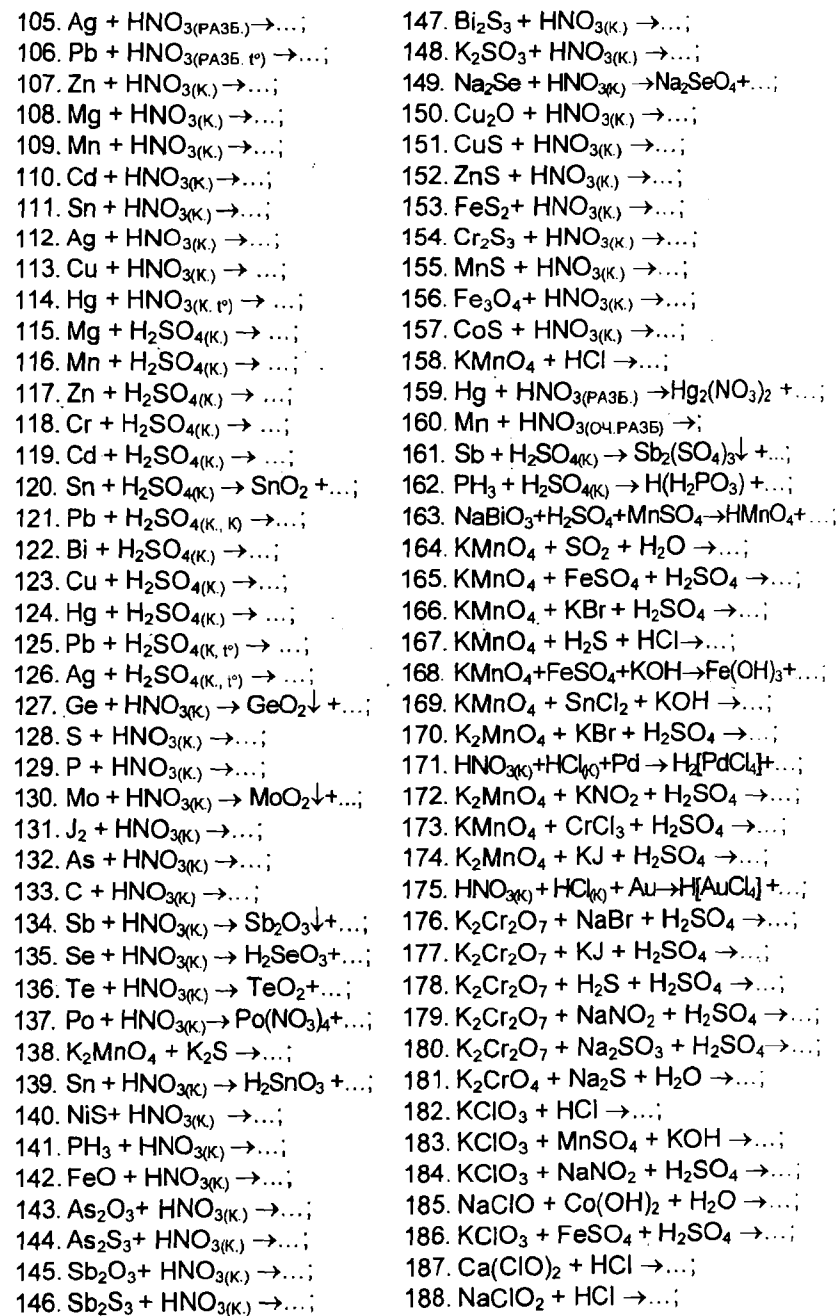
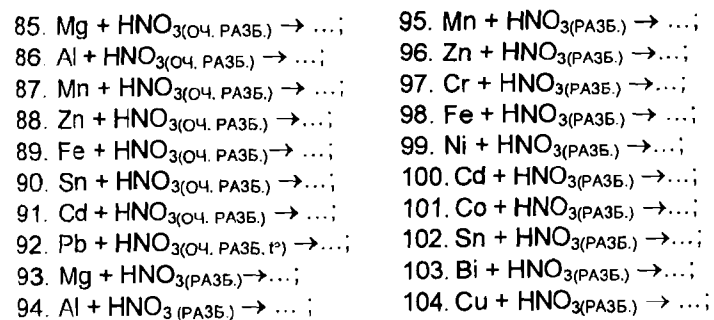
- | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. $P_{(кп)} + O_2 \rightarrow$; | 8. $HJ + S \rightarrow$; | 15. $Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow$; |
| 2. $H_2S + O_2 \rightarrow$; | 9. $Al + S \rightarrow$; | 16. $HBr + O_2 \rightarrow$; |
| 3. $Ba + S \rightarrow$; | 10. $Ti + O_2 \rightarrow$; | 17. $H_2 + Se \rightarrow$; |
| 4. $Al + O_2 \rightarrow$; | 11. $H_2S + O_2 \rightarrow$; | 18. $Te + O_2 \rightarrow$; |
| 5. $Te + O_2 \rightarrow$; | 12. $SO_2 + Cl_2 \rightarrow$; | 19. $N_2 + F_2 \rightarrow$; |
| 6. $Ca + C \rightarrow$; | 13. $Se + O_2 \rightarrow$; | 20. $SiO_2 + F_2 \rightarrow$; |
| 7. $S + C \rightarrow$; | 14. $Au + F_2 \rightarrow$; | 21. $P + Cl_2 \rightarrow$; |

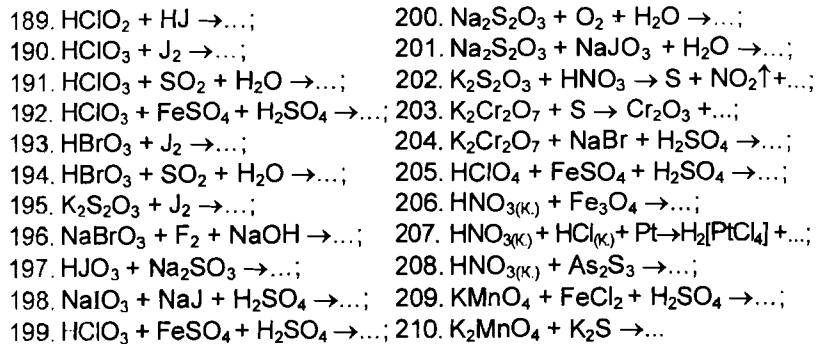


5.2.2. Окислители – оксиды, ионы и гидроксиды металлов

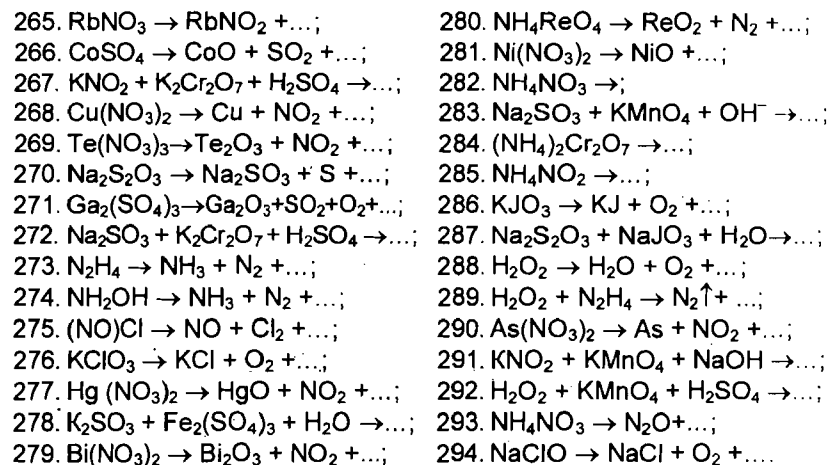
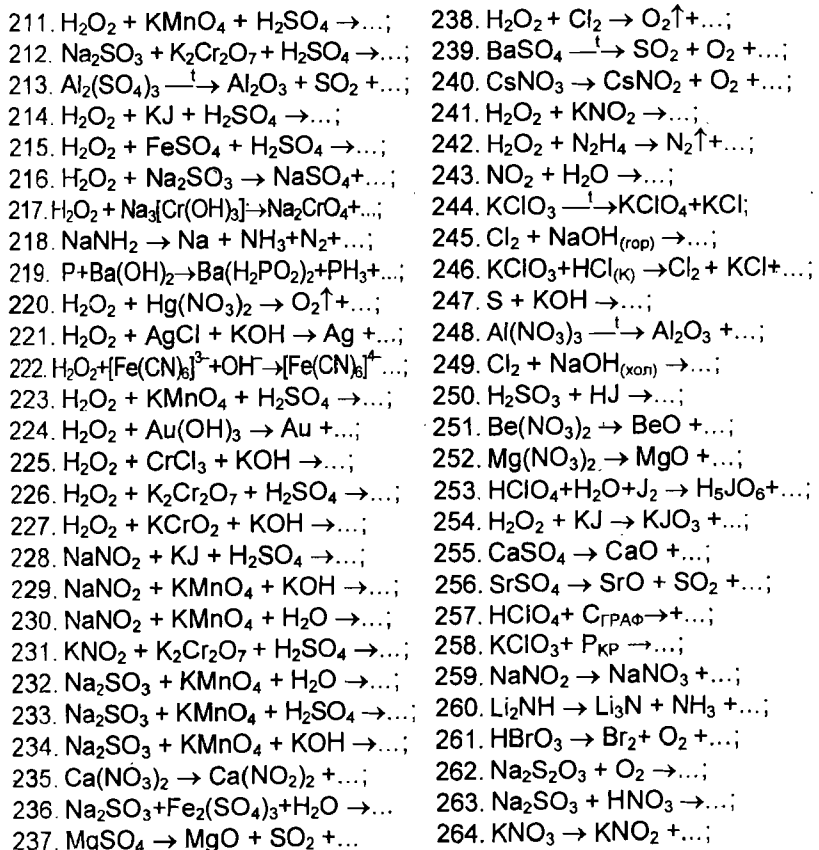


5.2.3. Окислители – кислоты, анионы кислородсодержащих кислот

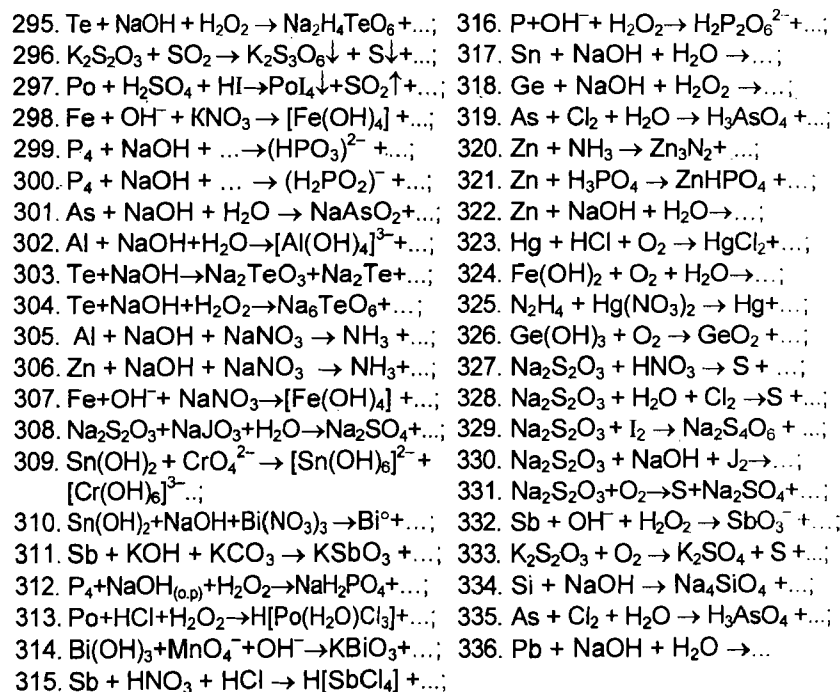




5.2.4. Окислительно-восстановительная двойственность, внутримолекулярное окисление-восстановление и диспропорционирование



5.2.5. Восстановители



6. Электрохимические процессы

6.1. Общие закономерности электрохимических процессов

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием заряженных частиц и сопровождающиеся их переносом, лежат в основе электрохимических процессов – процессах взаимного превращения электрической и химической форм энергии. Электрохимические процессы по видам превращения подразделяют на две группы.

- 1) Процессы превращения химической энергии в электрическую (в **гальванических элементах**).
- 2) Процессы превращения электрической энергии в химическую – **электролиз** [5, с. 190].

Все электрохимические процессы протекают согласно общим закономерностям, установленным в 1833 г. английским физиком Майклом Фарадеем:

- 1) Масса вещества, которая образуется в результате реакции при электролизе раствора, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = \mathcal{E}_e \cdot q,$$

где m – масса вещества, г;

q – количество электричества, прошедшее через электролит, Кл;

\mathcal{E}_e – **электрохимический эквивалент**, г/Кл, характеризующий массу вещества, образующегося при прохождении 1 Кл электричества.

Если принять, что $z = m / \mathcal{E}$, экв – это количество эквивалентов вещества, участвующее в реакции, то величина $q = m / \mathcal{E}_e$ будет характеризовать количество эквивалентов электричества, которое при этом вырабатывается. Приравняв массы в полученных выражениях, получим $q \cdot \mathcal{E}_e = z \cdot \mathcal{E}$,

откуда $\mathcal{E}_e = (z \cdot \mathcal{E}) / q$,

где q / z – это количество электричества, соответствующее 1 эквиваленту частиц, несущих единичный заряд.

В электрохимических процессах частицами, несущими единичный заряд, являются электроны, 1 эквивалент которых равен числу Авогадро N_A или $6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Каждый из них имеет единичный заряд ($q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), следовательно, 1 моль e несет количество электричества, определяемое числом Фарадея (F):

$$F = q_e \cdot N_A = 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

Откуда получается, что q / z – это и есть число Фарадея, а значит

$$F \cdot \mathcal{E}_e = \mathcal{E} \text{ или } \mathcal{E}_e = \mathcal{E} / F.$$

Таким образом, электрохимический эквивалент или масса одного кулона электричества будет рассчитываться, как $\mathcal{E}_e = M / (nF)$,

где M – молярная масса вещества, г / моль;

n – эквивалентное число, показывающее, во сколько раз количество эквивалентов вещества больше, чем количество моль.

Таким образом, $n \cdot F = n_e$ – эквивалентное число электронов, которые участвуют в химической реакции, то есть

$$\mathcal{E}_e = M / n_e.$$

Массу выделившегося вещества можно рассчитать, зная электрохимический эквивалент, силу тока (I) в цепи и время (τ) его прохождения:

$$m = \mathcal{E}_e \cdot I \cdot \tau = I \cdot \tau \cdot M / n_e.$$

- 2) Массы различных веществ, образовавшихся в ходе электрохимического процесса пропорциональны их химическим и электрохимическим эквивалентам:

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{e1} / \mathcal{E}_{e2}.$$

6.2. Гальванический элемент

При окислительно-восстановительном процессе происходит передача электронов от одних элементов к другим. Поскольку подобные реакции протекают в жидкой среде или в растворе, направленное движение ионов и электронов друг к другу приводит к столкновению, поэтому их энергия превращается в энергию столкновения, то есть в тепловую. Для предотвращения этого явления, движение электронов и ионов должно быть пространственно разделено. С этой целью используется устройство, называемое **гальваническим элементом** (рис. 6.1) и состоящее из сосуда, разделенного на две части полупроницаемой мембраной, либо имеются два сосуда, объединенных электролитическим ключом.

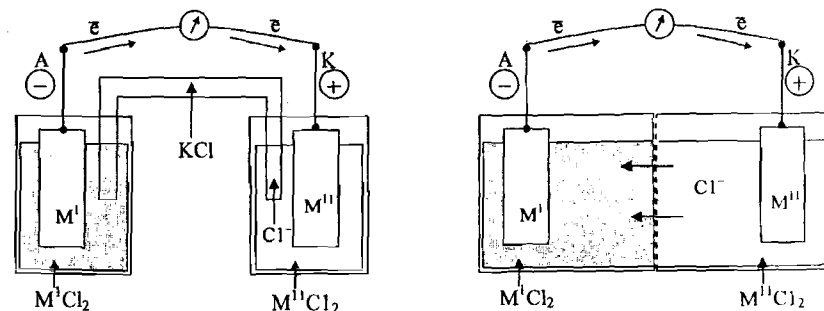


Рис. 6.1. Схема гальванического элемента

В каждое из пространств налит раствор электролита ($M^I Cl_2$ и $M^{II} Cl_2$) и опущены металлические пластины (электроды M^{0I} и M^{0II}), соединенные между собой внешним металлическим проводником. К

внешней цепи подключен гальванометр, фиксирующий прохождение тока в цепи. Для удобства изображения типов гальванических элементов существуют условные обозначения, позволяющие изобразить рисунок в виде схемы:

с электролитическим ключом $A \leftarrow \text{M}^{\circ} | \text{M}^{\text{I}}\text{Cl}_2 || \text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2 | \text{M}^{\circ} \rightarrow K$,
с мембраной $A \leftarrow \text{M}^{\circ} || \text{M}^{\text{I}}\text{Cl}_2 | \text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2 | \text{M}^{\circ} \rightarrow K$.

Один из электродов способен отдавать электроны во внешнюю цепь, а другой – принимать их из внешней цепи. Процессы принятия или отдачи электронов обусловлены микропроцессами, протекающими на границе раздела двух фаз (металл – электролит).

6.2.1. Двойной электрический слой и электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие на поверхности металлической пластины, погруженной в воду. Любое вещество, в том числе и металл, хотя бы в ничтожной степени, способно растворяться в воде. Процессы растворения малорастворимых веществ рассмотрены ранее [6, с. 44, 56]. Поскольку растворение сопровождается изменением агрегатного состояния веществ (твердое → жидкость), происходит возрастание энтропии, что может свидетельствовать о самопроизвольности данной реакции при условии экзотермической реакции (см. раздел 2, с. 18). В результате, в системе может установиться подвижное равновесие: $\text{Me}_{(т)} + m\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}_{(р)} \cdot m\text{H}_2\text{O}_{(р)} + n\bar{e}$.

Равновесие сопровождается отрывом положительно заряженных ионов (катионов) металла с помощью полярных молекул воды, находящихся на его поверхности и переходом их в жидкую фазу, и обратным процессом $\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}_{(р)} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}_{(т)} + m\text{H}_2\text{O}$.

В случае прямого процесса на поверхности металла возникает избыток электронов и накопление гидратированных катионов в прилегающем к поверхности металла слое жидкости, вследствие их взаимодействия с отрицательно заряженной поверхностью.

На границе раздела металл – раствор, таким образом, возникает двойной электрический слой (ДЭС) и соответствующий ему скачок потенциала – электродный потенциал. Скачок потенциала, установившийся между металлом и раствором электролита в условиях равновесия, называют равновесным электродным потенциалом φ .

Для всех металлов, погруженных в чистую воду, характерен одинаковый механизм образования двойного электрического слоя. Металлический электрод заряжается отрицательно, а в поверхностном растворе концентрируются гидратированные положительные ионы металла. Причем, концентрация этих ионов может очень сильно отличаться для разных металлов.

Если металлический электрод погрузить в раствор его соли, то процессы, протекающие на границе металл – раствор, будут аналогичны рассмотренным выше, однако равновесный процесс может

оказаться смещенным в обратном направлении в большей степени, так как в растворе присутствуют избыточные ионы металла.

6.2.2. Элемент Даниэля-Якоби

Рассмотрим микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе Даниэля-Якоби (рис. 6.2). Он состоит из двух электродов – цинкового и медного, погруженных в растворы сульфатов цинка и меди, соответственно.

Предположим, что в начальный момент времени внешняя цепь элемента разомкнута. На границах раздела металл – раствор устанавливаются различные механизмы образования двойного электриче-

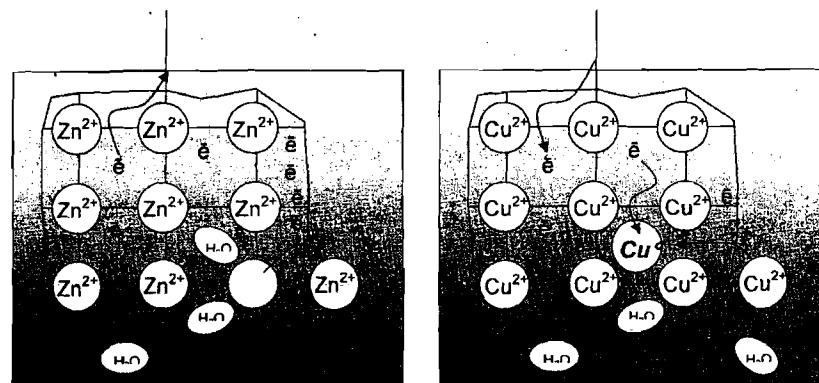


Рис.6.2. Микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе

ского слоя, обусловленные энергетическим состоянием ионов различных металлов в твердой и жидкой фазах [7, с. 174].

Для химически активных металлов равновесие смещено в сторону образования ионов металлов в жидкой фазе: $\text{Zn}^{\circ} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, а для благородных или малоактивных – в противоположную: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$. В первом случае электрод заряжается отрицательно, за счет избытка электронов в приграничном слое, а во втором – положительно, за счет избытка ионов металла, проникающих из раствора. На границах раздела металл – раствор возникают равновесные электродные потенциалы $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ и $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

Цинковый электрод, по сравнению с медным, имеет избыточное число электронов и при замыкании внешней цепи электроны от цинка начнут переходить к меди, т.е. в цепи возникнет электрический ток. При этом равновесие на цинковом электроде нарушится и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка, т.е. цинк начнет самопроизвольно окисляться.

На медном электроде будет протекать противоположный процесс – появление избытка ионов меди, которые, получая электроны из внешней цепи, будут восстанавливаться, достраивая кристаллическую решетку медной пластины. Электрод, на котором происходит процесс окисления, принято называть **анодом**. Электрод, на котором происходит процесс восстановления, принято называть **катодом**¹.

Анионы в растворе движутся в противоположную электронам сторону – от катода к аноду.

6.3. Стандартный водородный электрод

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. По этой причине для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

где φ_K – потенциал катода или потенциал окислителя, В;
 φ_A – потенциал анода или потенциал восстановителя, В.

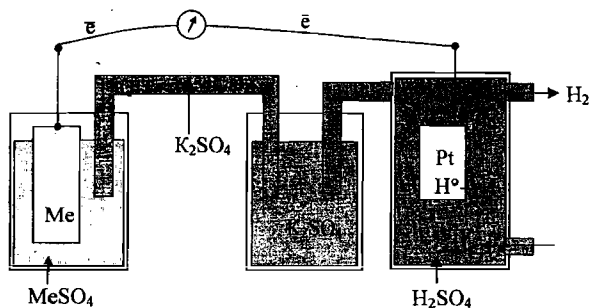


Рис.6.3.Стандартный водородный электрод

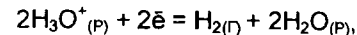
В качестве известной величины используется потенциал **стандартного водородного электрода**² (рис. 6.3), который условно принято считать равным нулю (φ_{2H^+/H_2}^0).

Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой электролитически осажденной платиной (плати-

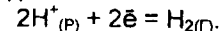
¹ Названия электродов соответствуют тому, стекают с них электроны или, наоборот, поступают к ним из внешней части системы. С медного электрода электроны стекают в раствор в процессе восстановления, поэтому данный электрод называется катодом («ката» означает «прочь, долой», как в слове «катапульта»). На цинковый электрод, наоборот, электроны в процессе окисления поступают как бы из раствора, поэтому он называется анодом («ана» означает «назад»).

² Стандартный водородный электрод называют электродом сравнения.

новой чернью). Платиновая пластина опущена в стеклянный баллончик с раствором серной (соляной) кислоты, активность ионов водорода в которой составляет 1 моль/л. В баллончик при постоянном давлении подается газообразный водород, который, осаждаясь на платине, разлагается на атомы. Атомарный водород играет роль металла, и на границе раздела платина – электролит устанавливается равновесие:

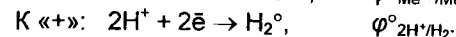
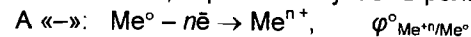


которое в упрощенном виде записывается как



Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях ($T = 298\text{ K}$, $p = 101,3\text{ кПа}$ и активность частиц, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, составляет 1 моль/л), называются **стандартными электродными потенциалами**.

Если в паре со стандартным водородным электродом стоит электрод из активного металла, первый выступает в роли катода:



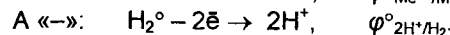
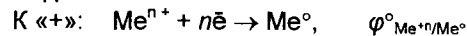
В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь отрицательный знак, так как

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} - \varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me^0},$$

при $\varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0$,

$$E^{\circ} = -\varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me^0}.$$

Если в паре со стандартным водородным электродом стоит электрод из малоактивного металла, стандартный водородный электрод играет роль анода:



В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь положительный знак, так как

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me^0} - \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2},$$

при $\varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0$,

$$E^{\circ} = +\varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me^0}.$$

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в ряд, называемый **электрохимическим рядом напряжений**. Значения электродных потенциалов сведены в таблицы **стандартных электродных потенциалов** (см. Приложение 4), которые фактически представляют собой ряд активности, эмпирически установленный Н.Н.Бекетовым по взаимному вытеснению металлов.

Все активные металлы в стандартных условиях имеют отрицательные значения электродного потенциала, а все малоактивные – положительные значения.

Стандартные электродные потенциалы являются потенциалами восстановления, и их знак характеризует процесс восстано-

ния. Знаки стандартных потенциалов при расчетах величины E° менять не рекомендуется.

6.4. Расчет потенциала гальванического элемента

Энергия окислительно-восстановительной реакции определяется работой электрического тока ($A_э$), которую можно определить как произведение величины ЭДС (E) на количество электричества (q), прошедшего через электролит: $A_э = q \cdot E = n_э \cdot F \cdot E$. Поскольку выделение электрической энергии в данном случае – процесс самопроизвольный, его можно характеризовать отрицательной величиной изобарно-изотермического потенциала ΔG

$$n_э \cdot F \cdot E = -\Delta G,$$

где $n_э$ – эквивалентное число электронов, участвующих в данной химической реакции.

Таким образом, можно выразить значение E гальванического элемента $E = -\Delta G / (n_э F)$.

Учитывая, что уравнение изотермы химической реакции отражает зависимость энергии Гиббса от свойств среды, температуры химической реакции и константы равновесия¹ (см. уравнение (3.13)), можно записать

$$E = -(\Delta G^\circ + RT \cdot \ln K) / (n_э F),$$

$$\text{откуда } E = -\Delta G^\circ / (n_э F) - RT \cdot \ln K / (n_э F),$$

где $E^\circ = -\Delta G^\circ / (n_э F)$ – стандартная величина электродвижущей силы, а если K записать как обратную величину $1/K$ под знаком логарифма, то выражение примет вид:

$$E = E^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln(1/K).$$

Данное выражение называется **уравнением Нернста**.

ОВР, происходящая в гальваническом элементе Даниэля - Якоби, соответствует уравнению: $Zn^\circ + Cu^{2+} \rightarrow Cu^\circ + Zn^{2+}$, поэтому уравнение Нернста будет иметь вид:

$$E_{Cu^{2+}/Zn^{2+}} = E^\circ_{Cu^{2+}/Zn^{2+}} + (RT / (2F)) \cdot \ln([Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]),$$

где $[Cu^{2+}] = a_{Cu^{2+}}$, $[Zn^{2+}] = a_{Zn^{2+}}$ – равновесные активные концентрации окислителя или восстановителя [6, с. 46].

Концентрации простых веществ, находящихся в твердом состоянии, не учитываются. По данному уравнению видно, что под знаком логарифма стоит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм.

¹ $\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$, [кДж/моль], где ΔG_T – изменение энергии Гиббса при заданных условиях протекания химических реакций, ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса, K – константа равновесия химической реакции.

$$E = E^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln ([\text{окисл}] / [\text{восст}]).$$

Если значение E представить как разность потенциалов, то можно записать $E = \varphi_K - \varphi_A$, $E^\circ = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ$, тогда $\varphi_K - \varphi_A = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln ([\text{окисл}] / [\text{восст}])$, откуда $\varphi_K - \varphi_A = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln [\text{окисл}] - (RT / (n_э F)) \cdot \ln [\text{восст}]$.

В данном уравнении подчеркнуты члены, относящиеся к восстановителю. Разделив переменные, получим:

$$\varphi_K - \varphi_A = (\varphi_K^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln [\text{окисл}]) - (\varphi_A^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln [\text{восст}]),$$

откуда значение потенциалов окислителя и восстановителя можно рассчитать по отдельности, пользуясь также уравнением Нернста:

$$\varphi_K = \varphi_K^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln [\text{окисл}],$$

$$\varphi_A = \varphi_A^\circ + (RT / (n_э F)) \cdot \ln [\text{восст}].$$

Если рассчитать отдельно выражение, стоящее перед знаком логарифма, заменив натуральный логарифм на десятичный

$$(RT / (n_э F)) \cdot \ln [...] = (8,31 \cdot 298 \cdot 2,3 / (96500 n_э)) \cdot \lg [...],$$

получим $0,0592/n_э \cdot \lg [...]$. В этом случае, уравнение Нернста принимает вид: $E = E^\circ + 0,0592/n_э \cdot \lg [\text{окисл}] / [\text{восст}]$, или для расчета потенциалов

$$\varphi_K = \varphi_K^\circ + 0,0592/n_э \cdot \lg [\text{окисл}],$$

$$\varphi_A = \varphi_A^\circ + 0,0592/n_э \cdot \lg [\text{восст}].$$

Величина E служит критерием правильности выбора в гальваническом элементе электрода, выполняющего функцию катода, и электрода, выполняющего функцию анода. В этом случае E всегда величина положительная, так как работа гальванического элемента – самопроизвольно протекающий процесс, для которого $\Delta G < 0$. Если же в результате расчета получена величина $E < 0$, то это означает, что функции электродам приписаны неверно.

6.5. Типы гальванических элементов

Исследуя уравнение Нернста, можно увидеть, что E в цепи гальванического элемента может принимать положительное или отрицательное значение. Из этого следует вывод о том, что могут существовать различные типы гальванических элементов:

- 1) **Обычные**, образующиеся за счет разности стандартных потенциалов, то есть в случае использования различных металлических пластин, находящихся в равных условиях (при одинаковых концентрациях ионов в растворе и одинаковой температуре катодного и анодного пространства). $E = E^\circ \neq 0$, $T = \text{const}$ и $[\text{окисл}] = [\text{восст}]$.

2) **Концентрационные**, образующиеся за счет разных концентраций ионов в растворе, даже при равной температуре. $E^{\circ} = 0$, $T = \text{const}$, но [окисл] \neq [восст], $E = (RT/n_e F) \cdot \ln([\text{окисл}] / [\text{восст}])$.

3) **Температурные**, образующиеся за счет разности температур анодного и катодного пространства, при [окисл] = [восст] = a , при одинаковых металлических пластинах ($E^{\circ} = 0$), $T_K \neq T_A$.

$$E = (RT_K / (n_e F)) \cdot \ln a - (RT_A / (n_e F)) \cdot \ln a = (T_K - T_A) \cdot R \cdot \ln a / (n_e F)$$

4) Гальванический элемент, построенный на инертных электродах.

В качестве инертных электродов могут использоваться металлические пластины, состоящие из малоактивных металлов, таких как Pt, Ir, Os, либо графитовые электроды (С_{ГРАФ}). В таком элементе сами электроды не вступают в химическую реакцию, то есть являются инертными, а окислитель и восстановитель присутствуют в растворе.

6.6. Понятие об электрохимическом потенциале. Определение направления протекания химических реакций

Любая окислительно-восстановительная реакция, протекающая в гальваническом элементе, может служить источником электрического тока. Рассмотрим пример гальванической пары элементов, состоящей из двух инертных одинаковых электродов, каждый из которых опущен в раствор электролита, содержащий окислитель или восстановитель (рис. 6.4). Такие электроды называют окислительно-восстановительными или редокси-электродами.

Электрод, опущенный в раствор восстановителя, принимает электроны и передает их во внешнюю цепь. Он выступает в роли анода. Электрод, опущенный в раствор окислителя, отдает ему электроны из внешней цепи, он служит катодом.

Реакции на электродах:

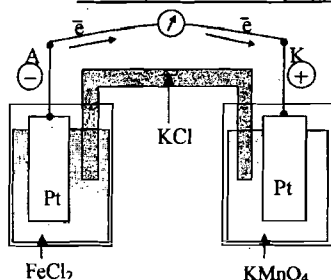


Рис. 6.4. Гальванический элемент на инертных электродах

каждый рассчитывается по уравнению Нернста:

$$A \leftarrow: \varphi^1_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + (0,0592/1) \cdot \lg(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}})$$

$$K \leftarrow: \varphi^{11}_{8H^{+}+MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = \varphi^{\circ}_{8H^{+}+MnO_4^{-}/Mn^{2+}} + (0,0592/5) \cdot \lg(a_{H^{+}}^8 \cdot a_{MnO_4^{-}}/a_{Mn^{2+}})$$

Выражение $(0,0592/5) \cdot \lg(a_{H^{+}}^8 \cdot a_{MnO_4^{-}}/a_{Mn^{2+}})$ при условиях, когда значения $a_{MnO_4^{-}} = a_{Mn^{2+}} = 1$ моль/л, $a_{H^{+}} \neq 1$ моль/л, можно преобразовать к виду

$$(0,0592/5) \cdot (8 \lg a_{H^{+}} + \lg a_{MnO_4^{-}} - \lg a_{Mn^{2+}}) = - (0,0592 \cdot 8 \cdot pH) / 5$$

8pH

В этом случае потенциал катода зависит от pH раствора и величина его определяется выражением

$$\varphi^{11}_{8H^{+}+MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = \varphi^{\circ}_{8H^{+}+MnO_4^{-}/Mn^{2+}} - (0,0592 \cdot 8 \cdot pH) / 5$$

Любой гальванический элемент будет работать в выбранном нами направлении¹, если разность потенциала окислителя и восстановителя, то есть значение E окажется > 0 : $E = \varphi^{11} - \varphi^1 = \varphi(\text{окисл.}) - \varphi(\text{восст.}) > 0$, либо для стандартных значений $E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{окисл.}) - \varphi^{\circ}(\text{восст.}) > 0$.

Направление любой окислительно-восстановительной реакции можно определить по значению разности потенциалов окислителя и восстановителя при известных концентрациях ионов в растворе и при известной температуре и/или заданном значении pH (при стандартных условиях – по разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя).

ПРИМЕР 1.

Вычислить ЭДС, написать уравнения электродных процессов, составить схему гальванического элемента, состоящего из металлического никеля, погруженного в 0,1 М раствор нитрата никеля(II), и металлического молибдена, погруженного в $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор хлорида молибдена(III).

Для определения ЭДС элемента необходимо, используя данные по стандартным электродным потенциалам ($\varphi^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25$ В;

$\varphi^{\circ}_{Mo^{3+}/Mo} = -0,20$ В) Приложение 4, по уравнению Нернста

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me} + 0,0592/n_e \cdot \lg [Me^{n+}]$$

вычислить равновесные электродные потенциалы $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}$ и $\varphi_{Mo^{3+}/Mo}$:

$$\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + 0,0592/2 \cdot \lg 10^{-1} = -0,25 + 0,0296 \cdot (-1) = -0,2796$$
 В;

$$\varphi_{Mo^{3+}/Mo} = -0,20 + 0,0592/3 \cdot \lg 10^{-5} = -0,20 + 0,0197 \cdot (-5) = -0,2985$$
 В.

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{Ni^{2+}/Ni} - \varphi_{Mo^{3+}/Mo} = -0,2796 - (-0,2985) = 0,0189$$
 В.

На аноде (А \leftarrow) должна протекать реакция: $Mo - 3e \rightarrow Mo^{3+}$;

¹ До тех пор, пока E не станет равным 0 из-за того, что, по мере расходования окислителя и накопления его восстановленной формы, потенциал восстанавливаемой сопряженной пары будет уменьшаться, а потенциал окисляемой сопряженной пары будет увеличиваться. При равновесии, потенциалы обеих сопряженных пар становятся одинаковыми, а ЭДС – равной нулю.

на катоде (К«+») – : $Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni^0$
 Схема гальванического элемента – А«–» $Mo^{3+} | Mo || Ni | Ni^{2+}$ «+»К.

ПРИМЕР 2.

Определить направление ОВР $Cu^0 + SnCl_4 = SnCl_2 + CuCl_2$.

Предположим, что реакция протекает в прямом направлении, тогда:

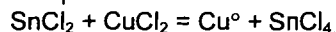
1) В данной реакции **окислитель** – $SnCl_4$, следовательно, $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$
восстановитель – Cu^0 , следовательно, $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$.

2) Выписываем из таблиц электродных потенциалов (см. Приложение 3 и 4) значения стандартных φ^0 для полуреакций окислителя и восстановителя в сторону восстановления:

для $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$ $\varphi^0 = +0,15$ В; для $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ $\varphi^0 = +0,34$ В.

3) Определяем значения разности потенциалов окислителя и восстановителя $E^0 = \varphi^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} - \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0,15 - 0,34 = -0,19 < 0$.

4) Вывод: в данной реакции медь не может служить восстановителем для ионов олова, следовательно, реакция может быть направлена только в обратном направлении:

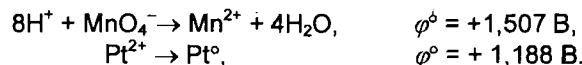


ПРИМЕР 3.

Можно ли перманганат ионом окислить платину в кислой среде при стандартных условиях.

1) Составляем полуреакции: для восстановителя $Pt^0 \rightarrow Pt^{2+}$;
 для окислителя $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$.

2) Записываем их в сторону восстановления для поиска стандартных значений потенциалов и выписываем эти значения из таблиц (Приложение 3):



3) Определяем значение E^0 данного процесса:

$$E^0 = \varphi^0_{8H^+ + MnO_4^- / Mn^{2+}} - \varphi^0_{Pt^{2+} / Pt^0} = +1,507 - 1,188 = 0,319 \text{ В} > 0.$$

4) Вывод: данная реакция возможна при стандартных условиях.

ПРИМЕР 4.

При каком значении рН вышеприведенная реакция окисления платины будет протекать более интенсивно.

1) Для проведения более интенсивного процесса значение потенциала окислителя должно быть много больше значения потенциала восстановителя, $\varphi^0_{8H^+ + MnO_4^- / Mn^{2+}} - \varphi^0_{Pt^{2+} / Pt^0} \gg 0$.

2) При стандартных условиях концентрации ионов в растворе составляют 1 моль/л, следовательно, в соответствии с уравнением

$$E(pH) = [\varphi^0_{8H^+ + MnO_4^- / Mn^{2+}} - (0,0592 \cdot 8 \cdot pH) / 5] - \varphi^0_{Pt^{2+} / Pt^0} =$$

$$= (+1,507 - 0,1 \cdot pH) - 1,188 = 1,507 - 0,1 \cdot pH - 1,188.$$

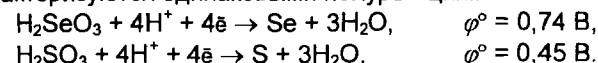
По условию задачи $E(pH)$ должно быть > 0 , откуда $0,1 \cdot pH < 0,319$, а следовательно, pH должно быть $< 3,19$

Такое значение соответствует очень высокой кислотности среды, создать которую можно лишь в разбавленных растворах сильных кислот (иодоводородной, хлорной, смеси соляной и азотной и т.п.).

ПРИМЕР 5.

Определить окислитель и восстановитель при взаимодействии сернистой H_2SO_3 и селенистой H_2SeO_3 кислот и составить реакцию их взаимодействия.

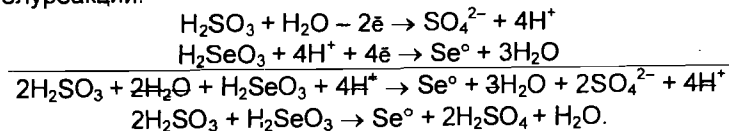
1) По справочным данным находим, что сернистая и селенистая кислоты характеризуются одинаковыми полуреакциями восстановления:



2) В качестве окислителя должен выступать тот полужелемент, потенциал которого больше, следовательно, это селенистая кислота. В этом случае сернистая кислота – восстановитель, она должна окисляться.

Окислению сернистой кислоты соответствует ее превращение до серной кислоты по реакции: $H_2SO_3 + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+$. Данный процесс, записанный в сторону его восстановления, характеризуется стандартной величиной $\varphi^0 = +0,17$ В. Данное значение для H_2SO_3 , как восстановителя, меньше потенциала окислителя.

3) Таким образом, реакция взаимодействия складывается из двух полуреакций:



6.7. Электролиз

Электролизом называется процесс превращения электрической энергии в энергию химических реакций.

Для осуществления данного процесса необходима электролитическая ванна или **электролизер**. Это сосуд с раствором электролита, в который опущены электроды. На электроды подается из внешней цепи постоянный электрический ток. При этом **положительный полюс источника постоянного тока подсоединен к**

аноду, а отрицательный – к катоду. Знаки электродов противоположны знакам электродов в гальваническом элементе, поскольку их функции сохраняются (анод – окислитель, а катод – источник электронов из внешней цепи, восстановитель).

В качестве электродов могут быть использованы как инертные Pt, Ir, Os, C_(графит), так и растворимые электроды Cu, Fe, Zn, Ni и т.п. Существуют общие правила, согласно которым происходят окислительно-восстановительные процессы на электродах.

- 1) На катоде всегда в первую очередь восстанавливается наиболее сильный окислитель, то есть тот, у которого наиболее высокое значение электродного потенциала.
- 2) На аноде всегда окисляется в первую очередь наиболее сильный восстановитель, то есть тот, у которого наиболее низкое значение электродного потенциала.

Различают электролиз растворов и расплавов соединений.

6.7.1. Электролиз расплавов

При электролизе расплавов, в электролитической ванне (рис. 6.5.) присутствуют положительно заряженные ионы металла (если это соль или основание) или водорода (если это концентрированная или безводная кислота), а также отрицательно заряженные анионы кислотного остатка или гидроксильные группы.

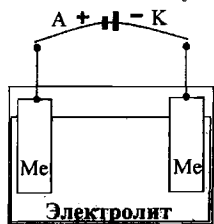
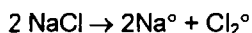
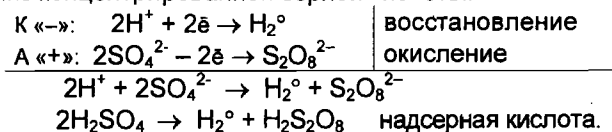


Рис. 6.5. Электролизер



ПРИМЕР 2.

Электролиз концентрированной серной кислоты:



6.7.2. Электролиз водных растворов

При электролизе водных растворов в составе электролита присутствуют не только ионы солей, оснований или кислот, но также и

молекулы воды. В соответствие с общими правилами окисления и восстановления, на электродах между отдельными видами ионов существует конкуренция.

В ходе процесса, в результате расходования реагентов, могут изменяться условия прохождения реакций. Это связано с изменением pH среды, концентрации ионов или температуры. В результате может измениться площадь поверхности самого металлического электрода, и, как следствие, величина его потенциала.

При этом «нарушение правил» окисления – восстановления выражается, например, в том, что часто выделение кислорода на аноде не происходит там, где оно должно иметь место. Поэтому существуют «практические» правила окислительно-восстановительных процессов при электролизе:

Катодные процессы:

- восстановление катионов металла: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$;
- восстановление молекул воды в нейтральных и щелочных растворах: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{OH}^-$ или H^+ в кислых растворах: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$.

Все окислители (ионы металлов), которые восстанавливаются на катоде, по величине их стандартных электродных потенциалов делятся на три группы:

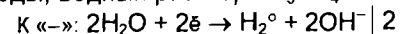
- 1) катионы металлов от Li⁺ до Al³⁺ включительно, стандартный электродный потенциал которых ≤ -1,67 В. Восстановление этих катионов при электролизе не происходит. На катоде возможно только восстановление молекул воды, либо ионов водорода до H₂⁰.
- 2) катионы металлов, чей стандартный электродный потенциал лежит в пределах от -1,67 В до 0 В (металл в ряду напряжений стоит между алюминием и водородом). На катоде параллельно происходит восстановление Me⁰ и H₂⁰.
- 3) катионы металлов, чей стандартный электродный потенциал > 0 В. Восстанавливаются сами Me⁰. Если же в растворе присутствует несколько таких катионов, то их восстановление происходит в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала.

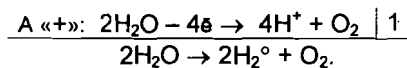
Анодные процессы:

- 1) если соединение содержит бескислородный анион, то на аноде всегда окисляется сам анион: галоген, сера или азот;
- 2) если соединение содержит кислородсодержащий анион, то на аноде всегда окисляется кислород из воды;
- 3) если в качестве анода выступает любой растворимый электрод, то он сам и подвергается окислению.

ПРИМЕР 1.

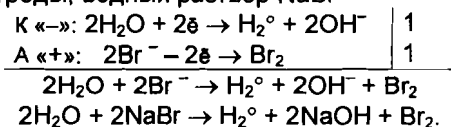
Инертные электроды, водный раствор Na₃PO₄





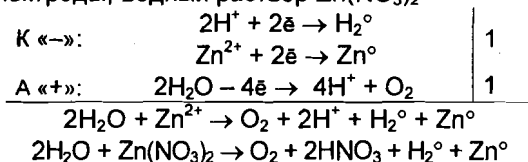
ПРИМЕР 2.

Инертные электроды, водный раствор NaBr



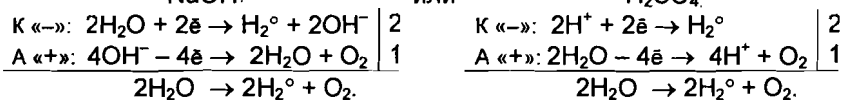
ПРИМЕР 3.

Инертные электроды, водный раствор Zn(NO₃)₂



ПРИМЕР 4.

Инертные электроды, водный раствор NaOH. или



ЗАДАНИЯ 6

6.1. Электрохимический эквивалент

Определить эквивалентные массы соединений в следующих процессах:

1. HNO₃ → NH₃.
2. P → H₂PO₂⁻ + PH₃.
3. O₂ → H₂O₂
4. (NH₄)₂Cr₂O₇ → Cr₂O₃.
5. NH₂OH → NH₃.
6. KJ → J₂.
7. H₂S → SO₃²⁻.
8. NaNO₃ → NaNO₂.
9. KClO₃ → KCl.
10. FeSO₄ → Fe₂(SO₄)₃.
11. MnO₂ → MnO₄⁻.
12. K₂Cr₂O₇ → K₂CrO₄.
13. H₂O₂ → O₂.
14. HNO₃ → N₂.
15. N₂ → HNO₂.
16. H₃PO₃ → H₃PO₄.
17. PH₃ → H₃PO₄.
18. N₂H₄ → HNO₃.
19. PbO₂ → Pb²⁺.
20. KClO₃ → Cl₂.
21. NH₃ → N₂ + NO.
22. Na₂SO₃ → S²⁻.
23. K₂MnO₄ → KMnO₄.
24. NaOH + Cl₂ → NaClO₃.
25. CrCl₃ → CrO₄²⁻.
26. MnSO₄ → MnO₄⁻.
27. FeS₂ + O₂ → Fe₂O₃ + SO₂.
28. Cl₂ + NaOH → NaClO.
29. N₂H₄ → NH₃.
30. NH₂OH → N₂O.
31. HJO → J₂.
32. S → SO₂ + SO₄²⁻.
33. HNO₃ → N₂O.
34. HJO₄ → J₂.
35. SO₂ → S + SO₄²⁻.
36. J₂ → JO₄⁻ + J⁻.
37. H₂TeO₄ → Te.
38. KMnO₄ → MnO₄²⁻.
39. CrCl₃ → CrO₄²⁻.
40. Ni(NO₃)₃ → Ni + NO₂.
41. Sn → H₂SnO₃.
42. Al → AlO₂⁻.

43. Вычислить электрохимический эквивалент (Э_в) хромата калия как окислителя, если K₂CrO₄ восстанавливается до хромита калия.
44. Какое количество NO₂ (л, при н.у.) выделится при взаимодействии меди со 100 мл 0,1 н раствора HNO₃.
45. Вычислить Э_в K₂Cr₂O₇ в реакциях: а) K₂Cr₂O₇ + HCl → ...; б) K₂Cr₂O₇ + KNO₂ + KOH → ...
46. Рассчитать, какое количество KNO₂ (г) потребуется для восстановления 500 мл 0,1 н раствора KMnO₄.
47. Какой объем 0,5 н KMnO₄ потребуется для окисления в кислой среде 400 мл 0,2 М раствора NaNO₂.
48. Рассчитать, какое количество Zn (г) можно окислить с помощью 0,1 л 60 % раствора H₂SO₄.
49. Рассчитать, какое количество CdS (г) можно растворить в 0,05 л 0,3 н раствора HNO₃; какой объем NO (л, при н.у.) при этом выделится.
50. Рассчитать, какое количество J₂ (г) и какой объем NO (л, при н.у.) выделится при взаимодействии KJ с 0,03 л 0,5 н KNO₂ в кислой среде.
51. Вычислить Э_в сульфата железа (II) при окислении его перманганатом калия в кислой среде.

52. Вычислить эквивалентную концентрацию ($C_{(N)}$, экв/л) $Cr_2O_7^{2-}$ - иона в реакции $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$.
53. Вычислить Δ_8 окислителя в реакциях: а) $H_2S + -HClO \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + \dots$; б) $Al + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Al^{3+} + Cl^- + \dots$.
54. Вычислить Δ_8 окислителя в реакциях: а) $Cr(OH)_3 + NaOH + Br_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + \dots$; б) $NaBr + NaBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + Br_2 + \dots$.
55. Вычислить Δ_8 окислителя в реакциях: а) $Cr(NO_3)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow CrO_4^{2-} + NO_3^- + Br^- + \dots$; б) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow AlO_2^- + H_2 + \dots$.
56. Рассчитать, какое количество NO_2 (л, при н.у.) выделится при взаимодействии 2 г Sn с концентрированной азотной кислотой.
57. Вычислить Δ_8 восстановителя в следующих реакциях: а) $Na_2SO_3 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow \dots$; б) $Na_2SO_3 + KJ + H_2SO_4 \rightarrow \dots$.
58. Вычислить Δ_8 восстановителя в следующих реакциях: а) $Pt + HCl + HNO_3 \rightarrow H_2[PtCl_4] + NO + \dots$; б) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$.
59. Вычислить Δ_8 восстановителя в следующих реакциях: а) $HJ + H_2SO_4 \rightarrow J_2 + \dots$; б) $As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow \dots$.
60. Вычислить Δ_8 окислителя и восстановителя в реакциях: а) $Cu + NO_3^- + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NO_2 + \dots$; б) $Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + \dots$.
61. Вычислить Δ_8 окислителя и восстановителя в реакциях: а) $J^- + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow J_2 + Cr^{3+} + \dots$; б) $Zn + AsO_3^{3-} + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + AsH_3 + \dots$.
62. Вычислить Δ_8 окислителя и восстановителя в следующих реакциях: а) $SnO_2^{2-} + Bi^{3+} + OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + Bi + \dots$; б) $MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow O_2 + Mn^{2+} + \dots$.
63. Рассчитать, какое количество NH_3 (л, при н.у.) выделится при взаимодействии 10 г Al с KNO_3 по реакции $Al + KOH + KNO_3 \rightarrow NH_3 + \dots$.
64. Рассчитать, какое количество J_2 (г) выделится при взаимодействии 500 мл 0,5 М раствора KJ в подкисленном растворе с $NaNO_2$.
65. Рассчитать, какой объем 0,5 М раствора $KMnO_4$ потребуется для окисления 500 мл 0,3 М раствора Na_2SO_3 в кислой среде.
66. Вычислить электрохимический эквивалент восстановителя в реакции: $As_2S_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + SO_4^{2-} + Mn^{2+} + \dots$.
67. Рассчитать, какое количество Cu (г) можно окислить с помощью 0,1 л 60 % H_2SO_4 ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$).
68. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 500 мл 1 н раствора для титрования глюкозы в кислой среде по реакции: $MnO_4^- + red + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + \dots$.
69. Определить массу $Na_2S_2O_3$, необходимую для приготовления 500 мл 1 н раствора для титрования выделившегося иода по реакции $S_2O_3^{2-} + J_2 + \dots \rightarrow S_4O_6^{2-} + J^- + \dots$.
70. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 5 л 0,01 н раствора для титрования иодида калия по реакции $MnO_4^- + J^- + H^+ \rightarrow \dots$.
71. Определить массу $Na_2S_2O_3$, необходимую для приготовления 500 мл 1 н раствора для титрования хлорной кислоты по реакции: $S_2O_3^{2-} + HClO_4 + \dots \rightarrow S + SO_4^{2-} + Cl^- + \dots$.

72. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 500 мл 2 н раствора для титрования этанола до уксусной кислоты по реакции: $MnO_4^- + red + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + \dots$.
73. Определить объем (л, при н.у.) SO_2 для приготовления 0,1 л 1,5 н сернистой кислоты, необходимой для титрования иода по реакции $H_2SO_3 + J_2 + \dots \rightarrow S_2O_6^{2-} + J^- + H^+ + \dots$.
74. Определить массу $Na_2S_2O_3$, необходимого для приготовления 1 л 0,001 н раствора соли для титрования хлорной кислоты по реакции $S_2O_3^{2-} + HClO_4 + \dots \rightarrow S + SO_4^{2-} + Cl^- + \dots$.
75. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 250 мл 0,5 н раствора для титрования смеси сахаров в нейтральной среде по реакции $MnO_4^- + red + H_2O \rightarrow MnO_2 + \dots$.
76. Определить объем (л, при н.у.) SO_2 для приготовления 1 л 0,1 н сернистой кислоты, необходимой для титрования иода по реакции $H_2SO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + J^- + H^+ + \dots$.
77. Определить объем (л, при н.у.) SO_2 для приготовления 1 л 2 н сернистой кислоты, необходимой для титрования иода по реакции $H_2SO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + J^- + H^+ + \dots$.
78. Определить объем (л, при н.у.) SO_2 для приготовления 0,5 л 2 н сернистой кислоты, необходимой для титрования иода по реакции $2H_2SO_3 + J_2 + \dots \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2J^- + 4H^+ + \dots$.
79. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 250 мл 0,2 н раствора для титрования глюкозы в щелочной среде по реакции $MnO_4^- + red + \dots \rightarrow Mn(OH)_2 + \dots$.
80. Определить объем (л, при н.у.) SO_2 для приготовления 0,1 л 1 н сернистой кислоты, необходимой для титрования иода по реакции $H_2SO_3 + J_2 + \dots \rightarrow S_2O_6^{2-} + J^- + 4H^+ + \dots$.
81. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 250 мл 0,5 н раствора для титрования смеси сахаров в нейтральной среде по реакции $MnO_4^- + red + H_2O \rightarrow MnO_2 + \dots$.
82. Определить массу $KMnO_4$, необходимую для приготовления 150 мл 1 н раствора для титрования избытка щавелевой кислоты по реакции $MnO_4^- + red + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + \dots$.
83. Определить объем (л, при н.у.) SO_2 для приготовления 1 л 2 н сернистой кислоты, необходимой для титрования иода по реакции $H_2SO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + J^- + H^+ + \dots$.
84. В ходе реакции разложения и последующего растворения ее продуктов в 200 мл воды образуется 2 н раствор K_2MnO_4 : $2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + O_2 + MnO_2$. Определить массу $KMnO_4$, необходимого для реакции.

**6.2 Расчеты окислительно-восстановительных потенциалов.
Схемы гальванических элементов**

Для нижеперечисленных электродных пар (используя приведенные в скобках молярные концентрации и данные *Приложения 4*) рассчитать ЭДС, составить схемы гальванических элементов, указать в них функции каждого полуэлемента, составить анодные и катодные полуреакции:

1. а) $\text{Sc}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sc}; \text{Be}^{2+}(10^{-2}) / \text{Be};$ б) $\text{Al}^{3+}(10^{-2}) / \text{Al}; \text{Ti}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ti};$
2. а) $\text{Be}^{2+}(10^{-4}) / \text{Be}; \text{Ac}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ac};$ б) $\text{La}^{3+}(10^{-1}) / \text{La}; \text{Mg}^{2+}(10^{-7}) / \text{Mg};$
3. а) $\text{Sc}^{3+}(10^{-2}) / \text{Sc}; \text{Ti}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ti};$ б) $\text{Al}^{3+}(10^{-6}) / \text{Al}; \text{Hf}^{4+}(10^{-2}) / \text{Hf};$
4. а) $\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}; \text{Ti}^{2+}(10^{-6}) / \text{Ti};$ б) $\text{Al}^{3+}(10^{-3}) / \text{Al}; \text{Mg}^{2+}(10^{-2}) / \text{Mg};$
5. а) $\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}; \text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti};$ б) $\text{Al}^{3+}(10^{-4}) / \text{Al}; \text{Mn}^{2+}(10^{-3}) / \text{Mn};$
6. а) $\text{Mn}^{2+}(10^{-4}) / \text{Mn}; \text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti};$ б) $\text{Be}^{2+}(10^{-4}) / \text{Be}; \text{Nb}^{3+}(10^{-3}) / \text{Nb};$
7. а) $\text{Nb}^{3+}(10^{-6}) / \text{Nb}; \text{V}^{2+}(10^{-1}) / \text{V};$ б) $\text{Co}^{2+}(10^{-2}) / \text{Co}; \text{Ga}^{3+}(10^{-4}) / \text{Ga};$
8. а) $\text{Nb}^{3+}(10^{-1}) / \text{Nb}; \text{Cr}^{2+}(10^{-8}) / \text{Cr};$ б) $\text{Co}^{2+}(10^{-3}) / \text{Co}; \text{In}^{3+}(10^{-5}) / \text{In};$
9. а) $\text{V}^{3+}(10^{-6}) / \text{V}; \text{Cr}^{2+}(10^{-1}) / \text{Cr};$ б) $\text{Nb}^{3+}(10^{-2}) / \text{Nb}; \text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn};$
10. а) $\text{V}^{3+}(10^{-2}) / \text{V}; \text{Zn}^{2+}(10^{-6}) / \text{Zn};$ б) $\text{Cd}^{2+}(10^{-2}) / \text{Cd}; \text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn};$
11. а) $\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}; \text{Zn}^{2+}(10^{-1}) / \text{Zn};$ б) $\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}; \text{Ti}^{+}(10^{-4}) / \text{Ti};$
12. а) $\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}; \text{Ga}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ga};$ б) $\text{V}^{3+}(10^{-1}) / \text{V}; \text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V};$
13. а) $\text{Fe}^{2+}(10^{-3}) / \text{Fe}; \text{Ga}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ga};$ б) $\text{Zr}^{3+}(10^{-2}) / \text{Zr}; \text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V};$
14. а) $\text{Cd}^{2+}(10^{-5}) / \text{Cd}; \text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe};$ б) $\text{Ga}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ga}; \text{Zr}^{3+}(10^{-3}) / \text{Zr};$
15. а) $\text{Al}^{3+}(10^{-3}) / \text{Al}; \text{Ti}^{2+}(10^{-6}) / \text{Ti};$ б) $\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}; \text{Sc}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sc};$
16. а) $\text{Al}^{3+}(10^{-2}) / \text{Al}; \text{Zn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Zn};$ б) $\text{In}^{3+}(10^{-6}) / \text{In}; \text{Cd}^{2+}(10^{-1}) / \text{Cd};$
17. а) $\text{Ti}^{+}(10^{-4}) / \text{Ti}; \text{In}^{3+}(10^{-3}) / \text{In};$ б) $\text{Be}^{2+}(10^{-2}) / \text{Be}; \text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr};$
18. а) $\text{Ti}^{+}(10^{-5}) / \text{Ti}; \text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga};$ б) $\text{Zr}^{3+}(10^{-3}) / \text{Zr}; \text{Cd}^{2+}(10^{-4}) / \text{Cd};$
19. а) $\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}; \text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga};$ б) $\text{Ti}^{+}(10^{-6}) / \text{Ti}; \text{Ga}^{2+}(10^{-3}) / \text{Ga};$
20. а) $\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}; \text{Ti}^{+}(10^{-4}) / \text{Ti};$ б) $\text{Ti}^{3+}(10^{-3}) / \text{Ti}; \text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn};$
21. а) $\text{Ti}^{+}(10^{-4}) / \text{Ti}; \text{Cd}^{2+}(10^{-3}) / \text{Cd};$ б) $\text{Sb}^{3+}(10^{-5}) / \text{Sb}; \text{Sn}^{4+}(10^{-2}) / \text{Sn};$
22. а) $\text{Mn}^{3+}(10^{-7}) / \text{Mn}; \text{Ti}^{+}(10^{-1}) / \text{Ti};$ б) $\text{Pb}^{4+}(10^{-5}) / \text{Pb}; \text{Cu}^{2+}(10^{-2}) / \text{Cu};$
23. а) $\text{Co}^{2+}(10^{-4}) / \text{Co}; \text{Mn}^{3+}(10^{-3}) / \text{Mn};$ б) $\text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn}; \text{Cu}^{+}(10^{-2}) / \text{Cu};$
24. а) $\text{Mn}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mn}; \text{Ni}^{2+}(10^{-4}) / \text{Ni};$ б) $\text{Ti}^{+}(10^{-3}) / \text{Ti}; \text{Hf}^{4+}(10^{-5}) / \text{Hf};$
25. а) $\text{Ni}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ni}; \text{Mo}^{3+}(10^{-6}) / \text{Mo};$ б) $\text{Fe}^{2+}(10^{-3}) / \text{Fe}; \text{Ti}^{3+}(10^{-4}) / \text{Ti};$
26. а) $\text{Mo}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mo}; \text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn};$ б) $\text{Sn}^{4+}(10^{-3}) / \text{Sn}; \text{Ag}^{+}(10^{-4}) / \text{Ag};$
27. а) $\text{Pb}^{2+}(10^{-6}) / \text{Pb}; \text{Mo}^{3+}(10^{-3}) / \text{Mo};$ б) $\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}; \text{Ni}^{2+}(10^{-4}) / \text{Ni};$
28. а) $\text{Pb}^{2+}(10^{-4}) / \text{Pb}; \text{Sn}^{2+}(10^{-2}) / \text{Sn};$ б) $\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}; \text{Sn}^{4+}(10^{-3}) / \text{Sn};$
29. а) $\text{Fe}^{3+}(10^{-7}) / \text{Fe}; \text{Pb}^{2+}(10^{-1}) / \text{Pb};$ б) $\text{Ti}^{+}(10^{-3}) / \text{Ti}; \text{Ti}^{3+}(10^{-4}) / \text{Ti};$
30. а) $\text{Fe}^{3+}(10^{-2}) / \text{Fe}; \text{H}^{+}(10^{-3}) / \frac{1}{2}\text{H}_2;$ б) $\text{Fe}^{2+}(10^{-4}) / \text{Fe}; \text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn};$
31. а) $\text{H}^{+}(10^{-4}) / \frac{1}{2}\text{H}_2; \text{Pb}^{2+}(10^{-2}) / \text{Pb};$ б) $\text{Ti}^{+}(10^{-3}) / \text{Ti}; \text{Bi}^{3+}(10^{-5}) / \text{Bi};$
32. а) $\text{Sn}^{2+}(10^{-2}) / \text{Sn}; \text{H}^{+}(10^{-5}) / \frac{1}{2}\text{H}_2;$ б) $\text{Ag}^{+}(10^{-4}) / \text{Ag}; \text{Bi}^{3+}(10^{-3}) / \text{Bi};$
33. а) $\text{H}^{+}(10^{-5}) / \frac{1}{2}\text{H}_2; \text{Mo}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mo};$ б) $\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}; \text{Fe}^{2+}(10^{-4}) / \text{Fe};$
34. а) $\text{Ni}^{2+}(10^{-2}) / \text{Ni}; \text{H}^{+}(10^{-6}) / \frac{1}{2}\text{H}_2;$ б) $\text{Ga}^{3+}(10^{-3}) / \text{Ga}; \text{Sn}^{4+}(10^{-4}) / \text{Sn};$
35. а) $\text{H}^{+}(10^{-7}) / \frac{1}{2}\text{H}_2; \text{Co}^{2+}(10^{-2}) / \text{Co};$ б) $\text{Pb}^{4+}(10^{-5}) / \text{Pb}; \text{Sb}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sb};$
36. а) $\text{Mn}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mn}; \text{H}^{+}(10^{-7}) / \frac{1}{2}\text{H}_2;$ б) $\text{Fe}^{2+}(10^{-4}) / \text{Fe}; \text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn};$
37. а) $\text{H}^{+}(10^{-7}) / \frac{1}{2}\text{H}_2; \text{In}^{3+}(10^{-2}) / \text{In};$ б) $\text{Pb}^{4+}(10^{-4}) / \text{Pb}; \text{Cu}^{2+}(10^{-2}) / \text{Cu};$

38. а) $\text{Sb}^{3+}(10^{-1}) / \text{Sb}; \text{As}^{3+}(10^{-6}) / \text{As};$ б) $\text{Ag}^{+}(10^{-4}) / \text{Ag}; \text{Ni}^{2+}(10^{-3}) / \text{Ni};$
39. а) $\text{Cu}^{2+}(10^{-4}) / \text{Cu}; \text{As}^{3+}(10^{-2}) / \text{As};$ б) $\text{Ag}^{+}(10^{-3}) / \text{Ag}; \text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn};$
40. а) $\text{As}^{3+}(10^{-2}) / \text{As}; \text{Tc}^{2+}(10^{-6}) / \text{Tc};$ б) $\text{Ti}^{+}(10^{-3}) / \text{Ti}; \text{Hf}^{4+}(10^{-4}) / \text{Hf};$
41. а) $\text{Co}^{3+}(10^{-2}) / \text{Co}; \text{Cu}^{+}(10^{-4}) / \text{Cu};$ б) $\text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn}; \text{Ni}^{2+}(10^{-3}) / \text{Ni};$
42. а) $\text{Ni}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ni}; \text{Fe}^{2+}(10^{-4}) / \text{Fe};$ б) $\text{Pb}^{4+}(10^{-2}) / \text{Pb}; \text{Ag}^{+}(10^{-3}) / \text{Ag};$
43. Укажите более сильный окислитель в каждой паре полуэлементов: а) $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}; \text{Fe}^{3+} / \text{Fe};$ б) $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-; \text{J}_2 / 2\text{J}^-;$ в) $\text{S} + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{S}; \text{Se} + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{Se}.$
44. Доказать, могут ли ионы: а) Sn^{2+} и $\text{Cr}^{2+};$ б) Pb^{2+} и $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-};$ в) $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-};$ г) Fe^{2+} и Co^{2+} совместно существовать в растворе.
45. Сравнить окислительные свойства ряда кислородных соединений марганца, используя значения стандартного электрохимического потенциала φ° : а) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \dots;$ б) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots;$ в) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots;$ г) $\text{MnO}_4^- + \dots \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \dots.$
46. Сравнить восстановительные свойства двухзарядных ионов металлов: $\text{Sn}^{2+}; \text{Cr}^{2+}; \text{Fe}^{2+}; \text{Co}^{2+}; \text{Ni}^{2+}; \text{Hg}^{2+}; \text{Cu}^{2+}; \text{Mn}^{2+}.$
47. Укажите более сильный окислитель в каждой паре полуэлементов: а) Sn^{4+} или $\text{NO}_3^-;$ б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или $\text{NO}_3^-;$ в) Fe^{3+} или $\text{NO}_3^-.$
48. Составить схемы гальванических элементов: а) $\text{Al}^{3+} / \text{Al}; \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ и б) $\text{Co}^{2+} / \text{Co}; \text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ и указать в них функции каждого полуэлемента. Составить анодные и катодные полуреакции.
49. Составить схемы гальванических элементов: а) $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+; \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ и б) $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+; \text{Ag}^+ / \text{Ag}$ и указать в них функции каждого полуэлемента. Составить анодные и катодные полуреакции.
50. Укажите в каждой паре полуэлементов: а) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} / \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^-$ и $\text{S} + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{S};$ б) $\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{S} + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{S}$ более сильный окислитель.
51. Доказать, какая из приведенных ОВР будет протекать самопроизвольно при стандартных условиях (ст.у.): а) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4;$ б) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HJ} \rightarrow \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_3.$
52. Доказать, можно ли в качестве окислителя использовать KMnO_4 при ст.у. в следующих процессах: а) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+;$ б) $\text{H}_2\text{S} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+.$
53. Показать, как влияет характер среды (рН) на окислительно-восстановительную способность кислорода. Построить график зависимости $\varphi^\circ = f(\text{pH})$ для полуреакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, при следующих значениях рН: 1, 4, 7, 10, 14.
54. Показать, при каком значении рН (1; 7 или 14) сильнее выражены окислительные свойства кислорода, если $\varphi^\circ = 0,401 \text{ В}$ для полуреакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-.$
55. Показать, можно ли при ст.у. использовать KJ и H_2S при восстановлении Sn^{4+} в Sn^{2+} в следующих процессах: а) $\text{Sn}^{4+} + \text{KJ} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{J}_2;$ б) $\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{S}.$

56. Рассчитать значения электродных потенциалов алюминия в растворах с активными концентрациями $a_{(Al^{3+})} = 1; 10^{-1}; 10^{-3}; 10^{-4}$ моль/л.
57. Выбрать восстановитель и среду для превращения ионов: а) Sn^{4+} в Sn^{2+} ; б) $Cr_2O_7^{2-}$ в Cr^{3+} .
58. Показать, можно ли окислить Br^- -ионы перманганатом калия, если концентрация ионов в растворе составляет $[H^+] = [MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1$ (моль/л).
59. Составить таблицу величин электродных потенциалов цинка в растворах с $[Zn^{2+}] = 1; 0,1; 0,001; 0,0001$ и $0,00001$ моль/л.
60. Как влияет характер среды (рН) на окислительно-восстановительную способность азота? Построить график зависимости $\varphi^0 = f(\text{pH})$ для полуреакции $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$, при следующих значениях рН: 1, 4, 7, 10, 14.
61. Показать, могут ли данные ионы совместно существовать в растворе в кислой среде: а) ClO_4^- и MnO_4^- ; б) ClO_3^- и MnO_4^- .
62. Сравнить окислительные свойства соединений железа: $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$.
63. Показать, можно ли в качестве окислителя для превращения $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ использовать O_2 в щелочной среде при ст.у.
64. Показать, какая из приведенных реакций будет протекать самопроизвольно при ст.у. а) $MnO_4^- + Ag^0 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Ag^+ + 4OH^-$; б) $MnO_4^- + Ag^0 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + Ag^+$.
65. Доказать, будет ли приведенная реакция протекать самопроизвольно при ст.у.: $Mg + AgNO_3 \rightarrow Mg(NO_3) + Ag$, если $[Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Ag^+] = 0,06$ моль/л.
66. Сравнить окислительные свойства оксида марганца (IV): а) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$; б) $MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Mn(OH)_2 + 2OH^-$.
67. Доказать, может ли концентрированная азотная кислота служить окислителем для превращения магния, германия и олова в следующие соединения и ионы: Mg^{2+} , GeO_2 , SnO_2 .
68. Показать, можно ли использовать PbO_2 в качестве окислителя для осуществления следующих процессов: $JO_3^- + 3H_2O \rightarrow H_5JO_6 + H^+$; $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ при ст.у.
69. Показать, можно ли использовать перманганат калия в качестве окислителя для осуществления при следующих процессах ст.у.: а) $KMnO_4 + HNO_2 + \dots \rightarrow \dots$; б) $KMnO_4 + Ag^0 + H^+ \rightarrow \dots$.
70. Показать, можно ли использовать H_2O_2 и HCl в качестве восстановителей для осуществления следующих процессов: а) $MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow \dots$; б) $KMnO_4 + HCl \rightarrow \dots$, при ст.у.
71. Показать, можно ли использовать HNO_3 в качестве окислителя для осуществления следующих процессов: а) $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$; $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$; б) $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$, при ст.у.
72. Показать, можно ли использовать $KMnO_4$ в качестве окислителя для осуществления следующего процесса: $Cr^{3+} + H^+ + \dots \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + \dots$, при ст.у.

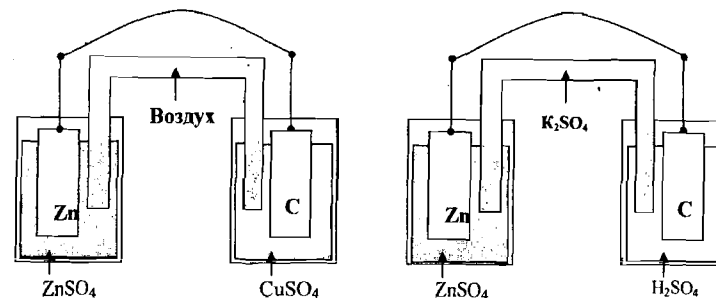
73. В кислый раствор, содержащий смесь солей NaJ , KCl , $NaBr$ и KF , добавлено достаточное количество $KMnO_4$. Какой галогенид-ион будет окисляться до свободного состояния, а какой нет.
74. Показать, можно ли для осуществления следующего процесса: $Me^{n+}[Hal]_n^- \rightarrow [Hal]_2^0 + Me^{n+}$ использовать в качестве окислителя при ст.у. дихромат калия. Привести примеры.
75. В кислый раствор, содержащий смесь солей KJ , KCl , KBr и KF , добавлено достаточное количество KNO_3 . Какой галогенид будет окисляться до свободного галогена, а какой нет.
76. Показать, можно ли для осуществления следующего процесса при ст.у.: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ использовать в качестве восстановителей S^{2-} и Cl^- .
77. Показать, можно ли использовать азотную кислоту и бихромат калия в качестве окислителей для осуществления следующих процессов: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и $Au^0 \rightarrow Au^{3+}$ при ст.у.
78. На примере полуреакции $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от рН среды (рН = 7; 3; 1; концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
79. Показать, можно ли использовать Br_2 в качестве окислителя для осуществления следующего процесса при ст.у.: $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + \dots$.
80. На примере полуреакции $Br^- + JO_3^- + H^+ \rightarrow Br_2 + J^- + H_2O$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от рН среды (рН = 6, 2, 1; концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
81. На примере полуреакции $CrO_2^- + H_2O_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от рН среды (рН = 10, 11, 12; концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
82. Как влияет снижение кислотности раствора (рН = 7, 5, 3, 1) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$, при 1 М концентрации ионов в растворе.
83. Показать, можно ли использовать H_2O_2 и Br_2 в качестве окислителей для осуществления следующих процессов при н.у.: а) $CuS + H_2O_2 + HCl \rightarrow S^0 + H_2O + \dots$; б) $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + \dots$.
84. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{2+} + ClO_2^- + H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O + Fe^{3+}$, при рН = 3 и концентрации ионов соответственно 0,001; 0,01; 1; 1,2 моль/л.
85. Как влияет снижение рН раствора (рН = 7, 8, 9, 10) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $J^- + NO_2^- + OH^- \rightarrow J_2 + NO + H_2O$, при 1 М концентрации ионов в растворе?

86. Показать, можно ли для осуществления процессов: а) $\text{Cu} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$; б) $\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{FeSO}_4$ при н.у. использовать Cu° и Cl^- в качестве восстановителей.
87. Определить значения электродных потенциалов системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, при $\text{pH} = 2, 4, 10, 11$ и концентрациях 1 М. Построить график зависимости $\varphi^\circ = f(\text{pH})$.
88. Как объяснить, что окислительная способность MnO_4^- в растворе с $\text{pH} = 6$ выше, чем при $\text{pH} = 3$?
89. Определить значения электродных потенциалов Pb в растворах при $a_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}, 8 \cdot 10^{-5}$ (М). Построить график $\varphi^\circ = f(a_{\text{Pb}^{2+}})$.
90. Определить окислительно-восстановительную функцию пероксида водорода в следующих процессах при ст.у.: а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}_2 \rightarrow \text{HJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
91. Определить вероятность протекания следующего процесса: $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
92. Какой продукт наиболее вероятен при окислении хлором иона Mn^{2+} в кислой среде, при 1 М концентрации ионов в растворе?
93. На примере полуреакции $\text{Br}^- + \text{JO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды ($\text{pH} = 5, 3, 1$, концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
94. На примере полуреакции: $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды ($\text{pH} = 7, 10, 11$; концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
95. Показать, как влияет на величину φ системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ снижение кислотности раствора ($\text{pH} = 6, 5, 4, 3$), при 1 М концентрации ионов в растворе.
96. Показать, можно ли использовать O_2 и Br_2 в качестве окислителей для осуществления следующих процессов при ст.у.: а) $\text{CuS} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \dots$; б) $\text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \dots$
97. Как влияет снижение pH раствора ($\text{pH} = 6, 4, 2, 1$) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $\text{J}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{J}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, при 1 М концентрации ионов в растворе?
98. Показать, можно ли для осуществления процессов: а) $\text{Sn} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$; б) $2\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{FeSO}_4$ при ст.у. использовать Sn° и Cl^- в качестве восстановителей.
99. Определить окислительно-восстановительную функцию пероксида водорода в следующих процессах при ст.у.: а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJO} + 4\text{H}_2\text{O}$.
100. Определить вероятность протекания следующего процесса: $\text{CdS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

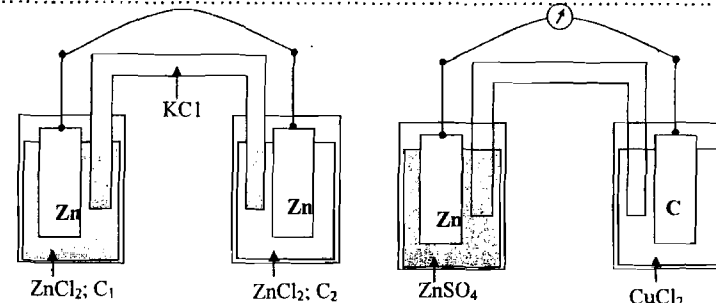
101. Какой продукт наиболее вероятен при окислении иона Mn^{2+} в нейтральной среде, если условия стандартные? Доказать.

Дайте обоснованный ответ, будет ли работать гальванический элемент, составленный по схеме, указанной на рисунке. Если - да, то составьте его схему и электронный баланс для анодного и катодного процессов. Если - нет, то укажите процессы, которые в нем происходят и причину отсутствия электрического тока в цепи.

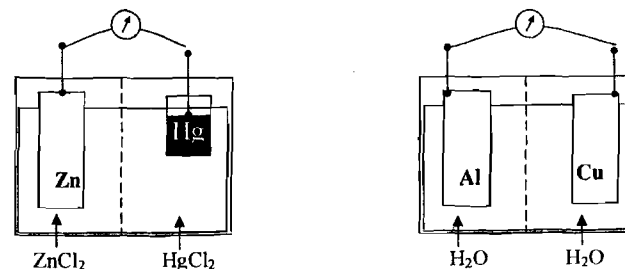
102..... 103.



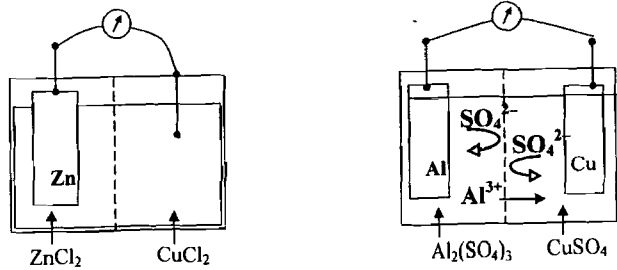
104..... 105.



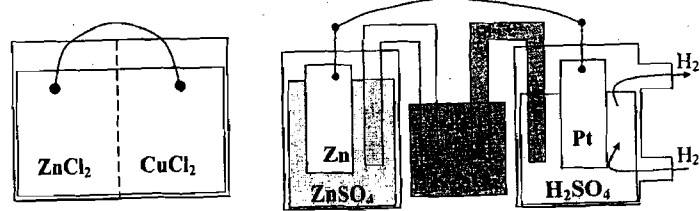
106..... 107.



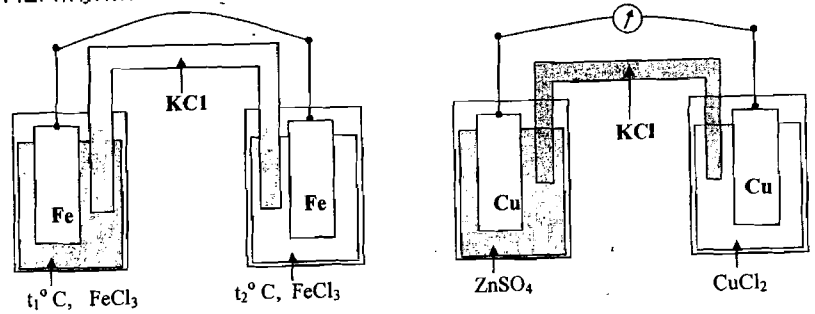
108. 109.



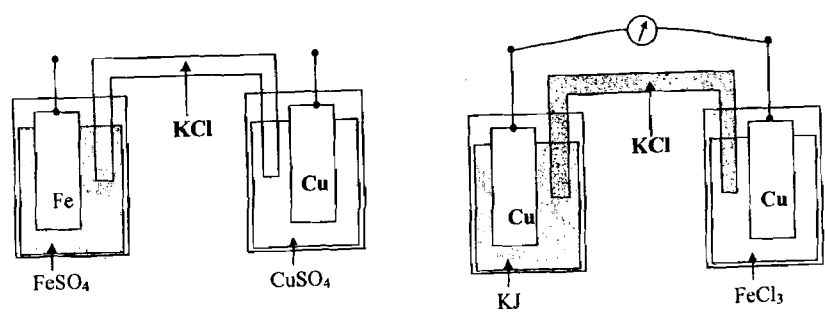
110. 111.



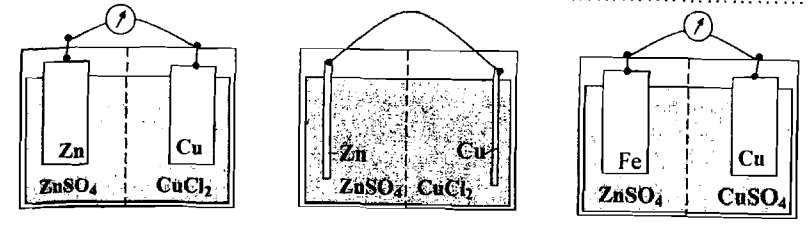
112. 113.



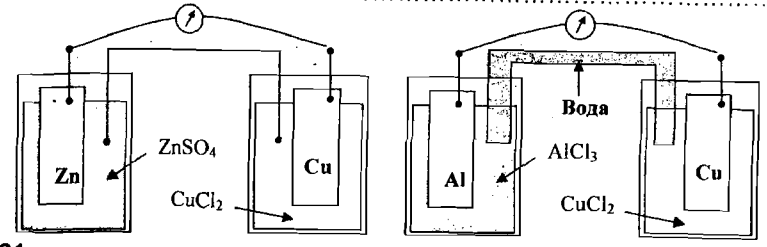
114. 115.



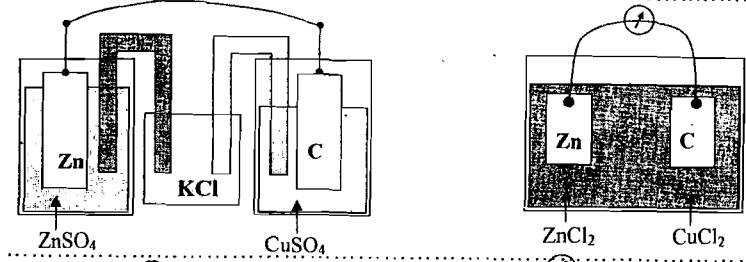
116. 117. 118.



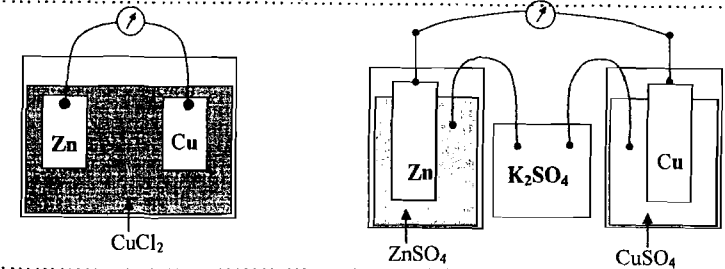
119. 120.



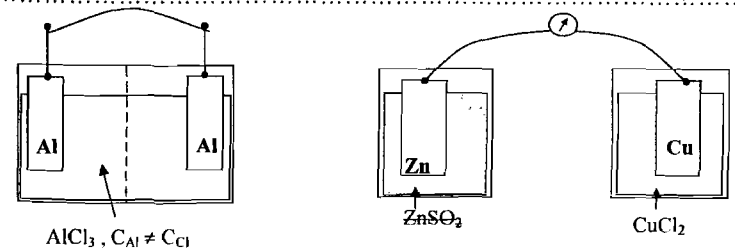
121. 122.



123. 124.



125. 126.



6.3. Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций, E и константы равновесия

1. Вычислить константу равновесия и оценить, будет ли обратимым данный процесс: $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, если его E составляет 1,18 В.
2. Вычислить значения $K_{\text{РАВН}}$ следующих реакций: а) $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pb}^0$; б) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ при ст.у.
3. Для реакции: $\text{Br}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ вычислить значение $K_{\text{РАВН}}$ при ст.у.
4. Вычислить E гальванического элемента $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 || \text{CoSO}_4 | \text{Co}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001$ и $[\text{Co}^{2+}] = 0,001$ (моль/л).
5. Вычислить значение константы равновесия и изобарно-изотермический потенциал реакции, происходящей в гальваническом элементе $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ при ст.у.
6. Определить вероятность протекания следующего процесса: $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
7. Определить направление процесса: $\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если концентрации ионов (моль/л) составляют: $[\text{Co}^{3+}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$, $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-2}$, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$.
8. Вычислить значение $K_{\text{РАВН}}$ и оценить, будет ли обратимым данный процесс: $\text{Cr}^{2+} + \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$, если его $E = 1,17$ В.
9. Определить направление протекания ОВ процесса: $\text{Br}^- + \text{JO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов (моль/л) составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$; $[\text{JO}_3^-] = 0,001$; $[\text{Br}_2] = 1$; $[\text{J}^-] = 0,1$, а $\text{pH} = 1$.
10. Вычислить значение константы равновесия следующей реакции: $\text{HNO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_3$ при ст.у.
11. Вычислить значение $K_{\text{РАВН}}$ следующей реакции: $\text{KJ} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{J}_2$ при ст.у., если $[\text{KJ}] = [\text{Cl}_2] = 1$ моль/л.
12. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ реакции и значение ΔG° реакции $\text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.
13. Вычислить значение электродного потенциала системы $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, если а) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,001$ М, $[\text{Sn}^{4+}] = 0,01$ М; б) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,01$ М, $[\text{Sn}^{4+}] = 0,03$ М. В каком случае процесс протекает более интенсивно?
14. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ при ст.у.
15. В какую сторону сместится равновесие в системах: а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$; б) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KMnO}_4 + 4\text{KOH}$ при увеличении pH раствора.
16. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ реакции $\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$ при ст.у.
17. Определить направление процесса $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+$ при концентрации (моль/л) $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,02$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$.
18. Вычислить E гальванического элемента: $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,02$ М; $[\text{Ag}^+] = 0,001$ М. Составить электронный баланс.
19. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ следующей реакции $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \dots$ при ст.у. и определить ΔG .
20. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ реакции $\text{MnSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{NO} + \dots$ при ст.у. и определить ΔG .
21. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ реакции $\text{Cr}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{NO}$ при ст.у.
22. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$ при ст.у.
23. Определить обратимость следующих ОВР, используя значения стандартных электродных потенциалов: а) $\text{Fe} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} + \text{FeSO}_4$; б) $\text{Zn} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnSO}_4$.
24. Вычислить $K_{\text{РАВН}}$ следующей реакции $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ при ст.у.
25. Вычислить E гальванического элемента: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_3 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,06$ М, $[\text{Ag}^+] = 0,006$ М. Составить анодные и катодные реакции.
26. Вычислить значение электродного потенциала системы $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, если а) $[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-3}$ М, $[\text{Sn}^{4+}] = 10^{-2}$ М, б) $[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-2}$ М, $[\text{Sn}^{4+}] = 3 \cdot 10^{-2}$ М. В каком случае процесс протекает более интенсивно.
27. Определить направление процесса в гальваническом элементе: $\text{Br}^- + \text{JO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$ М, $[\text{JO}_3^-] = 0,001$ М, $[\text{Br}_2] = 1$ М, $[\text{J}^-] = 0,1$ М, а $\text{pH} = 1$.
28. Определить величину E гальванического элемента на инертных электродах: $\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Co}^{3+}] = 10^{-4}$ М, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$ М, $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-2}$ М, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$ М.
29. Вычислить E гальванического элемента: $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 || \text{CoSO}_4 | \text{Co}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001$ М и $[\text{Co}^{2+}] = 0,1$ М.
30. Определить направление процесса: $\text{Cd}^{4+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$, $[\text{Cd}^{4+}] = 10^{-2}$, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$ моль/л.
31. Определить направление процесса: $\text{Br}^- + \text{JO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов (моль/л), составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$, $[\text{JO}_3^-] = 0,001$, $[\text{Br}_2] = 1$, $[\text{J}^-] = 0,1$, а $\text{pH} = 1$.
32. Определить направление процессов при ст.у.: а) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2^0$.
33. Определить направление процессов при ст.у.: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ и б) $\text{Au}^0 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Au}^{3+} + \text{NO}_2$.
34. Определить направление процесса при ст.у. $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$.
35. Определить направление процессов при ст.у.: а) $\text{Cu}^0 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}^0$; б) $2\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{FeSO}_4$.
36. Определить значения электродных потенциалов Pb в растворах при $\alpha_{\text{Pb}^{2+}} \approx 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001$ моль/л.
37. Вычислить K гальванического элемента $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001$ моль/л и $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$ моль/л.
38. Вычислить E гальванического элемента $\text{Sn} | \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, если $[\text{Sn}^{2+}] = 0,02$ М, $[\text{Ag}^+] = 0,001$ М. Составить анодные и катодные реакции.

39. Определить величину E гальванического элемента, составленного на инертных электродах: $\text{H}_2\text{S}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{S}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если величина $\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{ж}) = -538,41$ кДж/моль.
40. Вычислить значение E и ΔG реакции, происходящей в гальваническом элементе: $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, при ст. у.
41. Вычислить E гальванического элемента $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ % и $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$ % ($\rho = 1$ г/см³).
42. Определить направление химической реакции в гальваническом элементе: $\text{Sn} | \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, если $[\text{Sn}^{2+}] = 0,02$ экв/л, $[\text{Ag}^+] = 0,01$ экв/л. Составить анодные и катодные реакции.

6.4. Электролиз водных растворов и расплавов электролитов

1. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей NiCl_2 , KJ .
2. Электролиз на Pt электродах водных растворов H_3PO_4 , HCl , $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$.
3. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы с одинаковой концентрацией: Fe^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} .
4. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей CuCl_2 и ZnCl_2 .
5. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов солей BaCl_2 и ZnCl_2 ; MgSO_4 и MgCl_2 .
6. Имеется раствор, содержащий $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и KCl . Предложить наиболее простой способ получения практически чистого KNO_3 .
7. Электролиз растворов солей NiSO_4 и CuCl_2 на $\text{C}_{\text{рт}}$ - и Cu -электродах.
8. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей NiSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , CdSO_4 .
9. Электролиз на Pt электродах растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_3 , CuCl_2 .
10. Электролиз на Pt электродах растворов AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 .
11. Электролиз на Ir электродах растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , H_2SO_4 .
12. Электролиз на Os электродах растворов NiCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_3 .
13. Электролиз на Pt электродах растворов AgNO_3 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, NaJ .
14. Электролиз концентрированной азотной кислоты.
15. Электролиз на C электродах растворов CaCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 .
16. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов: а) CaCl_2 и NaJ ; б) Na_2SO_4 и MnSO_4 .
17. Электролиз водных растворов AgNO_3 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; NaNO_2 .
18. Электролиз на платиновых электродах водных растворов CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 .
19. Электрохимическим способом получить хлор.
20. Электрохимическим способом получить чистый KOH .
21. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы: Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} .

22. Электролиз раствора и расплава соли MgCl_2 .
23. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов солей: а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и MnSO_4 ; б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и CuCl_2 .
24. Электролиз водного раствора: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на Pt и Cu -электродах.
25. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: TiCl_2 , CoCl_2 , LiJ .
26. Электролиз на Pt электродах водных растворов ортофосфорной кислоты, соляной кислоты, сульфата никеля (III).
27. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы: Zr^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Pb^{2+} ?
28. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей CaCl_2 и ZnCl_2 .
29. Имеется раствор, содержащий $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl . Предложить наиболее простой способ получения практически чистого нитрата натрия.
30. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей с одинаковой концентрацией: сульфатов меди, никеля и железа?
31. Электролиз на Pt электродах растворов $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , CaCl_2 .
32. Электролиз растворов AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 с Zn электродом.
33. Электролиз на Cu электродах растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , H_2SO_4 .
34. Электролиз на Sn электродах растворов AgNO_3 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, NaJ .
35. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза растворов солей: а) CaCO_3 и K_2CO_3 ; б) Na_2SO_4 и MgSO_4 .
36. Электролиз растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_2 .
37. Электролиз на Ni электродах растворов CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 .
38. Как электрохимическим путем получить бром.
39. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы с одинаковой концентрацией: Ge^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} .
40. Электролиз раствора и расплава соли HgCl_2 .
41. Показать, существует ли разница в продуктах электролиза расплавов солей: MnCl_2 и HgCl_2 а) на Pt электроде; б) на Cu электроде.
42. Электролиз водного раствора соли: CuSO_4 на Zn и Cu электродах.

7. Электрохимические процессы в технике

Все электрохимические процессы, с которыми приходится встречаться в технике и в быту можно условно подразделить на следующие категории:

- 1) Коррозионные процессы и методы защиты от коррозии;
- 2) Электрохимическая обработка металлов;
- 3) Химические источники тока.

7.1. Коррозия металлов

Коррозией называется процесс естественного разрушения металлов под действием внешних факторов: характера среды или термодинамических условий. Различают два основных типа коррозионных процессов:

- 1 – *химическая коррозия* (коррозия в среде органических веществ или в среде газов при высокой температуре). В этом случае между металлом и химическим реагентом протекает обычная окислительно-восстановительная реакция;
- 2 – *электрохимическая коррозия* (коррозия в среде электропроводящих жидкостей или в среде влажного газа – атмосферная коррозия).

Химическая коррозия

Коррозия в *среде органических жидкостей* протекает благодаря наличию различных примесей в составе металла или его сплава либо за счет реакционно-способных функциональных групп в составе среды.

ПРИМЕР 1.

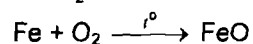
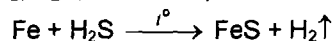
В состав топлива могут входить примеси, не связанные с ним химически - это свободная сера или ее соединения, соединения фосфора или азота. В этом случае между металлом и примесью происходит обычная химическая реакция его окисления $Fe + S \rightarrow FeS$.

ПРИМЕР 2.

Если же примесь химически связана с органическим веществом, то есть входит в состав его формулы, то происходит другая реакция взаимодействия $Fe + R - S \rightarrow FeS + R$.

Примеси, входящие в состав органического топлива, смазочных масел или других углеводородов, являются результатом их органического синтеза, очистки или крекинга нефтепродуктов. Этому типу коррозии подвергаются детали машин, требующие смазки, или камеры двигателей внутреннего сгорания.

Газовая коррозия в среде сухого газа. В процессе газовой коррозии происходит обычная химическая реакция между металлом и самим газом (Cl_2 , O_2 , H_2S , HCl и т.п.)



Такие процессы гетерогенны, протекают при высоких температурах ($100^\circ C$) и, следовательно, при отсутствии жидкой воды (то есть при отсутствии ионов в растворе). Этот тип коррозии характерен для выхлопных труб автомобилей, газовых печей, камер сгорания газообразного топлива и т.п.

Электрохимическая коррозия в среде проводящих жидкостей

К электропроводящим жидкостям относят любые электролиты: растворы кислот, щелочей, солей, обычная водопроводная, речная, морская или грунтовая вода. Такому виду коррозии подвергаются фермы подводной части мостов, подводные лодки, днища морских судов, а также оборудование химических заводов и трубопроводы.

Процессы коррозии, возникающие в этом случае, обусловлены наличием различных примесей, которые содержатся в составе самих металлов. Так, например, железо в виде различных марок сталей, всегда может содержать углерод, марганец, никель, медь или другие включения. **ПРИМЕР.** Коррозия железа в кислой среде (рис.7.1).

Металл (железо), содержащий в своем составе примеси углерода, в среде электролита-кислоты *проявляет функцию анода*, и заряжается отрицательно, поскольку углерод – инертный материал. Отрицательный заряд на границе раздела *Me – раствор* (см. Раздел 6. 2) создает отрицательный потенциал. При стандартных условиях величина этого потенциала $\varphi^{Fe^{2+}/Fe^\circ} = -0,44$ В. Углерод в этой паре выступает в роли инертного электрода *катода* но, поскольку он участия в реакции не принимает, на нем из раствора восстанавливается водород.

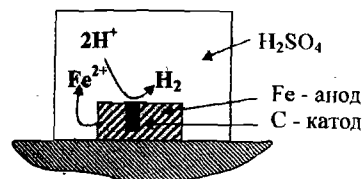
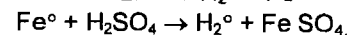
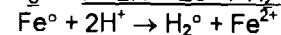
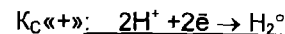
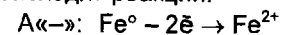


Рис.7.1. Электрохимический процесс коррозии железа в среде электролита

Стандартный потенциал такого катода равен $\varphi^\circ_{2H^+/H_2} = 0$.

Таким образом возникает гальванический элемент, E которого характеризуется разностью этих потенциалов. При стандартных условиях $E^\circ = \varphi^\circ_{2H^+/H_2} - \varphi^\circ_{Fe^{2+}/Fe^\circ} = 0 - (-0,44) = 0,44$ В.

В результате происходят реакции:



Любой металл, который входит в состав стали в виде микровключения и является менее активным, чем железо, то есть обладает большим значением стандартного электродного потенциала по отношению к железу, будет выступать в роль катода. Обычная, нелегированная сталь, попадая в раствор любого электролита, будет подвергаться подобному виду коррозии.

Электрохимическая коррозия в среде влажного газа

Коррозией в среде влажного газа является, например, атмосферная коррозия. Этому типу коррозии подвергаются надводные металлические конструкции, линии электропередач, кузова машин, поверхностные трубопроводы и т.п.

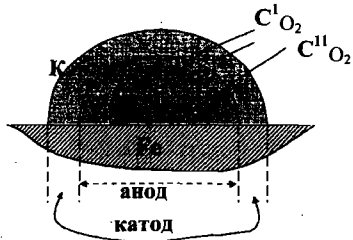


Рис. 7.2. Атмосферная коррозия железа

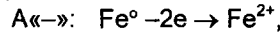
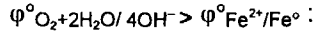
Рассмотрим атмосферную коррозию железа под каплей воды (рис. 7.2).

В каплю воды со стороны атмосферы проникают молекулы кислорода, которые растворяются в ней: $O_2 + H_2O$.

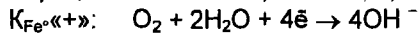
Концентрация кислорода у поверхности капли (C^1) всегда немного выше, чем концентрация кислорода в центре, у поверхности железа (C^{11}). В результате этого поверхность металла оказывается под воздействием разных концентраций окислителя.

На предполагаемой границе раздела возникает разность потенциалов металла, обусловленная различной концентрацией электролита (так называемый концентрационный гальванический элемент). По разные стороны границ раздела железо выступает *анодом* – *внутри* и *катодом* – *снаружи*.

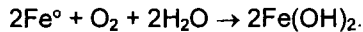
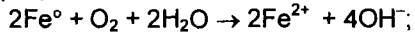
При этом происходят следующие электродные процессы: само железо окисляется на аноде, поскольку его потенциал оказывается меньше потенциала кислородного полуэлемента



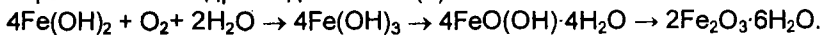
а на катоде происходит восстановление кислорода из воды по той же причине (см. Раздел 6.7. общие правила окислительно-восстановительных процессов на электродах с. 74)



Суммарный процесс:



Отдельные виды коррозии практически никогда не происходят в чистом виде, поэтому данный процесс не заканчивается образованием гидроксида железа (II)



На поверхности металла, находящегося длительное время под открытым воздухом, появляются точечные образования в виде желто-бурых пятен. Всю смесь продуктов окисления железа выражают общей формулой $FeO(OH) \cdot H_2O + Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ и называют *ржавчиной*.

7.2. Некоторые методы защиты металлов от коррозии

Все методы защиты можно подразделить на электрохимические и неэлектрохимические

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>↓</p> <p>1) гальваностегия (нанесение защитных покрытий)</p> <p>2) протекторная защита</p> <p>3) анодное окислирование</p> | <p>↓</p> <p>1) лакирование металлов (повышение коррозионной стойкости)</p> <p>2) нанесение неметаллических покрытий (лакирование, эмалирование, фрашение)</p> <p>3) рациональное конструирование</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Гальваностегией называется метод нанесения защитных покрытий электролитическим способом, при котором в качестве *анода выступает металл изделия*, к нему подключается отрицательный полюс постоянного источника тока (рис. 7.3.). *Анодом служит черновой металл или инертный электрод*, к нему подключается положительный полюс постоянного источника тока. В качестве электролита обычно выбирают раствор, содержащий те ионы металла, которые необходимо восстановить на изделии.

ПРИМЕР 1. Хромирование стального изделия (рис. 7.3).

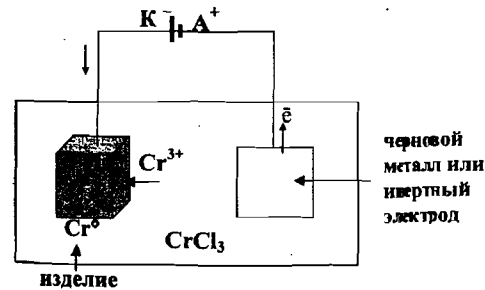
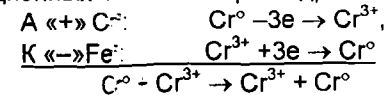


Рис. 7.3. Процессы передачи ионов при гальваностегии

Если в качестве анода выбирается *черновой металл* (Cr), на аноде происходит его окисление, так как стандартный потенциал активного металла всегда меньше, чем потенциал кислородного полуэлемента в кислой среде

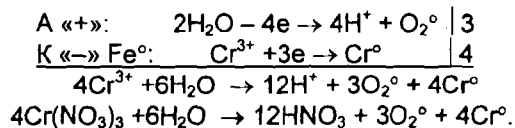
$\varphi_{O_2 + 4H^+ / 2H_2O} = +1,23$ В (если в растворе соль кислородсодержащей

кислоты – $Cr(NO_3)_3$ или галогенид-иона $\varphi_{Cl_2 / 2Cl^-} = +1,35$ В (в случае $CrCl_3$). Соли конструкционных металлов при гидролизе дают чаще кислотную реакцию.



ПРИМЕР 2.

Если же применяется *инертный электрод*, то на аноде происходит окисление кислорода из воды, в кислой среде, или галогенид-иона.



Покрытия, наносимые методом гальваностегии, могут содержать металл, более активный, чем тот, который покрывают (**анодное покрытие**), и менее активный (**катодное покрытие**).

ПРИМЕР анодного покрытия: исходный металл – Fe, металл покрытия – Ni, Cr, Al, Zn.

В качестве анодных покрытий выбирают металл, обладающий прочной оксидной пленкой. Анодные покрытия используют для изделий, подвергающихся механическим повреждениям и истиранию. В этом случае поверхность самого материала не корродирует при нарушении целостности покрытия, так как металл играет роль катода и на нем восстанавливается водород (ведра, поручни, ножи и вилки и т.п.).

ПРИМЕР катодного покрытия: исходный металл – Fe, металл покрытия – Ag, Au, Cu, Sn.

Катодные покрытия применяют в случаях, когда износа детали можно избежать (внутренняя поверхность консервных банок, серебрение и золочение украшений). При нарушении материала покрытия коррозии подвергается сама деталь, так как она выступает в роли анода.

Прочность защитного покрытия зависит от методов, которыми пользуются при их нанесении, толщины, свойств самого металла и металла покрытия. Высокая скорость покрытия обеспечивается величиной пропускаемого тока, а также числом ионов металла в растворе. Однако такая скорость приводит к непрочному слою нанесенного металла. Для оптимизации процесса в качестве электролитов выбирают соли, способные подавать ионы металла в раствор постепенно во времени. Такими свойствами обладают, например, комплексные соединения, где концентрация иона комплексообразователя зависит от величины константы нестойкости.

Протекторной защите металлов от коррозии подвергают днища морских судов, шлюзовые ворота, трубопроводы и подводные металлические конструкции, то есть большие поверхности, на которые трудно нанести покрытие.

Суть протекторной защиты заключается в следующем: к изделию подсоединяется более активный металл – протектор и искусственно создается гальваническая пара с помощью постоянного источника тока. Отрицательный полюс (К) подсоединяют к самой конструкции, положительный полюс (А) – к металлу протектора. При этих

условиях на металле конструкции будет восстанавливаться водород из воды, а протектор постепенно разрушается.

Анодное окисление – процесс образования оксидной пленки на поверхности металла путем электрохимической обработки. Суть обработки заключается в том, что алюминиевое изделие опускают в электролизер с раствором серной, хромовой, борной или щавелевой кислоты, где в роли анода выступает само изделие, а в роли катода любой металл, не взаимодействующий с электролитом (свинец).

На катоде восстанавливается водород, а на аноде протекает реакция взаимодействия алюминия с водой с образованием прочной оксидной пленки. Процесс сложный и многоступенчатый, в результате его происходит увеличение толщины оксидной пленки. Оксидная пленка в дальнейшем может быть пропитана специальными составами, повышающими ее коррозионную активность, а также окрашена в различные цвета с декоративной целью.

Процессу окисления подвергают чаще всего медь, магний и алюминий.

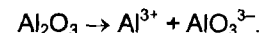
7.3. Методы электрохимической обработки металлов

Под электрохимической обработкой металлов подразумевают изменение формы изделия, поверхности, создание слепков, электрохимическую выплавку.

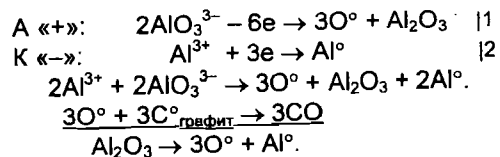
Некоторые из них: *гальванопластика, размерная обработка, выплавка алюминия.*

Гальванопластика – метод создания тонких слепков с поверхности изделия, аналогичен гальваностегии, но отличается тем, что перед нанесением покрытия изделие покрывают сначала тонкой алюминиевой фольгой (металлом, легко растворяющимся в соляной кислоте) или слоем легкоплавкого ($t_{\text{кип.}} = 30^\circ\text{C}$) галлия. На полученный слепок электрохимическим способом наносят покрытие толщиной от 1 до 4 мкм ($\sim 10^{-6}\text{ м}$).

Электрохимическая выплавка алюминия. Выплавка алюминия из оксида алюминия (Al_2O_3 глинозем) – энергоемкий процесс. Он требует создания высоких температур $\sim 1000^\circ\text{C}$. С целью снижения энергозатрат электролиз оксида алюминия производят в расплаве криолита – гексафтороалюмината натрия ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). При этом оксид алюминия диссоциирует по схеме



В качестве катода при электролизе используют графитовое дно печи, на котором восстанавливается алюминий, а в качестве анода – графитовые стержни. Износ стержней постоянно восполняется.



Размерная обработка металла (рис.7.4.) применяется при обработке изделий из металлов высокой твердости и кислотоупорных сталей, не поддающихся обычному шлифованию и фрезерованию, а также для изготовления отверстий сложной конфигурации. Такой тип обработки называется анодной, так как металл изделия служит анодом, а инструмент – катодом.

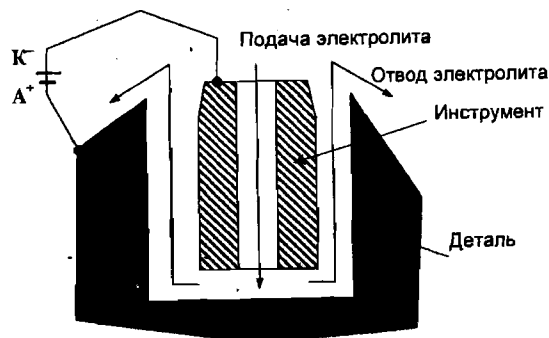


Рис.7.4. Схема размерной обработки металла

Подобная обработка требует значительных затрат энергии, но ее преимуществом является то, что сам инструмент практически не изнашивается. Аналогичным образом производят травление или изготовление нестирающихся надписей.

7.4. Химические источники тока

Химические источники тока – устройства, позволяющие вырабатывать электрический ток за счет энергии окислительно-восстановительных реакций. Электрическая энергия, которая вырабатывается на электростанциях, является результатом превращения энергии химических реакций (при горении топлива), либо механической энергии падающей воды, первоначально в тепловую энергию. Все это вызывает ухудшение экологической обстановки. Подобные электростанции невозможно установить на самолетах, космических кораблях или портативных устройствах. Причем КПД таких мощных систем составляет не более 15 – 40 %.

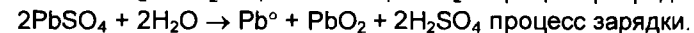
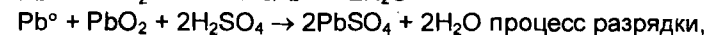
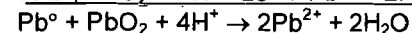
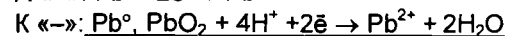
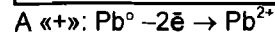
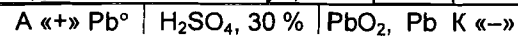
К химическим источникам тока относят:

первичные – гальванические элементы одноразового действия;
вторичные – аккумуляторы – элементы многоразового действия.

Преимущества: бесшумность, высокий КПД, безвредность, малые размеры.

Приборы многоразового действия получили наибольшее распространение, среди них различают кислотные и щелочные аккумуляторы.

Кислотные аккумуляторы – типичным кислотным аккумулятором является свинцовый аккумулятор. Представляет собой систему, состоящую из двух свинцовых перфорированных пластин, одна из которых покрыта губчатым свинцом – анод, а другая оксидом свинца (IV) – катод. Обе пластины опущены в раствор 30 % серной кислоты.

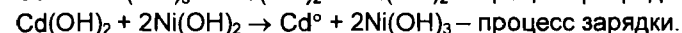
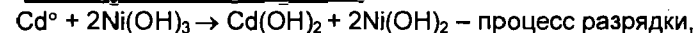
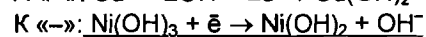
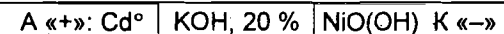


Характеристики процесса:

КПД = 80 %, срок службы от 2 до 5 лет, $E = 2,041 \text{ В}$.

Используют в автомобилях, самолетах, в производстве.

Щелочные аккумуляторы – никеле-кадмиевый и железо-никелевый.



Характеристики процесса:

КПД = 60 – 65 %, срок службы до 10 лет, $E = 1,45 \text{ В}$.

Используют в приборах, часах, компьютерах и т. п.

Варианты контрольных заданий

№ варианта	Номера заданий по разделам																							
	1. Энергетика химических процессов		2. Направление химических процессов		3. Химическое равновесие	4. Химическая кинетика		5. Окислительно-восстановительные процессы									6. Электрохимические процессы							
	1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2	1	43	1	43	1	1	43	1	43	1	43	85	168	169	211	253	295	1	43	1	43	85	42	1
2	2	44	2	44	2	2	44	2	44	2	44	86	167	170	212	254	296	2	44	2	44	86	41	2
3	3	45	3	45	3	3	45	3	45	3	45	87	166	171	213	255	297	3	45	3	45	87	40	3
4	4	46	4	46	4	4	46	4	46	4	46	88	165	172	214	256	298	4	46	4	46	88	39	4
5	5	47	5	47	5	5	47	5	47	5	47	89	164	173	215	257	299	5	47	5	47	89	38	5
6	6	48	6	48	6	6	48	6	48	6	48	90	163	174	216	258	300	6	48	6	48	90	37	6
7	7	49	7	49	7	7	49	7	49	7	49	91	162	175	217	259	301	7	49	7	49	91	36	7
8	8	50	8	50	8	8	50	8	50	8	50	92	161	176	218	260	302	8	50	8	50	92	35	8
9	9	51	9	51	9	9	51	9	51	9	51	93	160	177	219	261	303	9	51	9	51	93	34	9
10	10	52	10	52	10	10	52	10	52	10	52	94	159	178	220	262	304	10	52	10	52	94	33	10
11	11	53	11	53	11	11	53	11	53	11	53	95	158	179	221	263	305	11	53	11	53	95	32	11
12	12	54	12	54	12	12	54	12	54	12	54	96	157	180	222	264	306	12	54	12	54	96	31	12
13	13	55	13	55	13	13	55	13	55	13	55	97	156	181	223	265	307	13	55	13	55	97	30	13
14	14	56	14	56	14	14	56	14	56	14	56	98	155	182	224	266	308	14	56	14	56	98	29	14
15	15	57	15	57	15	15	57	15	57	15	57	99	154	183	225	267	309	15	57	15	57	99	28	15
16	16	58	16	58	16	16	58	16	58	16	58	100	153	184	226	268	310	16	58	16	58	100	27	16
17	17	59	17	59	17	17	59	17	59	17	59	101	152	185	227	269	311	17	59	17	59	101	26	17
18	18	60	18	60	18	18	60	18	60	18	60	102	151	186	228	270	312	18	60	18	60	102	25	18
19	19	61	19	61	19	19	61	19	61	19	61	103	150	187	229	271	313	19	61	19	61	103	24	19
20	20	62	20	62	20	20	62	20	62	20	62	104	149	188	230	272	314	20	62	20	62	104	23	20
21	21	63	21	63	21	21	63	21	63	21	63	105	148	189	231	273	315	21	63	21	63	105	22	21

Окончание табл.

№ варианта	Номера заданий по разделам																							
	1. Энергетика химических процессов		2. Направление химических процессов		3. Химическое равновесие	4. Химическая кинетика		5. Окислительно-восстановительные процессы									6. Электрохимические процессы							
	1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
22	22	64	22	64	22	22	64	22	64	22	64	106	147	190	232	274	316	22	64	22	64	106	21	22
23	23	65	23	65	23	23	65	23	65	23	65	107	146	191	233	275	317	23	65	23	65	107	20	23
24	24	66	24	66	24	24	66	24	66	24	66	108	145	192	234	276	318	24	66	24	66	108	19	24
25	25	67	25	67	25	25	67	25	67	25	67	109	144	193	235	277	319	25	67	25	67	109	18	25
26	26	68	26	68	26	26	68	26	68	26	68	110	143	194	236	278	320	26	68	26	68	110	17	26
27	27	69	27	69	27	27	69	27	69	27	69	111	142	195	237	279	321	27	69	27	69	111	16	27
28	28	70	28	70	28	28	70	28	70	28	70	112	141	196	238	280	322	28	70	28	70	112	15	28
29	29	71	29	71	29	29	71	29	71	29	71	113	140	197	239	281	323	29	71	29	71	113	14	29
30	30	72	30	72	30	30	72	30	72	30	72	114	139	198	240	282	324	30	72	30	72	114	13	30
31	31	73	31	73	31	31	73	31	73	31	73	115	138	199	241	283	325	31	73	31	73	115	12	31
32	32	74	32	74	32	32	74	32	74	32	74	116	137	200	242	284	326	32	74	32	74	116	11	32
33	33	75	33	75	33	33	75	33	75	33	75	117	136	201	243	285	327	33	75	33	75	117	10	33
34	34	76	34	76	34	34	76	34	76	34	76	118	135	202	244	286	328	34	76	34	76	118	9	34
35	35	77	35	77	35	35	77	35	77	35	77	119	134	203	245	287	329	35	77	35	77	119	8	35
36	36	78	36	78	36	36	78	36	78	36	78	120	133	204	246	288	330	36	78	36	78	120	7	36
37	37	79	37	79	37	37	79	37	79	37	79	121	132	205	247	289	331	37	79	37	79	121	6	37
38	38	80	38	80	38	38	80	38	80	38	80	122	131	206	248	290	332	38	80	38	80	122	5	38
39	39	81	39	81	39	39	81	39	81	39	81	123	130	207	249	291	333	39	81	39	81	123	4	39
40	40	82	40	82	40	40	82	40	82	40	82	124	129	208	250	292	334	40	82	40	82	124	3	40
41	41	83	41	83	41	41	83	41	83	41	83	125	128	209	251	293	335	41	83	41	83	125	2	41
42	42	84	42	84	42	42	84	42	84	42	84	126	127	210	252	294	336	42	84	42	84	126	1	42

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
$C_6H_{12}(г)$	-123,1	298,2	31,8	$CN^-(р)$	150,6	96,4	171,6
$C_6H_{14}(г)$	-167,2	388,4	-0,3	$CNS(р)$	74,3	146,0	90,0
$C_6H_{18}(г)$	208,4	466,7	16,4	$CO(г)$	-110,5	197,5	-137,1
$CH_3Br(г)$	-37,4	245,9	-28,0	$CO^+(г)$	1247,8	203,1	1213,3
$CH_3Cl(г)$	-86,2	234,4	-62,8	$CO_2(г)$	-393,5	213,7	-394,4
$C_2H_2Cl_4(г)$	-146,4	362,8	-79,3	$CO_3^{2-}(р)$	-676,6	-560,0	-527,6
$H_2C=CHCl(г)$	22,6	264,0	38,5	$COCl_2(г)$	-220,9	283,7	-206,7
$CH_3F(г)$	-246,9	222,8	-223,0	$CO(NH_2)_2(к)$	-332,7	104,6	-196,7
$CH_3I(г)$	14,6	253,8	16,4	$CO(NH_2)_2(р)$	-317,4	175,6	-202,6
$C_2H_5I(г)$	-8,4	296,3	21,3	$COS(г)$	-141,8	231,4	-169,1
$C_6H_{12}O_6(к)$	-1274,4	212,1	-910,5	$CS(г)$	230,1	210,4	178,6
$CH_2O(г)$	-115,9	218,7	-109,9	$CS_2(ж)$	87,8	151,0	—
$CH_3CHO(г)$	-166,5	263,6	-133,3	$CS_2(г)$	116,1	237,8	65,9
$C_2H_5OH(г)$	-234,6	282,4	-168,1	$Ca(к)$	0	41,6	0
$C_2H_5OH(ж)$	-276,9	161,0	-174,2	$Ca^{2+}(р)$	-543,1	-56,5	-552,8
$C_2H_5ONa(к)$	-413,4	—	—	$Ca(AlO_2)_2(к)$	-2326,0	114,2	—
$CH_3COO^-(р)$	-485,6	87,6	-369,4	$CaC_2(к)$	-59,8	70,0	-64,9
$CH_3COOH(ж)$	-484,1	159,8	-389,4	$Ca(HCO_3)_2(к)$	-2344,0	155,0	—
$CH_3COOH(р)$	-485,2	180,1	-396,5	$CaCO_3(к)$	-1206,8	91,7	-1128,4
$CH_3COOC_2H_5(г)$	-442,9	362,9	-327,4	$CaBr(к)$	-685,8	130,1	-666,6
$CH_3COOC_2H_5(ж)$	-469,9	256,9	-322,8	$CaCl_2(к)$	-795,9	108,4	-749,4
$CH_3OCH_3(г)$	-184,1	188,3	-112,8	$CaCl_2 \cdot H_2O(к)$	-1109,6	156,9	-1008,0
$C_2H_5OC_2H_5(г)$	-237,7	349,4	109,9	$CaCl_2 \cdot 2H_2O(к)$	-1396,6	200,8	1238,7
$CN(г)$	428,0	262,3	397,8	$CaCl_2 \cdot 4H_2O(к)$	-1998,3	288,7	-1727,6

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
$CaCl_2 \cdot 6H_2O(к)$	-2596,6	391,4	-2217,5	$Cl(г)$	121,3	165,1	105,3
$CaCl_2(р)$	-877,3	56,6	-814,1	$Cl^+(г)$	1383,7	167,4	1360,8
$CaF_2(к)$	-1220,9	68,4	-1168,4	$Cl^-(г)$	-233,6	153,2	-239,9
$CaI_2(к)$	-536,8	145,3	-533,1	$Cl^-(р)$	-167,1	56,5	-131,3
$CaH_2(к)$	-177,0	41,0	—	$Cl_2(г)$	0	223,0	0
$Ca_3N_2(к)$	-431,8	105,0	368,6	$ClO^-(р)$	-124,3	129,4	-79,6
$Ca(NO_3)_2(к)$	-939,0	193,0	—	$Cl_2O(г)$	75,7	266,3	—
$CaO(к)$	-635,1	38,1	-603,4	$ClO_2(г)$	104,6	251,3	—
$Ca(OH)_2(к)$	-985,1	83,4	-897,5	$Co(к)$	0	30,0	0
$CaHPO_4(к)$	-1808,6	111,4	-1675,4	$Co^{2+}(р)$	-56,6	-110,5	-53,6
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O(к)$	-2403,0	189,0	—	$Co^{3+}(р)$	94,1	-285,0	129,7
$Ca(H_2PO_4)_2(к)$	-1753,9	—	—	$Co(OH)_2(к)$	541,4	83,7	-457,3
$Ca_3(PO_4)_2(к)$	-4120,8	236,0	-3884,9	$CoCl_2(к)$	-325,4	106,6	—
$CaS(к)$	-477,0	57,0	—	$CoSO_4(к)$	-867,9	113,3	—
$CaSO_4(к)$	-1436,3	106,7	-1323,9	$Cr^{2+}(р)$	-138,9	41,9	-183,3
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O(к)$	-1578,9	130,5	-1438,9	$Cr^{3+}(р)$	-236,0	-215,5	-223,1
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(к)$	-2024,8	194,1	-1799,5	$CrCl_3(к)$	-570,3	124,7	-500,7
$CaSiO_3(к)$	-1635,0	81,0	—	$Cr_2O_3(к)$	-1140,6	81,2	-1059,0
$Cd(к)$	0	51,8	0	$Cr(OH)_3(к)$	-1013,4	-248,0	-867,3
$Cd^{2+}(р)$	-75,3	-70,9	-77,7	CrO_4^{2-}	-881,6	54,0	-729,4
$Cd(OH)_2(к)$	-561,5	93,0	-473,8	$Cr_2O_7^{2-}$	-1490,9	270,4	-1304,6
$Ce(к)$	0	71,5	0	$Cr_2(SO_4)_3(к)$	-3308,0	288,0	—
$Ce^{3+}(р)$	-700,8	-209,6	-675,4	$CS(к)$	0	85,2	0
$Ce^{4+}(р)$	-538,1	-294,7	-506,7	$CS(г)$	76,9	175,4	49,9

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
Cs ⁺ (г)	458,8	169,7	393,9	Cu ₂ O(к)	-173,2	92,9	-150,5
Cs ⁺ (р)	-258,1	132,2	-291,6	Cu(OH) ₂ (к)	-444,3	83,7	-359,4
CsO ₂ (к)	-286,2	142,3	-241,1	CuS(к)	-53,1	66,5	-53,6
CsO ₃ (к)	-270,9	133,9	-193,8	Cu ₂ S(к)	-79,4	120,9	-86,3
Cs ₂ O(к)	-346,0	146,9	-308,4	CuSO ₄ (к)	-770,9	109,2	-661,8
Cs ₂ O ₂ (к)	-451,9	179,9	-393,7	CuSO ₄ ·H ₂ O(к)	-1085,1	149,8	-918,6
CsOH(к)	-416,0	102,5	-371,7	CuSO ₄ ·3H ₂ O(к)	-1685,4	217,4	-1400,2
Cu(к)	0	33,1	0	CuSO ₄ ·5H ₂ O(к)	-2279,4	300,4	-1879,9
Cu ⁺ (р)	72,8	44,4	50,0	Cu ₂ SO ₄ (к)	-756,2	—	—
Cu ²⁺ (р)	66,9	-92,7	65,6	F(г)	79,5	158,6	62,4
(CuOH) ₂ CO ₃ (к)	-1048,0	222,0	—	F ⁻ (г)	259,7	145,4	-266,6
CuBr(к)	-103,4	96,1	-99,6	F ⁻ (р)	-331,4	-13,8	-277,7
CuBr ₂ (к)	-142,7	146,4	-131,1	F ⁺ (г)	1766,9	161,6	1742,8
CuCl(к)	-137,3	87,0	-120,1	F ₂ (г)	0	202,7	0
CuCl ₂ (к)	-215,6	108,1	-171,4	Fe(к)	0	27,2	0
CuF(к)	-256,0	66,1	-235,6	Fe(к)	13,1	34,3	—
CuF ₂ (к)	-537,6	68,6	-487,8	Fe ²⁺ (р)	-87,1	-130,9	-78,9
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ (р)	-36,9	17,9	15,7	Fe ³⁺ (р)	-46,4	-309,0	-4,5
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ (р)	-140,2	-117,7	-30,5	FeCl ₂ (к)	-341,7	118,0	-302,4
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ (р)	-244,0	204,2	-73,2	FeCl ₃ (к)	-397,0	142,0	-332,0
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ (р)	-346,5	280,5	-115,5	Fe(CN) ₆ ³⁻ (р)	564,0	269,4	731,7
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (р)	-448,2	309,4	-134,9	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (р)	457,7	97,9	696,0
Cu(NO ₃) ₂ (к)	-310,0	192,0	—	FeO(к)	-264,8	60,8	-244,3
CuO(к)	-162,0	42,6	-129,4	Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2	HCl(р)	-167,1	56,5	-131,3
Fe(OH) ₂ (к)	-561,7	87,9	-479,7	HF(г)	-270,7	173,7	-272,8
Fe(OH) ₃ (к)	-826,6	104,6	-699,6	HF(р)	318,5	91,7	296,2
FeS(к)	100,4	60,3	-100,8	HI(г)	26,6	206,4	1,8
FeS ₂ (к)	-163,2	52,9	-151,8	HI(р)	-55,2	111,4	-51,7
FeSO ₄ (к)	-927,6	107,5	-819,8	цис-HNO ₂ (г)	-77,4	249,3	-42,6
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-2580,3	282,8	-2253,1	транс-HNO ₂ (г)	79,4	249,2	-44,6
Ge(к)	0	31,1	0	HNO ₂ (р)	-115,9	164,4	-55,8
GeO(к)	-255,2	—	—	HNO ₃ (г)	-135,0	266,9	-74,8
GeO(г)	-30,7	223,8	-57,6	HNO ₃ (к)	-174,1	155,6	-80,8
GeO ₂ (к)	-580,2	39,7	-521,6	H ₂ CO ₃ (р)	-699,0	190,0	-623,3
H(г)	218,0	114,6	203,3	HCO ₃ ⁻ (р)	691,3	92,6	-586,6
H ⁺ (г)	1536,2	108,8	1517,0	CO ₃ ²⁻ (р)	-676,6	-560,0	-527,6
H ⁺ (р)	0	0	0	HCN(р)	107,2	127,3	119,0
H ⁻ (г)	139,7	108,8	132,9	HO(г)	39,0	183,6	34,2
H ₂ (г)	0	130,5	0	HO ₂ (г)	20,5	227,4	33,3
D(г)	221,7	123,2	206,5	HO ₂ ⁻ (р)	-159,0	27,7	-67,2
D ₂ (г)	0	144,9	0	H ₂ O(к)	-291,8	39,3	—
T(г)	223,3	128,3	207,9	H ₂ O(к)	-285,8	70,1	-237,2
T ₂ (г)	0	153,2	0	H ₂ O(г)	-241,7	188,7	-228,6
HBr(г)	-36,3	198,6	-53,3	H ₂ O ₂ (г)	-136,1	232,9	-105,5
HBr(р)	-121,4	83,3	-104,1	H ₂ O ₂ (к)	-187,8	109,5	-120,4
HCl(г)	-92,1	186,8	-95,3	H ₃ PO ₄ (к)	-1279,0	110,4	-1119,1
HCl(к)	-108,3	101,0	—	H ₃ PO ₄ (к)	-1271,9	200,8	—

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
H ₃ PO ₄ (P)	-1281,8	159,8	-1136,5	I ⁺ (Г)	1121,3	182,6	1072,2
H ₂ PO ₄ ⁻ (P)	-1289,9	91,6	-1124,3	I ⁻ (Г)	-195,0	169,1	-221,9
HPO ₄ ²⁻ (P)	-1286,2	-33,7	-1083,2	I ⁻ (P)	-55,1	111,4	-51,7
PO ₄ ³⁻ (P)	-1271,5	-221,4	-1012,6	I ₂ (К)	0	116,1	0
H ₂ S(Г)	-20,9	205,7	-33,8	I ₂ (Г)	62,4	260,6	19,4
H ₂ S(P)	-39,7	123,6	-28,1	IO ⁻ (P)	-150,6	50,2	-98,2
HS ⁻ (P)	17,2	65,2	11,8	In(К)	0	58,1	—
S ²⁻ (P)	32,6	-14,5	85,4	In ₂ O ₃ (К)	-926,7	112,9	—
H ₂ SO ₃ (P)	-613,4	217,0	-537,9	In ₂ (SO ₄) ₃ (К)	-2907,9	280,8	—
HSO ₃ ⁻ (P)	629,6	129,0	-527,9	K _f (К)	0	64,7	0
SO ₃ ²⁻ (P)	641,0	-47,3	-486,8	K _f (Г)	88,9	160,2	60,4
H ₂ SO ₄ (Г)	-743,9	300,8	—	K ⁺ (Г)	513,9	154,4	480,9
H ₂ SO ₄ (Ж)	-814,2	156,9	-690,3	K ⁺ (P)	-252,3	100,9	-282,5
SO ₄ ²⁻ (P)	-911,0	18,0	-745,7	KBr(К)	-393,4	95,9	-380,1
HSO ₄ ⁻ (P)	-889,2	128,9	-757,0	KBr(Р)	-373,7	184,2	-386,6
H ₂ SO ₄ ·H ₂ O(Ж)	-1128,5	211,5	-951,4	KBrO ₃ (К)	-376,1	149,2	-287,0
Hg(ж)	0	76,1	—	KCl(К)	-436,6	82,6	-408,6
HgBr ₂ (К)	-169,4	162,8	—	KCl(Р)	-307,4	212,3	-334,2
Hg ₂ Br ₂ (К)	-206,8	-212,9	—	KClO ₃ (К)	-389,1	143,0	-287,5
HgCl ₂ (К)	-230,1	144,3	—	KClO ₄ (К)	-433,0	151,0	—
Hg ₂ Cl ₂ (К)	-264,8	195,8	—	K ₂ CO ₃ (К)	-1153,0	155,5	—
HgO(К)	-90,4	73,2	—	KF(К)	-566,1	66,5	-536,4
HgS(К)	-58,2	81,6	—	KF(Р)	-583,8	87,1	-560,2
I(Г)	106,8	180,7	70,2	KI(К)	-327,7	106,1	-322,8

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
KI(Р)	-307,4	212,3	-334,2	LiBr(Р)	-399,9	93,7	-396,4
K ₂ CrO ₄ (К)	-1383,0	200,0	—	LiCl(Р)	-445,6	67,0	-423,6
K ₂ Cr ₂ O ₇ (К)	-2033,0	291,2	—	Li ₂ CO ₃ (К)	-1215,0	90,2	-1132,7
KH ₂ PO ₄ (К)	-1159,0	135,0	—	LiF(К)	-614,0	35,7	—
KMnO ₄ (К)	-833,9	171,7	-734,0	LiF(Р)	-609,9	-3,4	-570,0
K ₂ MnO ₄ (К)	-1179,9	—	—	LiI(Р)	-333,7	121,9	-344,0
K ₃ MnO ₄ (К)	-1421,3	—	—	LiO ₃ (К)	-268,7	75,3	-190,8
KO ₂ (К)	-283,3	116,7	-237,6	Li ₂ O(К)	-597,9	37,6	-561,2
KO ₃ (К)	-260,7	104,6	-180,9	Li ₂ O ₂ (К)	-633,9	58,2	-572,7
K ₂ O(К)	-362,3	96,2	-321,9	LiOH(К)	-484,9	170,8	-439,0
K ₂ O ₂ (К)	-445,6	117,2	-378,7	LiOH(Р)	-508,4	-0,4	-449,6
K ₂ O ₃ (К)	-530,1	175,7	-452,2	LiNO ₃ (К)	-482,3	105,4	—
KOH(К)	-424,7	78,9	-378,9	Li ₂ S(К)	-447,0	63,0	—
KOH(Р)	-482,3	90,1	-439,8	Li ₂ SO ₄ (К)	-1437,2	114,0	—
KOH·H ₂ O(К)	-753,5	90,1	-649,7	Mg(К)	0	32,7	0
KNO ₂ (К)	-370,6	152,1	-307,2	Mg ²⁺ (P)	-468,1	-133,9	-457,3
KNO ₃ (К)	-494,5	132,9	-394,8	MgCl ₂ (К)	-644,8	89,5	-595,3
K ₂ S(К)	-387,0	113,0	—	MgCO ₃ (К)	-1095,9	65,1	-1012,1
K ₂ SO ₄ (К)	-1439,3	175,6	—	MgO(К)	-601,4	27,1	-569,3
Li(К)	0	29,1	0	Mg(OH) ₂ (К)	-924,7	63,2	-833,7
Li(Г)	159,3	138,7	126,7	Mg ₃ N ₂ (К)	-461,1	87,9	-400,9
Li ⁺ (Г)	685,7	132,9	684,6	Mg(NO ₃) ₂ (К)	-790,1	163,9	—
Li ⁺ (P)	-278,4	10,4	-288,1	MgSO ₄ (К)	-1287,4	91,5	-1173,2
LiAlO ₂ (К)	-1189,7	53,1	—	Mn(К)	0	32,0	0

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
$Mn^{2+}_{(P)}$	-220,2	-62,3	-23,0	$NH_4NO_{2(P)}$	-236,9	—	—
$MnO_{(K)}$	-385,1	61,5	-363,3	$NH_4NO_{3(K)}$	-365,4	151,0	-183,9
$MnO_{2(K)}$	-521,4	53,1	-466,7	$NH_4NO_{3(P)}$	-339,7	—	—
$MnO_{4(P)}$	-538,1	196,2	-445,3	$(NH_4)_2SO_{4(K)}$	-1179,3	220,3	—
$MnO_4^{2-}_{(P)}$	—	—	-499,2	$NO_{(Г)}$	90,2	210,6	86,6
$Mn(OH)_{2(K)}$	-700,0	94,9	-618,7	$NO_{2(Г)}$	33,4	240,2	51,5
$Mn_2O_{3(K)}$	-957,7	110,4	-879,9	$NO_2^{-}_{(P)}$	-104,6	139,5	-37,1
$Mn_2O_{7(Ж)}$	-726,3	—	—	$NO_3^{-}_{(P)}$	-207,4	147,2	-111,6
$Mn_3O_{4(K)}$	-1387,6	154,8	-1282,9	$N_2O_{(Г)}$	82,0	219,9	104,1
$MnS_{(K)}$	-205,0	78,2	—	$N_2O_{2(Г)}$	168,6	—	—
$N_{(Г)}$	472,7	153,2	455,6	$N_2O_{3(Г)}$	83,3	307,1	140,4
$N^+_{(Г)}$	1882,1	159,7	1856,8	$N_2O_{4(Г)}$	9,6	303,8	98,4
$N_{2(Г)}$	0	191,4	0	$N_2O_{5(Г)}$	11J	355,6	115,6
$NF_{3(Г)}$	-133	261	—	$N_2O_{5(K)}$	-42,7	178,2	114,1
$NH_{(Г)}$	339,6	181,2	333,6	$NOCl_{(Г)}$	52,4	261,6	782,9
$NH_{2(Г)}$	174,1	194,6	183,4	$Na_{(K)}$	0	51,3	0
$N_2H_{4(Г)}$	95,3	238,4	159,1	$Na_{(Г)}$	107,5	153,6	77,0
$NH_3_{(Г)}$	-46,2	192,6	-16,7	$Na^+_{(Г)}$	609,6	147,8	574,6
$NH_3_{(Ж)}$	-69,5	95,3	—	$Na^+_{(P)}$	-240,4	58,9	-262,1
$NH_4^+_{(P)}$	-132,3	114,3	-79,4	$NaAlO_{2(K)}$	-1133,0	70,7	—
$NH_4Cl_{(K)}$	-314,2	95,8	-203,2	$Na_2B_4O_{7(K)}$	-3290,0	189,5	—
$NH_4OH_{(P)}$	-366,2	181,7	-264,0	$NaBr_{(K)}$	-361,2	86,9	-349,1
$(NH_4)_2CrO_{4(K)}$	-1287,3	173,1	—	$NaBr_{(P)}$	-361,8	142,1	-366,2
$NH_4NO_{2(K)}$	-256,1	—	—	$NaCH_3COO_{(K)}$	-708,7	124,3	-607,6

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
$NaCl_{(K)}$	-411,4	72,1	-384,4	$Na_4P_2O_7_{(K)}$	-3166,1	269,9	—
$NaCl_{(P)}$	-407,5	115,4	-393,4	$Na_2S_{(K)}$	-389,1	94,1	—
$Na_2CO_{3(K)}$	-1129,4	135,0	-1045,7	$NaHCO_{3(K)}$	-947,4	102,1	—
$Na_2CO_{3(P)}$	-1157,4	61,8	-1051,8	$Na_2SO_{3(K)}$	-1094,9	146,0	-1006,7
$Na_2CO_3 \cdot H_2O_{(K)}$	-1430,0	168,2	-1286,7	$NaHSO_{4(K)}$	-1132	125	—
$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O_{(K)}$	-3200,3	426,8	-2717,2	$Na_2SO_{4(K)}$	-1389,5	149,6	-1271,7
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O_{(K)}$	-4080,0	564,0	-3429,4	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(K)}$	-4329,6	592,0	-3648,9
$NaF_{(K)}$	-572,8	51,2	-542,6	$Na_2S_2O_3_{(a)}$	-1117,0	225	—
$NaF_{(P)}$	-571,9	45,1	-539,8	$Ni_{(K)}$	0	29,9	0
$NaI_{(K)}$	-288,1	98,6	-284,8	$Ni^{2+}_{(P)}$	-53,1	-126,0	-45,6
$NaI_{(P)}$	-295,6	170,3	-313,8	$Ni(OH)_{2(K)}$	-531,4	82,5	-447,0
$NaO_{2(K)}$	-260,7	115,9	-218,8	$NiO_{(K)}$	-239,7	38,0	-211,6
$NaO_{3(K)}$	-193,1	96,2	-114,8	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_{(K)}$	-2215	511	—
$Na_2O_{(K)}$	-414,8	75,3	-376,1	$NiSO_{4(K)}$	-873,5	104,0	—
$Na_2O_{2(K)}$	-512,5	94,6	-449,0	$O_{(Г)}$	249,2	160,9	231,8
$NaNH_{2(K)}$	-124,3	76,9	64,4	$O^+_{(Г)}$	1568,8	154,8	1547,0
$NaNO_{2(K)}$	-359,0	121,0	—	$O^-_{(Г)}$	101,4	157,7	91,2
$NaNO_{3(K)}$	-468,2	116,4	-367,4	$O_{2(Г)}$	0	205,0	0
$NaNO_{3(P)}$	-447,8	206,1	-373,7	$O_{3(Г)}$	142,3	238,8	162,7
$NaOH_{(K)}$	-425,9	64,4	-379,8	$OH_{(Г)}$	39,0	183,6	34,2
$NaOH_{(P)}$	-470,4	48,1	-419,4	$OH^+_{(Г)}$	1317,2	182,7	1306,5
$Na_2HPO_{4(K)}$	-1175,3	150,1	—	$OH^-_{(Г)}$	-134,5	171,4	-129,4
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O_{(K)}$	-5297,0	—	—	$OH^-_{(P)}$	-230,0	-10,9	-157,3
$Na_3PO_{4(K)}$	-1916,9	173,8	-1788,4	$P_{(Белый)}$	0	41,1	0

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
P(красный)	-17,4	22,8	-11,9	Pt ²⁺ (P)	—	—	244,3
P(черный)	-38,9	22,7	-33,4	Rb _(K)	0	76,7	0
P(Г)	316,4	163,1	280,1	Rb _(Г)	80,90	170,0	53,1
P ₂ (Г)	143,8	217,9	103,4	Rb ⁺ (Г)	490,2	120,4	457,9
P ₄ (Г)	59,0	279,9	24,6	Rb ⁺ (P)	-251,0	120,4	-283,5
PCl ₃ (Г)	-277,0	311,7	—	RbO ₂	-279,1	130,1	-233,8
PCl ₅ (Г)	-369,4	362,9	—	RbO ₃	-263,6	121,3	-185,2
PO ₄ ³⁻ (P)	-1271,5	-221,4	-1012,6	Rb ₂ O	-338,9	125,5	-300,0
P ₂ O ₃ (K)	-820,0	173,5	—	Rb ₂ O ₂	-451,9	159,0	-392,4
P ₂ O ₅ (K)	-1492,0	114,5	—	RbOH(K)	-418,7	92,0	-373,3
P ₄ O ₁₀ (K)	-2984,0	228,9	-2697,6	S(K)	0	31,9	0
Pb _(K)	0	64,8	0	S(Г)	272,9	167,7	232,4
Pb ²⁺ (P)	-0,9	13,0	-24,4	S ₂ (Г)	127,5	228,0	78,6
PbCO ₃ (K)	-799,6	130,9	-625,9	SH(Г)	-17,2	195,6	116,3
Pb(NO ₃) ₂ (K)	-452,0	218,0	—	SO(Г)	0,4	221,8	-25,6
PbO(K)(красный)	-219,3	66,1	-189,1	SO ₂ (Г)	-296,9	248,1	-300,2
PbO(K)(желтый)	-217,6	68,7	-188,2	SO ₂ (P)	-337,6	—	—
PbO ₂ (K)	-276,6	71,9	-218,3	SO ₃ (Г)	-395,8	256,7	-371,2
Pb ₃ O ₄ (K)	-723,4	211,3	-606,2	SO ₃ ²⁻ (P)	-641,0	-47,3	-486,8
PbS(K)	-94,3	91,2	—	SO ₄ ²⁻ (P)	-911,0	+18,0	-745,7
PbSO ₄ (K)	-920,6	148,6	813,8	S ₂ O ₃ ²⁻ (P)	-665,3	3,8	-516,7
Pd(K)	0	37,7	0	SO ₂ Cl ₂ (Г)	-358,7	311,3	—
Pd ²⁺ (P)	173,2	-104,1	176,6	Si(K)	0	18,8	0
Pt(K)	0	41,5	0	SiO(Г)	-103,3	211,4	-130,2

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
SiO ₂ (K)	-910,9	41,8	-856,7	Tl ³⁺ (P)	201,3	-176,9	214,8
Sn(K)	0	51,5	0	TlCl(K)	-204,9	111,2	—
Sn ²⁺ (P)	-10,4	-22,7	-27,2	TlCl ₃ (K)	-314,9	325,2	—
Sn ⁴⁺ (P)	-2,4	-225,9	2,4	U(K)	0	50,3	—
SnCl ₂ (K)	-349,6	136,0	—	UF ₄ (K)	-1854,0	151,2	—
SnCl ₄ (K)	-544,9	258,5	—	UF ₆ (K)	-2163,0	227,8	—
SnO(K)	-286,0	56,4	-256,9	UO ₂ (K)	-1084,5	77,9	—
SnO ₂ (K)	-580,8	52,3	-519,9	V(K)	0	28,9	0
Sr(K)	0	55,7	0	V ²⁺ (P)	-221,8	-114,2	-218,0
Sr ²⁺ (P)	-551,5	-33,1	-563,9	V ³⁺ (P)	-257,7	-217,4	-242,7
SrO(K)	-590,5	55,2	-559,8	Y(K)	0	44,4	0
Sr(OH) ₂ (K)	-964,8	93,7	-876,1	Y ³⁺ (P)	-723,4	-267,8	-688,7
SrCO ₃ (K)	-1225,4	97,1	-1144,4	YCl ₃ (K)	-1000,0	113,0	-920,7
Sr(NO ₃) ₂ (K)	-984,1	195,0	—	Zn(K)	0	41,6	0
SrSO ₄ (K)	-1459,0	122,0	—	Zn ²⁺ (P)	-153,6	-110,6	-147,2
Ta	0	42	—	ZnCl ₂ (K)	-415,1	111,4	-369,4
TaCl ₅ (K)	-858	236	—	ZnO(K)	-350,6	43,6	-320,7
Ti(K)	0	30,6	0	Zn(OH) ₂ (K)	-644,6	75,3	-554,6
TiCl ₄ (Г)	-761,1	352,1	-737,4	ZnS(K)	-201,0	57,7	—
TiCl ₄ (K)	-804,2	252,4	-737,4	ZnSO ₄ (K)	-981,4	110,5	-870,1
TiO ₂ (K)	-943,9	50,3	-888,6	Zr(K)	0	38,9	0
Tl(K)	0	64,2	0	ZrO ₂ (K)	-1094,0	50,3	—
Tl ⁺ (P)	5,5	126,2	-32,4	ZrCl ₄ (G)	-982,0	186,1	—

Схемы окислительно-восстановительных превращений

Окислители	Условия превращений	Продукты превращения
Окислители – простые вещества		
O ₂	+ red	2O ²⁻ (H ₂ O, OH ⁻)
F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ → [Hal] ₂		2F ⁻ , 2Cl ⁻ , 2Br ⁻ , 2I ⁻ → 2[Hal] ⁻
– кислородсодержащие кислоты		
H ₂ S ⁺⁶ O ₄ (конц.)	+ red (слабый)	S ⁺⁴ O ₂
	+ red (средний)	S ⁰
	+ red (сильный)	(H ₂ S ⁻²) ⁰ ; S ²⁻
HN ⁺⁵ O ₃ (конц.)	+ red	N ⁺⁴ O ₂
HN ⁺⁵ O ₃ (РАЗБ.)		N ⁺² O; N ₂ ⁰ (при нагревании)
HN ⁺⁵ O ₃ (оч. РАЗБ.)		(N ⁻³ H ₄) ⁺ ; N ₂ ⁰ ; (N ⁻³ H ₃) ⁰
HN ⁺⁵ O ₃		N ⁺² O
– анионы кислородсодержащих кислот		
Mn ⁺⁷ O ₄ ⁻	+ red (кислая среда)	Mn ²⁺
	+ red (сл. кислая)	Mn ⁺⁴ O ₂ ⁰
	+ red (щелочная среда)	(Mn ⁺⁶ O ₄) ²⁻
Mn ⁺⁶ O ₄ ²⁻	+ red	Mn ⁺⁴ O ₂ ⁰
Cr ⁺⁶ ₂ O ₇ ²⁻	+ red (кислая среда)	Cr ³⁺
	+ red (щелочная среда)	Cr ³⁺ (OH) ₃
Cr ⁺⁶ O ₄ ²⁻	+ red (кислая среда)	Cr ³⁺
	+ red (щелочная среда)	(Cr ⁺³ O ₂) ⁻
[Hal]O ⁻ , [Hal]O ₃ ⁻ , [Hal]O ₄ ⁻	+ red (слабый)	[Hal] ₂ ⁰
	+ red (сильный)	2[Hal] ⁻
– ионы металлов и их оксиды в высшей степени окисления		
Fe ³⁺	+ red	Fe ²⁺
Pb ⁴⁺ ; PbO ₂		Pb ²⁺
Mn ⁴⁺ ; MnO ₂		Mn ²⁺
Sn ⁴⁺		Sn ²⁺

Восстановители	Условия превращений	Продукты превращения
Восстановители – простые вещества и оксиды		
H ₂ ⁰	+ red	H ⁺ ; H ₂ O; OH ⁻
C ⁰		C ⁺² O; C ⁺⁴ O ₂
Me ⁰	+ red (H ⁺ , [Hal] ₂ ⁰)	Me ⁿ⁺
	+ red (O ₂)	Me ₂ O _n
CO	+ red	CO ₂
– анионы кислот или слабые кислоты		
2[Hal] ⁻	+ ox	[Hal] ₂
	+ ox (сильный)	[Hal]O ⁻ , [Hal]O ₃ ⁻ , [Hal]O ₄ ⁻
	+ ox (сильный)	(S ⁺⁶ O ₄) ²⁻
(H ₂ S ⁻²) ⁰ ; S ²⁻	+ ox (средней силы)	S ⁺⁴ O ₂
	+ ox (слабый)	S ⁰
S ₂ O ₃ ²⁻ → (S ⁺⁶ (S ⁻²)O ₃) ²⁻	+ ox (сильный)	(S ⁺⁶ O ₄) ²⁻
	+ ox (средней силы)	S ⁺⁴ O ₂
	+ ox (слабый)	S ⁰
– катионы металлов в низшей степени окисления		
Mn ²⁺	+ ox (H ⁺)	(Mn ⁺⁷ O ₄) ⁻
	+ ox (OH ⁻)	(Mn ⁺⁶ O ₄) ²⁻
Cr ³⁺	+ ox (H ⁺)	(Cr ⁺⁶ ₂ O ₇) ²⁻
	+ ox (OH ⁻)	(Cr ⁺⁶ O ₄) ²⁻

Продукт	Восстано- витель	Вещест- во	Окис- литель	Продукт
Вещества, обладающие двойственностью				
H ₂ S ⁰ ; S ²⁻	+ red	S ⁰	+ ox	SO ₄ ²⁻ ; SO ₂
PH ₃		P ⁰ →		PO ₄ ³⁻
2[Hal]		← [Hal] ₂		[Hal]O ⁻ , [Hal]O ₃ ⁻ , [Hal]O ₄ ⁻
NH ₄ ⁺ ; N ₂ O; NO		← NO ₂		NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺ ; N ₂ O ⁰		NO		NO ₂ ; NO ₃ ⁻
H ₂ S; S ⁰		SO ₂		SO ₄ ²⁻
H ₂ O; OH ⁻	← H ₂ O ₂	O ₂		

Вещества, обладающие двойственностью окислительно-восстановительных свойств, часто предпочитают проявлять какие-либо в большей степени. Это преимущество указывается жирной стрелкой.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (φ°) в водных растворах (при 298 К)

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
Азот			
		$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
$3\text{N}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{N}_3^-$	-3,400	$2\text{NO}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{NO}_2^-$	0,880
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HN}_3$	-3,100	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{N}_2 + 2\text{OH}^-$	0,940
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,040	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,940
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,160	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,740	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,000
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,460	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HNO}_2$	1,090
$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,150	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,116
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,140	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,120	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,297
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,010	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,360
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,110	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,450
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_3$	0,057	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,100	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,766
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4^+$	0,275		
$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,420	Алюминий	
$2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,530	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,331
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,780	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,301
$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,850	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,069
$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,864	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,663

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
Барий			
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2,905	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,590
Бериллий			
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1,847	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	0,160
$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,820	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,180
$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,215
Бор			
$\text{BF}_4^- + 3\text{e}^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,040	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,320
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,869	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,371
$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165	Водород	
Бром			
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,450	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	-2,251
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,500	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,540	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,414
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,610	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,760	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{Br}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{Br}^-$	1,050	Германий	
$\text{Br}_{2(\text{ж.})} + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,065	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,340	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,150
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,440	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,130
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,520	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ge}$	0,000
		Железо	
		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,500
		$\text{FeS} + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,950

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877	Иод	
$\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,210
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,560	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,250
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,450
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,490
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe(OH)}_2$	-0,057	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,051	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0,545
$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,047	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,560
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,990
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{FeO} + 2\text{H}^+$	-0,035	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,059	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,140
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,271	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	0,356	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,450
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,600
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,980	Кадмий	
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700	$\text{CdS} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175
Золото		$\text{Cd(CN)}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,090
$\text{Au(CN)}_2^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,610	$\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,810
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Au}^+$	1,401	$\text{Cd(NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1,691	$\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,005

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	0,063	$\text{CoCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,640
Калий		$\text{Co(NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,420
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,924	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
Кальций		$\text{Co(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,095
$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,030	$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	0,166
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Co(OH)}_3 + \text{e}^- = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	0,170
$\text{Ca} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CaH}_2$	0,776	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	0,330
$\text{CaO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,224	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,808
Кислород		Кремний	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,401	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,700
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,200
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228	$\text{SiO}_2(\text{кварц}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,857
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,240	$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{водн.}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,789
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	1,360	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
$\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$	1,511	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{SiH}_4$	0,102
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776	Литий	
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045
Кобальт		Магний	
$\beta\text{-CoS} + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-1,070	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,690
$\alpha\text{-CoS} + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,900	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Co(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
Марганец		$\text{CuI}_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,000
$\text{MnCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,480	$\text{CuBr} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,030
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,179	$\text{CuCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{CO}_3^{2-}$	0,053
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,727	$\text{CuCl} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,600	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,156
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228	$\text{CuCl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	0,190
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,443	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	0,203
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,509	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,520
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}$	0,538
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,570
Медь		$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,609
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,890	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	0,640
$\text{CuS} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,710	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,669
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,430	Молибден	
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,091
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,220	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,050
$\text{CuI} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,200
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,120	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,070	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,320	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,110
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,606	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0,116
Мышьяк		Олово	
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,680	$\text{SnS} + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,940
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,670	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,250
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{AsH}_3$	-0,600	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,250	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,108
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,234	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{As}$	0,300	$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
$\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,429	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,091
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Sn}$	0,007
$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,648	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
Натрий		Палладий	
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,070
Никель		$\text{PdI}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623
$\gamma\text{-NiS} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1,040	$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	0,896
$\alpha\text{-NiS} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,830	$\text{PdCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Pd} + 6\text{Cl}^-$	0,960
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0,987
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,490	$\text{PdBr}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,993
$\text{NiCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,450	$\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$	1,283
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288

Реакция восстановления	$\varphi^{\circ}, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^{\circ}, \text{В}$
Платина		$\text{HgCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,480
$\text{PtS} + 2e^- = \text{Pt} + \text{S}^{2-}$	-0,950	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615
$\text{PtS}_2 + 2e^- = \text{PtS} + \text{S}^{2-}$	-0,640	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,150	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,850
$\text{PtI}_6^{2-} + 2e^- = \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,393	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,580	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	0,926
$\text{PtBr}_6^{2-} + 2e^- = \text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,590	Рубидий	
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,720	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,730	Свинец	
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,980	$\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,930
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt}(\text{OH})_2$	1,045	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,188	$\text{PbCO}_3 + 2e^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506
Ртуть		$\text{PbI}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{HgS} + 2e^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,690	$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,370	$\text{PbF}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{F}^-$	-0,350
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,041	$\text{PbBr}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,280
$\text{HgI}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,040	$\text{PbCl}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
$\text{HgO}(\text{красная}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,140	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,200
$\text{HgBr}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	0,210	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,248
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,277

Реакция восстановления	$\varphi^{\circ}, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^{\circ}, \text{В}$
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,280	$\text{S} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^-$	-0,065
$\text{Pb}^{4+} + 4e^- = \text{Pb}$	0,784	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e^- = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,006
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	0,972	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ (\text{КОИЛ}) + 2e^- = \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,159
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,170
$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	1,694	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,170
Селен		$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,231
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,920	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,290
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,400	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,050	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150	$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,705
Сера		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930	Серебро	
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,760	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,690
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,660	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,290
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,580	$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$\text{S}_2^{2-} + 2e^- = 2\text{S}^{2-}$	-0,524	$\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,040
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,480	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,010
$2\text{S} + 2e^- = \text{S}_2^{2-}$	-0,476	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sb}$	0,241
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,344	$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,353
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,671
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,446	Теллур	
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,472	$\text{Te} + 2\text{e}^- = \text{Te}^{2-}$	-1,140
$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0,550	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,720
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0,600	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,570
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	1,173	Титан	
$2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,398	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,630
Скандий		$\text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-1,306
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}$	-2,077	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,190
Стронций		$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,860
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sr}$	-2,888	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,666
Сурьма		$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,502
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{SbH}_3$	-0,510	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,430	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,100
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,152	Углерод	
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,070

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,120
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$	-0,200	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,940
$\text{C}(\text{графит}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_4$	-0,132	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,890
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,510
$\text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,145	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{P}(\text{белый}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,502
$\text{HCOO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0,167	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,500
$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,190	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{P}(\text{красный}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,454
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,197	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{P}(\text{белый}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,411
$\text{HCOO}^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,199	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,390
$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,209	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{P}(\text{красный}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,227	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}$	0,232	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{PH}_3$	0,060
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3$	0,380
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	0,460	Фтор	
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{графит}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,100
$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,497	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,870
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,590	Хлор	
Фосфор		$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,360
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,050	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,400
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,570	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,560

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,630	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,913
$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,850	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,744
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,880	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,654
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,351	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,213
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,359	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e}^- = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,249
$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,390	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,366
$\text{ClO}_2 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,436	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,470	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,510	Цинк	
$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,549	$\text{ZnS} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,570	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,630	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,640	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Хром		$\text{ZnCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,060
$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,400	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,300	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,736
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,200	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (при 298 К)

Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В
Li/Li ⁺	-3,011	V/V ²⁺	-1,182	Ge/Ge ²⁺	0,000
Rb/Rb ⁺	-2,982	Mn/Mn ²⁺	-1,179	Sn/Sn ⁴⁺	+0,007
K/K ⁺	-2,925	Nb/Nb ³⁺	-1,099	Bi/Bi ³⁺	+0,215
Cs/Cs ⁺	-2,919	Cr/Cr ²⁺	-0,913	Sb/Sb ³⁺	+0,241
Ra/Ra ²⁺	-2,916	V/V ³⁺	-0,876	As/As ³⁺	+0,302
Ba/Ba ²⁺	-2,905	Zn/Zn ²⁺	-0,761	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Sr/Sr ²⁺	-2,888	Cr/Cr ³⁺	-0,744	Te/Te ²⁺	+0,400
Ca/Ca ²⁺	-2,866	Ga/Ga ³⁺	-0,531	Tc/Tc ²⁺	+0,402
Na/Na ⁺	-2,714	Ga/Ga ²⁺	-0,456	Co/Co ³⁺	+0,418
Ac/Ac ³⁺	-2,602	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Cu/Cu ⁺	+0,521
La/La ³⁺	-2,522	Cd/Cd ²⁺	-0,403	Rh/Rh ²⁺	+0,601
Y/Y ³⁺	-2,372	In/In ³⁺	-0,343	Tl/Tl ³⁺	+0,723
Mg/Mg ²⁺	-2,363	Tl/Tl ⁺	-0,336	Pb/Pb ⁴⁺	+0,784
Sc/Sc ³⁺	-2,077	Mn/Mn ³⁺	-0,283	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,788
Be/Be ²⁺	-1,847	Co/Co ²⁺	-0,277	Ag/Ag ⁺	+0,799
U/U ³⁺	-1,789	In/In ⁺	-0,251	Rh/Rh ³⁺	+0,802
Hf/Hf ⁴⁺	-1,701	Ni/Ni ²⁺	-0,250	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Al/Al ³⁺	-1,663	Mo/Mo ³⁺	-0,201	Pd/Pd ²⁺	+0,987
Tl/Tl ²⁺	-1,632	Sn/Sn ²⁺	-0,136	Ir/Ir ³⁺	+1,156
Zr/Zr ³⁺	-1,529	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Pt/Pt ²⁺	+1,188
U/U ⁴⁺	-1,501	Fe/Fe ³⁺	-0,037	Au/Au ³⁺	+1,498
Ti/Ti ³⁺	-1,212	½H ₂ /H ⁺	0,000	Au/Au ⁺	+1,691

Библиографический список

1. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповалов В.Н. Теоретические основы общей химии: учебник для студентов технических университетов и вузов / под ред. А. И. Горбунова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 720 с.
2. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. В 2 т. / пер. с англ. – М.: Мир. 1982. Т.2. – 620 с.
3. Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия / Изд. 2-е, испр. – СПб.: Химия, 1995. – 623 с.
4. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Задачи по неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 319 с.
5. Коровин Н. В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 558 с.
6. Луканина Т.Л., Овчинникова Т.Т., Сигаев В.Я. Общая химия: учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2005. Часть I-92 с.
7. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.

Оглавление

Общие методические указания.....	3
1. Энергетика химических процессов.....	4
1.1. Внутренняя энергия, теплота и работа.....	—
1.2. Энтальпия системы и ее изменение.....	5
1.2.1. Тепловой эффект химических реакций.....	6
1.2.2. Термохимические уравнения.....	7
1.2.3. Энтальпия (теплота) образования.....	8
1.2.4. Закон Гесса.....	9
Задания 1.....	12
2. Направление химических процессов.....	16
2.1. Энтропия и ее изменение при химической реакции.....	—
2.2. Энергия Гиббса и направленность химических реакций.....	18
Задания 2.....	22
3. Химическое равновесие.....	24
3.1. Энергия Гиббса и концентрация.....	—
3.2. Принцип Ле Шателье.....	30
Задания 3.....	32
4. Химическая кинетика.....	35
4.1. Скорость химических реакций.....	—
4.2. Элементарные химические реакции. Закон действующих масс.....	36
4.3. Зависимость скорости реакции от температуры.....	39
Задания 4.....	44
5. Окислительно-восстановительные превращения.....	51
5.1. Понятие о степени окисления.....	—
5.2. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	52
5.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных процессов методом полуреакций.....	—
Задания 5.....	56
6. Электрохимические процессы.....	62
6.1. Общие закономерности электрохимических процессов.....	—
6.2. Гальванический элемент.....	63
6.2.1. Двойной электрический слой и электродный потенциал.....	64
6.2.2. Элемент Даниэля-Якоби.....	65
6.3. Стандартный водородный электрод.....	66
6.4. Расчет потенциала гальванического элемента.....	68
6.5. Типы гальванических элементов.....	69
6.6. Понятие об электрохимическом потенциале. Определение направления протекания химических реакций.....	70
6.7. Электролиз.....	73
6.7.1. Электролиз расплавов.....	74
6.7.2. Электролиз водных растворов.....	—
Задания 6.....	77

7. Электрохимические процессы в технике.....	92
7.1. Коррозия металлов.....	—
7.2. Некоторые методы защиты металлов от коррозии.....	95
7.3. Методы электрохимической обработки металлов.....	97
7.4. Химические источники тока.....	98
Варианты контрольных заданий.....	100
Приложения.....	102
Приложение 1. Термодинамические характеристики веществ.....	—
Приложение 2. Схемы окислительно-восстановительных превращений.....	114
Приложение 3. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (φ°) в водных растворах (при 298 К).....	116
Приложение 4. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (при 298 К).....	127
Библиографический список	—

Редактор и корректор Н. П. Новикова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2006 г., поз. 144

Подп. к печати 14.11.06. Формат 60x84/16.

Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 8,0. Усл. печ. л. 7,44.

Тираж 300 экз. Изд. № 144. Цена "С". Заказ 4296.

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.