

**Т. Л. Луканина
Л. П. Ардашева**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**Т. Л. Луканина
Л. П. Ардашева**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

4-ое издание, дополненное и исправленное

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2024

УДК 661.185.5

ББК 24.7

О 28

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена

Т. Б. Бойцова;

кандидат химических наук, доцент кафедры материаловедения и машиностроения
Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий и дизайна

А. Н. Евдокимов

Луканина, Т. Л.

О 28 Общая и неорганическая химия. Основные закономерности химических процессов. Окислительно-восстановительные превращения. Основы электрохимии: учебное пособие. — 4-ое изд., доп. и испр. / Т. Л. Луканина, Л. П. Ардашева. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2024. — 117 с.
ISBN 978-5-91646-396-5

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов очного факультета, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 13.03.01, 13.03.02, 15.03.02, 15.03.04 нехимических специальностей, а также всем студентам, изучающим общую и неорганическую или аналитическую химию.

В учебном пособии представлена связь теоретических основ и законов химии с процессами химической технологии древесины. Пособие включает в себя перечень терминов из разных областей знаний, связанных с курсом общей химии и химической технологии с пояснениями, а также алфавитный указатель некоторых необходимых понятий и определений. Каждый раздел сопровождается индивидуальными заданиями, для выполнения которых в Приложениях имеется перечень необходимых таблиц.

УДК 661.185.5

ББК 24.7

ISBN 978-5-91646-396-5

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2024

© Луканина Т. Л., Ардашева Л. П., 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	6
1.1. Химическая термодинамика	6
1.1.1. Термины и понятия	7
1.1.2. Внутренняя энергия, теплота и работа	8
1.1.3. Энтальпия системы и ее изменение	9
Задания к разделам 1.1.1-1.1.3	14
1.1.4. Энтропия и ее изменение при химической реакции	17
1.1.5. Энергия Гиббса и направленность химических реакций	21
Задания к разделам 1.1.4 -1.1.5	24
1.2. Химическая кинетика	26
1.2.1. Скорость химических реакций	26
1.2.2. Закон действующих масс	27
1.2.3. Энергия активации	29
1.2.4. Уравнение Аррениуса	30
1.2.5. Расчет значения энергии активации	35
Задания к разделу 1.2	36
1.3. Химическое равновесие	41
1.3.1. Типы химических реакций	41
1.3.2. Константа равновесия химической реакции	42
1.3.3. Примеры решения задач и расчеты констант равновесия	44
Задания к разделу 1.3	46
2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	48
2.1. Понятие о степени окисления	48
2.2. Типы окислительно-восстановительных реакций	49
2.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных процессов методом полуреакций	49
Задания к разделу 2.3	52
2.3.1. Определение степени окисления центрального атома	52
2.3.2. Составление окислительно-восстановительных уравнений	54
2.3.2.1. Окислители – простые вещества	54
2.3.2.2. Окислители – оксиды, ионы и гидроксиды металлов	54
2.3.2.3. Окислители – кислоты, анионы кислородсодержащих кислот	55
2.3.3. Типы окислительно-восстановительных реакций	56
2.3.4. Восстановители	57
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ	58
3.1. Общие закономерности электрохимических процессов	58
3.2. Гальванический элемент	59
3.2.1. Двойной электрический слой и электродный потенциал	60
3.2.2. Элемент Даниэля-Якоби	61
3.3. Стандартный водородный электрод	62
3.4. Расчет потенциала гальванического элемента	63
Задания к разделам 3.1-3.4	65

3.5. Типы гальванических элементов	67
3.6. Понятие об электрохимическом потенциале. Определение направления протекания химических реакций	68
Задания к разделам 3.5-3.6.....	71
3.7. Электролиз.	77
3.7.1. Электролиз расплавов.....	78
3.7.2. Электролиз водных растворов.....	78
Задания к разделу 3.7	80
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ.....	82
4.1. Коррозия металлов	82
4.1.1. Химическая коррозия.....	82
4.1.2. Электрохимическая коррозия в среде проводящих жидкостей	83
4.1.3. Электрохимическая коррозия в среде влажного газа	83
4.2. Некоторые методы защиты металлов от коррозии	84
4.3. Методы электрохимической обработки металлов	86
4.4. Химические источники тока.....	88
Задания к разделу 4	89
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	92
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	94
ПРИЛОЖЕНИЯ	96
Приложение 1. Термохимические характеристики веществ.....	96
Приложение 2. Схемы окислительно-восстановительных превращений.....	108
Приложение 3. Значения стандартных потенциалов (φ^0 , В) реакций восстановления	110
Приложение 4. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (298 К)	116

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химия неорганических соединений развивается особенно интенсивно в направлении производства наноматериалов и надмолекулярных (supramolecular) структур, обладающих различными многофункциональными свойствами. Эти свойства позволяют использовать их в качестве **МУЛЬТИФЕРРОИКОВ¹**, **СПИНТРОНИКОВ²**, **МАГНИТОСТРИКТОРОВ³**, **ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ⁴**, **ХЕМОЭЛЕКТРИКОВ⁵** в электронике, фотонике, сенсорике и т. п.

Таким образом, развитие современных химических технологий немыслимо без знания основных закономерностей в строении простых и сложных веществ, а также основ их синтеза.

Компетентностный подход к образованию в высшей школе обуславливает необходимость формирования мотиваций студента к освоению нужных знаний и умений через конкретный изучаемый предмет. Это позволит молодому специалисту работать в среде нового, уже чисто технологического уклада, где развивается биотехнология, нанотехнология, робототехника и другие направления, требующие новых материалов с заранее заданными свойствами.

Учебное пособие посвящено трем основным разделам общей и неорганической химии: основным закономерностям химических процессов, окислительно-восстановительным превращениям и основам электрохимии. Все разделы являются продолжением названного курса, изучаемого студентами в первом семестре.

Пособие предназначено для студентов химических направлений: 180301, 180302, 200301, 290303, имеющих отношение к целлюлозно-бумажному производству и техносферной безопасности и экологии.

Пособие соответствует профилям подготовки студентов химических специальностей Высшей школы технологии и энергетики, поскольку будущие бакалавры и магистры в области целлюлозно-бумажного производства, химической переработки древесины и экологии непосредственно связаны с химической технологией и утилизацией промышленных отходов.

¹ Мультиферроики – материалы, проявляющие такие свойства, как ферромагнетизм (способность после намагничивания сохранять магнитные свойства на протяжении некоторого времени). «Мир науки и техники», 2012, Апрель. <http://mirnt.ru/statji/multiferroiki-chast-2>.

² Область науки и техники, изучающая эффекты взаимодействия собственных магнитных моментов электронов (спинов) с электромагнитными полями. На их основе разрабатываются т. н. спинэлектронные приборы и устройства.

³ *Магнитостриктор* – это сердечник, набранный из тонких пластин ферромагнитного материала. Предназначен для преобразования электрических колебаний ультразвуковой частоты в упругие механические колебания. Эффект магнитострикции, который заключается в способности ферромагнитных материалов изменять свои линейные размеры при изменении напряженности магнитного поля [1].

⁴ Материалы, способные преобразовывать электрическую энергию в изменение температуры или наоборот (например, твердые растворы на основе халькогенидов 3-d металлов).

⁵ Материалы, способные преобразовывать химическую энергию в электрический ток (например, литий-ионные аккумуляторы).

Настоящее пособие полезно также для студентов нехимических профилей подготовки: 130301, 140104, 150302. Пособие содержит основы теорий их будущих специальных предметов: теплотехники, термодинамики, водоподготовки, материаловедения, коррозии металлов и т. п.

Понятие об основных закономерностях позволит студентам получить общее представление об энергетических эффектах, сопровождающих химические процессы, и критериях, позволяющих оценить возможность их протекания [2]. Учение о скоростях и равновесии химических реакций позволит понять, как можно управлять процессами, изменять направление их течения, ускорять или замедлять те или иные нежелательные явления [2 – 5].

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. понятия о гальваническом элементе и химических источниках тока, об электролизе и гальваностегии, об электрохимической выплавки металлов и др.

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, взятых из различных источников [4, 5 и др.].

В состав индивидуального задания входят задачи по разделам и темам. Для их решения требуется знание теории по данной теме, а также использование необходимых справочных данных, которые приведены в приложениях и соответствующей литературе. Список необходимой литературы прилагается. Даются сноски на первоисточники при использовании некоторых понятий и определений. В конце пособия имеется алфавитный указатель применяемых терминов.

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

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Химическая термодинамика

Данный раздел служит основным разделом общей химии, знакомящей студентов с понятиями теплового эффекта химических реакций. Важной задачей технолога является также умение определять направление протекания химических процессов и принципиальная возможность их прохождения.

Химическая термодинамика – основа физической химии, теплотехники, термодинамики и ряда других предметов. Как и любая наука, химическая термодинамика обладает своими терминами и понятиями, знание которых позволит правильно понимать и интерпретировать те или иные явления и законы [3, 6, 7].

1.1.1. Термины и понятия

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ – это реакция системы микрочастиц (главным образом протонов в ядре и электронов в околоядерном пространстве) на нарушение равновесия между ними, то есть реакция, направленная на установление нового, энергетически более выгодного состояния [8]. При этом образование новых частиц произойдет только тогда, когда энергия частиц в новом состоянии окажется меньше энергии частиц в предшествующем состоянии (при данных условиях). Таким образом, результатом прохождения любой химической реакции является энергетический эффект. Энергетический эффект может выражаться в виде: теплового эффекта (поглощаемого или выделяемого тепла), различного рода излучений (квантов света – $h\nu$, при этом, в зависимости от частоты излучения, оно может оказаться видимым светом, ИК или УФ излучениями), электрической энергии и т. д.

Изучением энергетических особенностей химических реакций занимается наука, называемая **ТЕРМОХИМИЯ**, но для понимания термохимических процессов и оценки направления их развития необходимы элементарные представления из химической термодинамики.

Взаимные превращения различных видов энергии в ходе химических реакций изучает наука, называемая **ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКОЙ** (ХТД). Она устанавливает возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания химических процессов.

Умение рассчитывать энергетические эффекты химических реакций позволяет заранее предсказать возможности их прохождения при заданных технологических параметрах. Этот факт играет существенную роль при разработке различных технологий, в частности, **СПОСОБОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**⁶.

Объектом изучения в термодинамике является **СИСТЕМА**. Под химической системой подразумевают совокупность находящихся во взаимодействии веществ, мысленно (или фактически) обособленных от окружающей среды. Таким образом, система – область пространства, в которой происходят химические превращения веществ. Различают **ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ** системы. С понятием системы связано понятие **ФАЗА** – часть системы, одинаковая по своим физическим и химическим свойствам во всех направлениях и отделенная от других частей границей (поверхностью) раздела. Гомогенные системы состоят из одной фазы, гетерогенные из двух или нескольких фаз.

В случае гомогенного состояния – нет границы раздела между компонентами системы: жидкость – жидкость, газ – газ, твердое – твердое. В случае гетерогенного состояния – имеется граница раздела: жидкость – газ (газированные напитки), твердое – жидкость (речной песок в воде), твердое – газ (активированный уголь).

Системы характеризуются рядом параметров и функций.

⁶ Различные технологии удаления лигнина из древесины с целью получения технической целлюлозы.

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ – измеряемые физические величины, характеризующие состояние системы (T – температура, P – давление, V – объем, c – концентрация, ρ – плотность и т. п.). При изменении параметров меняется и состояние системы. 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.

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ – относительные характеристики состояния системы, которые нельзя непосредственно измерить (но можно рассчитать их изменение) и которые не зависят от способа превращения веществ (ΔU – внутренняя энергия, кДж; ΔH – энтальпия, кДж; ΔS – энтропия, Дж/К; ΔG – энергия Гиббса, кДж; ΔF – энергия Гельмгольца, кДж). Иногда эти величины рассчитывают относительно 1 моль вещества, соответственно, в кДж/моль.

ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА – измеряемые (например, с помощью калориметра) величины, зависящие от способа проведения процесса и характеризующие *формы передачи энергии* от одного тела к другому (Q – теплота, за счет температуры, кДж и A – работа, за счет перемещения, кДж).

1.1.2. Внутренняя энергия, теплота и работа

При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы (U). **ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ** – это полная энергия системы, состоящая из кинетической (E_K) и потенциальной (E_P) энергии атомов, молекул, атомных ядер и электронов, обусловленная силами их притяжения и отталкивания, энергия химической связи ($E_{ХС}$) и энергия взаимодействия нуклонов в ядре ($E_Я$). ΔU не зависит от кинетической потенциальной энергии самого вещества.

$$U = E_K + E_P + E_{ХС} + E_Я + E_{ОТТ}, \text{ кДж/моль}$$

Внутренняя энергия представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты, она зависит от агрегатного состояния системы. Изменение внутренней энергии может происходить в результате обмена энергией системы с внешней средой посредством теплоты Q или работы A .

Q – **ТЕПЛОТА** – это мера передачи энергии от одного тела к другому посредством разности температур, то есть за счет изменения кинетической энергии. A – **РАБОТА** ($\Delta V \cdot P$) – это мера передачи энергии за счет перемещения масс.

Уравнение, связывающее ΔU с теплотой и работой, выражает **I-ЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ: изменение внутренней энергии определяется количеством сообщенной телу теплоты за вычетом работы, совершенной против сил внешнего давления**, $\Delta U = Q - A$.

Работу A можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V$ ($P = \text{const}$) и другие виды работ $A^{\text{внеш}}$ (электрические, магнитные и т. п.), однако в химических процессах другими видами можно пренебречь.

Если P – внешнее давление; ΔV – изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$),

где V_1 , V_2 – объемы исходных веществ и продуктов реакции, соответственно, то I закон термодинамики можно проиллюстрировать уравнением: $\Delta U = Q - P\Delta V$.

Если системе, находящейся в сосуде под поршнем (рис. 1), сообщить извне некоторое количество теплоты, то давление внутри будет повышаться, поскольку система закрытая, и, расширяясь, она начнет перемещать поршень до выравнивания давления с давлением внешней среды. При этом совершается работа, направленная против сил внешнего давления.

В международной системе «СИ» теплота и работа измеряются в килоджоулях (кДж). В литературе встречаются выражения этих величин в калориях (1 кал. = 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.

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

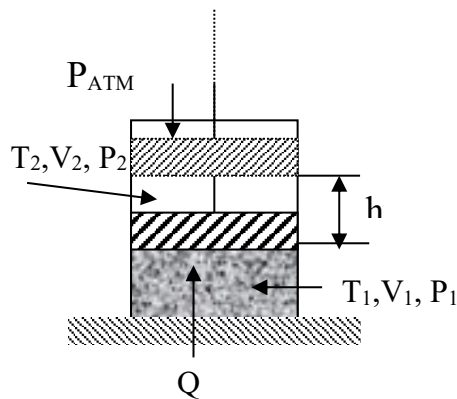


Рис. 1. Работа поршня

1.1.3. Энтальпия системы и ее изменение

ЭНТАЛЬПИЯ – функция состояния, не зависящая от способа проведения процесса, но определяемая лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ, характеризует теплосодержание расширенной системы.

Химические реакции чаще всего проводят при постоянном объеме (на производстве) или при постоянном (атмосферном) давлении (в открытой колбе).

1. Пусть $V = \text{const}$, $A = P \cdot \Delta V$, тогда $\Delta V = 0$, а следовательно, применив I закон термодинамики, можно записать: $\Delta U_V = Q_V$ – *при постоянном объеме тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии системы.*

2. Если $P = \text{const}$, то $\Delta U_P = Q_P - P\Delta V$, можно представить, как изменение величин в виде разности:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = Q_P - P \cdot V_2 + P \cdot V_1 \text{ или} \\ Q_P &= (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1), \text{ если принять,} \\ &(U_2 + P \cdot V_2) = H_2, \text{ а } (U_1 + P \cdot V_1) = H_1, \end{aligned}$$

где H_1 и H_2 – энтальпии начального и конечного состояний веществ, соответственно, получим, что $Q_P = \Delta H$. То есть *тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии.* Энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/моль.

Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате протекания химического процесса при постоянном давлении или объеме, при равенстве температур исходных веществ и продуктов и при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Если в ходе химической реакции тепло выделяется, тепловой эффект положителен, а изменение энтальпии отрицательно.

$Q > 0$, $\Delta H < 0$ – процесс экзотермический.

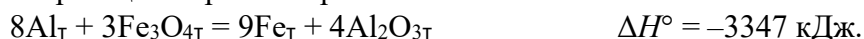
Если в ходе химической реакции тепло поглощается, тепловой эффект отрицательный, а изменение энтальпии положительно.

$Q < 0$, $\Delta H > 0$ – процесс эндотермический.

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 молю любого i -го участника реакции (измеряется в кДж/моль).

ПРИМЕР 1.

Тепловой эффект реакции горения термитной смеси



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



В данном случае тепловой эффект относят к 1 молю Al_2O_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.

Тепловые эффекты химических реакций тесно связаны с понятием **СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**.

Стандартным называется устойчивое агрегатное состояние вещества или его аллотропная модификация, при нормальных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$).

ПРИМЕР 2.

Стандартное состояние

H_2O (ж)

C (граф)

Br_2 (ж)

Нестандартное состояние

H_2O (г), H_2O (т)

C (алм)

Br_2 (г)

Стандартное состояние вещества характеризуется **ЭНТАЛЬПИЕЙ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ $\Delta H^\circ_{\text{р298}}$** . Для любого простого вещества в стандартном состоянии $\Delta H^\circ_{\text{р298}} = 0$. За нуль принимается также стандартная энтальпия образования катиона водорода H^+ в водном растворе.

Для сложного вещества, находящегося в стандартном состоянии, значения ΔH°_{f298} приведены в соответствующих справочниках термодинамических величин, а также в *Приложении 1*. Чем больше стандартная энтальпия образования, тем менее устойчиво вещество при стандартных условиях. Чем более отрицательное значение имеет ΔH°_{f298} , тем более оно устойчиво.

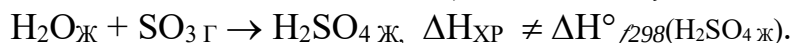
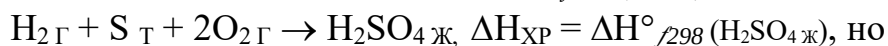
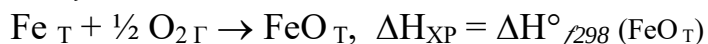
ПРИМЕР 3.

Состояние углерода в виде графита более устойчиво, чем в виде алмаза при стандартных условиях, $\Delta H^\circ_{f298} (C_{гр}) = 0$, а $\Delta H^\circ_{f298} (C_{алм}) = 2$ кДж/моль. Следовательно, алмаз будет стремиться превратиться в графит при стандартных условиях.

Большинство оксидов металлов характеризуются отрицательным значением энтальпий образования, именно поэтому они легко окисляются на воздухе.

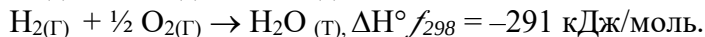
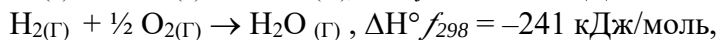
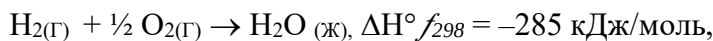
Тепловые эффекты могут характеризовать различные виды химических реакций.

1. ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРОСТЫХ в стандартном состоянии - характеризуется **СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ** - ΔH°_{f298} .



2. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА также связан с понятием стандартного состояния вещества, поэтому любое изменение агрегатного состояния веществ сопровождается тепловым эффектом, поскольку на образование каждого из агрегатных состояний данного вещества затрачивается разное количество энергии.

ПРИМЕР 4.

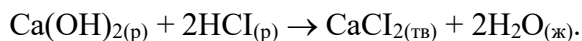


3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ рассчитываются по разности между суммами энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения.

$$\Delta H_{ХР} = \sum \Delta H^\circ_{f298} \cdot n_i - \sum \Delta H^\circ_{f298} \cdot m_i.$$

$$\sum \text{продуктов реакции} \quad \sum \text{исходных веществ}$$

ПРИМЕР 5.

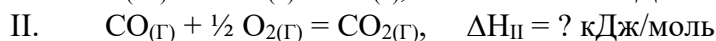
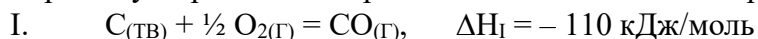


$$\Delta H_{ХР} = [\Delta H^\circ_{f298} CaCl_{2(т)} + 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298} H_2O_{(ж)}] + [\Delta H^\circ_{f298} HCl_{(p)} + \Delta H^\circ_{f298} Ca(OH)_{2(p)}].$$

Тепловые эффекты сложной химической реакции складываются из тепловых эффектов ее отдельных стадий, они не зависят от хода процесса, но определяются начальным и конечным агрегатными состояниями реагирующих веществ и продуктов реакции. Данное определение выражает закон Г. И. Гесса, экспериментально установившим этот закон в 1840 г. и иллюстрирующимся следующим образом.

ПРИМЕР 6.

Горение углерода в кислороде – сложная химическая реакция, состоящая из двух стадий.



Определить неизвестный тепловой эффект промежуточной стадии можно, пользуясь законом Гесса:

$$\Delta H_I + \Delta H_{II} = \Delta H_{ХР}, \text{ откуда}$$

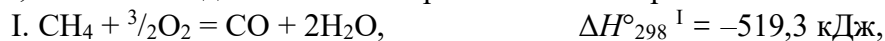
$$\Delta H_{II} = \Delta H_{ХР} - \Delta H_I = -393 + 110 = -283 \text{ кДж/моль.}$$

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.

ПРИМЕР 7.

Реакция сгорания метана $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H^\circ_{298} = -802,3 \text{ кДж}$ осуществляется более чем в 80 стадий, наиболее медленной из которых является образование CO:



$$\Delta H^\circ_{f298} = \Delta H^\circ_{f298}^I + \Delta H^\circ_{f298}^{II} = (-519,3) + (-283,0) = -802,3 \text{ кДж}.$$

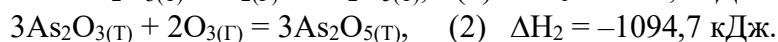
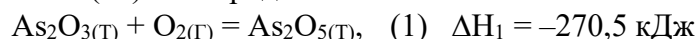
Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков, поэтому, если при проведении процесса система вернулась в исходное состояние, суммарное изменение энтальпии системы равно нулю ($\Delta H^\circ_{f298} - \Delta H^\circ_{f298}^I - \Delta H^\circ_{f298}^{II} = 0$) [9].

Процессы, в которых система после последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называются **КРУГОВЫМИ ПРОЦЕССАМИ** или **ЦИКЛАМИ**.

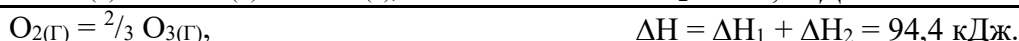
Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах. В соответствии с законом Гесса, с термохимическими уравнениями можно проводить такие же операции, что и с алгебраическими уравнениями: сложение, вычитание и пр.

ПРИМЕР 8.

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

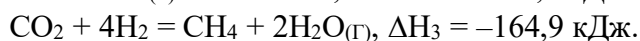
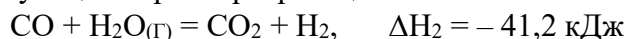


Решение. Для получения необходимого уравнения «перевернём» уравнение (2), затем разделим его на 3 и сложим с уравнением (1):



ПРИМЕР 9.

Используя метод циклов, рассчитать изменение энтальпии ΔH_1 реакции взаимодействия метана с водяным паром $CH_4 + H_2O_{(Г)} = CO + 3H_2$, ΔH_1 , если известны соответствующие параметры реакций:

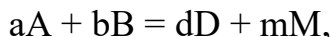


Решение. В результате этих трех реакций система вернулась в исходное состояние, поэтому

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

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

В общем виде **ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ЛЮБОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ:**

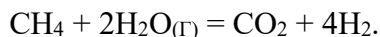


рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H^\circ_{298} = (d\Delta H^\circ_{f,298 D} + m\Delta H^\circ_{f,298 M}) - (b\Delta H^\circ_{f,298 B} + a\Delta H^\circ_{f,298 A}).$$

ПРИМЕР 10.

Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции получения водорода **ПАРОКИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИЕЙ**⁷



Решение. По следствию из закона Гесса составляем уравнение:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f,298 CO_2} + 4\Delta H^\circ_{f,298 H_2} - \Delta H^\circ_{f,298 CH_4} - 2\Delta H^\circ_{f,298 H_2O}.$$

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, так как $\Delta H^\circ_{298} > 0$.

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 можно определить по видоизмененному уравнению

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

ПРИМЕР 11.

Рассчитать стандартную энтальпию образования пропана C_3H_8 , если стандартная энтальпия реакции его сгорания $C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O(г)$ равна $\Delta H^\circ_{298} = -2043,86$ кДж/моль.

Решение. В соответствии с уравнением расчета теплового эффекта химической реакции.

$$\Delta H^\circ_{f,298 C_3H_8} = 3\Delta H^\circ_{f,298 CO_2} + 4\Delta H^\circ_{f,298 H_2O} - 5\Delta H^\circ_{f,298 O_2} - \Delta H^\circ_{298}.$$

Подставив значение ΔH°_{298} и данные *Приложения 1*, получим:

$$\Delta H^\circ_{f,298 C_3H_8} = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-241,7) - 5 \cdot 0 - (-2043,86) = -103,44 \text{ кДж/моль}.$$

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 12.

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

Решение. Реакция гашения извести водой $CaO(т) + H_2O(ж) = Ca(OH)_2(т)$.

Расчет теплового эффекта химической реакции:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f,298 Ca(OH)_2} - \Delta H^\circ_{f,298 CaO} - \Delta H^\circ_{f,298 H_2O} = -985,1 + 635,1 + 285,8 = -64,2 \text{ кДж}.$$

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

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ ($\Delta H_{сг}$) топлива определяется по тепловому эффекту химической реакции, исходя из того, что $\Delta H_{сг} = \Delta H_{хр}/n$, где n – количество моль-горючего вещества. Иными словами, **теплота сгорания – это тепловой эффект реакции горения, отнесенный к 1 моль горючего вещества, кДж/моль.**

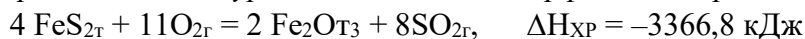
⁷ Процесс получения чистого водорода из метана.

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ (Q) – это теплота сгорания 1 кг твердого топлива или 1 м³ жидкого или газообразного топлива.

ПРИМЕР 13.

Рассчитать теплоту сгорания и теплотворную способность железного колчедана.

1) Запишем термохимическое уравнение, тепловой эффект которого заранее известен:



2) Расчет теплоты сгорания: $\Delta H_{\text{СГ}} = \Delta H_{\text{ХР}}/n = -3366,8/4 = -841,7 \text{ кДж/моль}$

3) Расчет теплотворной способности:

841,7 кДж -----соответствует----- 1 моль FeS₂, то есть 120 г = 0,12 кг

Q ----- 1 кг

$$Q = 841,7/0,12 = 7014 \text{ кДж/кг.}$$

Задания к разделам 1.1.1 – 1.1.3

Пользуясь таблицами термодинамических величин (Приложение 1), рассчитайте тепловой эффект реакций, предварительно подобрав коэффициенты, и установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими.

1.	$\text{HF}_{\Gamma} + \text{N}_{2\Gamma} = \text{NF}_{3\Gamma} + \text{H}_{2\Gamma}$	13.	$\text{CS}_{2\text{Ж}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma} + \text{SO}_{2\Gamma}$
2.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3\text{К}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{К}} + \text{SO}_{3\Gamma}$	14.	$\text{FeO}_{\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{Fe}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\Gamma}$
3.	$\text{SO}_{2\Gamma} + \text{H}_2\text{S}_{\Gamma} = \text{S}_{\text{К}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$	15.	$\text{CaO}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{К}} = \text{CaCO}_{3\text{К}}$
4.	$\text{P}_{\text{К}} + \text{CaO}_{\text{К}} = \text{P}_2\text{O}_{5\text{К}} + \text{Ca}_{\text{К}}$	16.	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{FeO}_{\text{К}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$
5.	$\text{NiO}_{\text{К}} + \text{Al}_{\text{К}} = \text{Ni}_{\text{К}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{К}}$	17.	$\text{N}_2\text{H}_{4\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{N}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$
6.	$\text{CuO}_{\text{К}} + \text{C}_{\text{К}} = \text{Cu}_{\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma}$	18.	$\text{AgNO}_{3\text{К}} = \text{Ag}_{\text{К}} + \text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$
7.	$\text{CaCO}_{3\text{К}} = \text{CaO}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\Gamma}$	19.	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{К}} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$
8.	$\text{C}_{\text{К}} + \text{BaO}_{\text{К}} = \text{CO}_{2\text{К}} + \text{Ba}_{\text{К}}$	20.	$\text{PbS}_{\text{К}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{PbO}_{\text{К}} + \text{SO}_{2\Gamma}$
9.	$\text{CuO}_{\text{К}} + \text{C}_{\text{К}} = \text{Cu}_{\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma}$	21.	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{FeO}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\Gamma}$
10.	$\text{ZnS}_{\text{К}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{ZnO}_{\text{К}} + \text{SO}_{2\Gamma}$	22.	$\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} + \text{Fe}_{\text{К}} = \text{H}_{2\Gamma} + \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}}$
11.	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}} + \text{CO}_{2\Gamma}$	23.	$\text{CuCl}_{2\text{К}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = \text{CuO}_{\text{К}} + \text{HCl}_{\Gamma}$
12.	$\text{SCl}_{6\text{К}} + \text{Na}_{\text{К}} = \text{S}_{\text{К}} + \text{NaCl}_{\text{К}}$	24.	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}} + \text{C}_{\text{К}} = \text{FeO}_{\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma}$

По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию образования продукта реакции, предварительно выписав из таблиц (Приложение 1) стандартные энтальпии образования исходных веществ:

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

По термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими и рассчитайте стандартную энтальпию образования исходного вещества, предварительно выписав из таблиц (Приложение 1) стандартные энтальпии образования продуктов реакции:

37.	$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2\Gamma} = 2\text{MgO}_{\Gamma} + 4\text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$	+510 кДж
38.	$4\text{Na}_2\text{SO}_{3\Gamma} = 3\text{Na}_2\text{SO}_{4\Gamma} + \text{Na}_2\text{S}_{\Gamma}$	-176 кДж
39.	$2\text{Na}_2\text{HPO}_{4\Gamma} = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_{7\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+58 кДж
40.	$2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_{4\Gamma} = \text{Cr}_2\text{O}_{3\Gamma} + \text{N}_{2\Gamma} + 5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + 2\text{NH}_{3\Gamma}$	-89 кДж
41.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = 2\text{NaOH}_{\Gamma} + \text{CO}_{2\Gamma} + 9\text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$	+ 662 кДж
42.	$4\text{KClO}_{4\Gamma} = 2\text{KClO}_{3\Gamma} + 2\text{KCl}_{\Gamma} + 5\text{O}_{2\Gamma}$	+ 60 кДж

По заданным термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию образования указанных справа сложных веществ. Путем суммирования стадий реакции получить нужный продукт из простых веществ, сложные при этом должны сократиться (см. примеры 7-12 данного раздела).

43.	I II	$4\text{As}_{\Gamma} + 3\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{As}_2\text{O}_{3\Gamma}$ $\text{As}_2\text{O}_{5\Gamma} = \text{As}_2\text{O}_{3\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$	-1328 кДж +261 кДж	As_2O_5
44.	I II	$2\text{C}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{CO}_{\Gamma}$ $\text{COF}_{2\Gamma} = \text{CO}_{\Gamma} + \text{F}_{2\Gamma}$	-220 кДж +525 кДж	COF_2
45.	I II	$2\text{Cr}_{\Gamma} + 3\text{F}_{2\Gamma} = 2\text{CrF}_{3\Gamma}$ $3\text{CrF}_{2\Gamma} = 2\text{CrF}_{3\Gamma} + \text{Cr}_{\Gamma}$	-2224 кДж +38 кДж	CrF_2
46.	I II	$2\text{P}_{\Gamma} + 3\text{Cl}_{2\Gamma} = 2\text{PCl}_{3\Gamma}$ $\text{PCl}_{5\Gamma} = \text{PCl}_{3\Gamma} + \text{Cl}_{2\Gamma}$	-574 кДж +88 кДж	PCl_5
47.	I II	$2\text{Pb}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{PbO}_{\Gamma}$ $2\text{PbO}_{2\Gamma} = 2\text{PbO}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$	+116 кДж -438 кДж	PbO_2
48.	I II	$\text{Zr}_{\Gamma} + \text{ZrCl}_{4\Gamma} = 2\text{ZrCl}_{2\Gamma}$ $1/2\text{Zr}_{\Gamma} + \text{Cl}_{2\Gamma} = 1/2\text{ZrCl}_{4\Gamma}$	+215 кДж -434 кДж	ZrCl_2
49.	I II	$2\text{As}_{\Gamma} + 3\text{F}_{2\Gamma} = 2\text{AsF}_{3\Gamma}$ $\text{AsF}_{5\Gamma} = \text{AsF}_{3\Gamma} + \text{F}_{2\Gamma}$	-1842 кДж +317 кДж	AsF_5
50.	I II	$\text{ClF}_{5\Gamma} = \text{ClF}_{3\Gamma} + \text{F}_{2\Gamma}$ $\text{Cl}_{2\Gamma} + 5\text{F}_{2\Gamma} = 2\text{ClF}_{5\Gamma}$	+76 кДж -478 кДж	ClF_3
51.	I II	$3\text{CeO}_{2\Gamma} + \text{Ce}_{\Gamma} = 2\text{Ce}_2\text{O}_{3\Gamma}$ $\text{Ce}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CeO}_{2\Gamma}$	-332 кДж -1090 кДж	Ce_2O_3
52.	I II	$\text{CuCl}_{\Gamma} = 1/2\text{CuCl}_{2\Gamma} + 1/2\text{Cu}_{\Gamma}$ $\text{Cu}_{\Gamma} + \text{Cl}_{2\Gamma} = \text{CuCl}_{2\Gamma}$	-216 кДж +28 кДж	CuCl
53.	I II	$\text{Hg}_2\text{Br}_{2\Gamma} = \text{HgBr}_{2\Gamma} + \text{Hg}_{\text{ж}}$ $\text{HgBr}_{2\Gamma} = \text{Hg}_{\text{ж}} + \text{Br}_{2\text{ж}}$	+38 кДж +169 кДж	Hg_2Br_2
54.	I II	$\text{Ir}_{\Gamma} + 2\text{S}_{\Gamma} = \text{IrS}_{2\Gamma}$ $2\text{IrS}_{2\Gamma} = \text{Ir}_2\text{S}_{3\Gamma} + \text{S}_{\Gamma}$	-144 кДж +43 кДж	Ir_2S_3
55.	I II III	$\text{C}_{\text{к}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma}$ $\text{CH}_{4\Gamma} + 2\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + \text{CO}_{2\Gamma}$ $\text{H}_{2\Gamma} + 1/2\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-393,5 кДж -890,3 кДж -285,8 кДж	CH_4
56.	I II III	$\text{Ca}_{\text{к}} + 1/2\text{O}_{2\Gamma} = \text{CaO}_{\text{к}}$ $\text{H}_{2\Gamma} + 1/2\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ $\text{CaO}_{\text{к}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{к}}$	-635,6 кДж -286 кДж -65,0 кДж	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
57.	I II III	$\text{C}_{\text{к}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma}$ $\text{H}_{2\Gamma} + 1/2\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$ $\text{C}_2\text{H}_{4\Gamma} + 3\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$	-393,5 кДж -242 кДж -1323 кДж	C_2H_4
58.	I	$\text{C}_{\text{к}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma}$	-393,5 кДж	MgCO_3

	II	$2\text{Mg}_{\text{K}} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{MgO}_{\text{K}}$	-1202 кДж	
	III	$\text{MgO}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma} = \text{MgCO}_{3\text{K}}$	-117,7 кДж	
59.	I	$\text{MnO}_{2\text{K}} + 2\text{C}_{\text{K}} = \text{Mn}_{\text{K}} + 2\text{CO}_{\Gamma}$	+293 кДж	MnO_2
	II	$\text{C}_{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{\Gamma}$	-110 кДж	
60.	I	$\text{B}_2\text{O}_{3\text{K}} + 3\text{Mg}_{\text{K}} = 2\text{B}_{\text{K}} + 3\text{MgO}_{\text{K}}$	-531 кДж	B_2O_3
	II	$\text{Mg}_{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{MgO}_{\text{K}}$	-601 кДж	
61.	I	$\text{SiO}_{2\text{K}} + 2\text{Mg}_{\text{K}} = \text{Si} + 2\text{MgO}_{\text{K}}$	-290 кДж	SiO_2
	II	$\text{Mg}_{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{MgO}_{\text{K}}$	-601 кДж	
62.	I	$3\text{Mg}_{\text{K}} + 2\text{NH}_{3\Gamma} = \text{Mg}_3\text{N}_{2\text{K}} + 3\text{H}_2$	-369 кДж	Mg_3N_2
	II	$\frac{1}{2}\text{N}_{2\Gamma} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\Gamma} = \text{NH}_{3\Gamma}$	-46 кДж	
63.	I	$\text{Al}_{\text{K}} + 3\text{H}_2\text{S}_{\Gamma} = \text{Al}_2\text{S}_{3\text{K}} + 3\text{H}_2$	-446 кДж	Al_2S_3
	II	$\text{H}_{2\Gamma} + \text{S}_{\text{K}} = \text{H}_2\text{S}_{\Gamma}$	-21 кДж	
64.	I	$2\text{Al}_{\text{K}} + 2\text{NH}_{3\Gamma} = 2\text{AlN}_{\text{K}} + 3\text{H}_{2\Gamma}$	-544 кДж	AlN
	II	$\frac{1}{2}\text{N}_{2\Gamma} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\Gamma} = \text{NH}_{3\Gamma}$	-46 кДж	
65.	I	$8\text{Al}_{\text{K}} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} = 4\text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + 9\text{Fe}$	-3346 кДж	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}}$
	II	$2\text{Al}_{\text{K}} + \frac{3}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}}$	-1675 кДж	
66.	I	$2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + 9\text{C}_{\text{K}} = \text{Al}_4\text{C}_{3\text{K}} + 6\text{CO}_{\Gamma}$	+2482 кДж	Al_4C_3
	II	$\text{C}_{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{\Gamma}$	-110 кДж	
	III	$2\text{Al}_{\text{K}} + \frac{3}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}}$	-1675 кДж	
67.	I	$\text{SO}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{S}_{\Gamma} = 3\text{S}_{\text{K}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-234 кДж	H_2S
	II	$\text{S}_{\text{K}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{SO}_{2\Gamma}$	-297 кДж	
	III	$\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-286 кДж	
68.	I	$2\text{ZnS}_{\text{K}} + 3\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{ZnO}_{\text{K}} + 2\text{SO}_{2\Gamma}$	-890 кДж	ZnSO_4
	II	$\text{SO}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{SO}_{3\Gamma}$	-197 кДж	
	III	$\text{ZnSO}_{4\text{K}} = \text{ZnO}_{\text{K}} + \text{SO}_{3\Gamma}$	+234 кДж	
	IV	$\text{S}_{\text{K}} + \text{Zn}_{\text{K}} = \text{ZnS}_{\text{K}}$	-201 кДж	
69.	I	$4\text{NH}_{3\Gamma} + 5\text{O}_{2\Gamma} = 4\text{NO}_{\Gamma} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-1169 кДж	NO
	II	$4\text{NH}_{3\Gamma} + 3\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{N}_{2\Gamma} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-1530 кДж	
70.	I	$\text{PbO}_{2\Gamma} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{PbO}_{\text{T}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$	-183 кДж	PbO_2
	II	$\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$	-242 кДж	
	III	$\text{Pb}_{\text{T}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{PbO}_{\text{T}}$	-219 кДж	
71.	I	$\text{Ca}_{\text{T}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{CaO}_{\text{T}}$	-636 кДж	CaC_2
	II	$\text{CaO}_{\text{T}} + 3\text{C}_{\text{T}} = \text{CaC}_{2\text{T}} + \text{CO}_{\Gamma}$	+460 кДж	
	III	$\text{C}_{\text{T}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{\Gamma}$	-110 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 энтальпию образования жидкого этилового спирта.
75. При взаимодействии 12,6 г железа с серой выделилось 22,62 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию 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 38,7 кДж теплоты. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{f, 298}$ оксида натрия, пользуясь методом циклов (раздел 1.1.3).
77. При взаимодействии 16 г CaC_2 с водой выделилось 31,3 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
78. При сгорании 9,3 г фосфора выделилось 229,5 кДж теплоты. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{f, 298}$ оксида фосфора (V).
79. При восстановлении 25,4 г CuO углем с образованием (C) поглощается 16,48 кДж. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{f, 298}$ CuO .
80. Определить $\Delta H^\circ_{f, 298}$ Fe_2O_3 , если на 80 г Fe_2O_3 в реакции $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ поглощается 426,5 кДж теплоты.
81. Разложение гремучей ртути при взрыве идет по реакции $\text{Hg}(\text{ONC})_2 = \text{Hg} + 2\text{CO} + \text{N}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -364,2$ 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 стандартную энтальпию образования FeS .
83. При взаимодействии 20 г оксида натрия с водой выделилось 77,4 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г металлического натрия с водой выделилось 80,5 кДж теплоты. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{f, 298}$ оксида натрия, пользуясь методом циклов (раздел 1.1.3).
84. Вычислите стандартную энтальпию образования гидроксида кальция, если при взаимодействии 24 г карбида кальция с водой выделилось 46,95 кДж теплоты.

1.1.4. Энтропия и ее изменение при химической реакции

Все химические реакции можно подразделить на две группы:

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

Для понимания химических процессов необходимо знать **КРИТЕРИИ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ** и природу движущих сил.

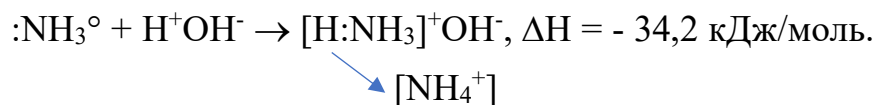
Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) системы, т. е. экзотермический тепловой эффект реакции. Практика показывает, что большинство экзотермических реакций протекают самопроизвольно. Однако существуют самопроизвольные химические реакции, у которых $\Delta H > 0$, 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.

Для прохождения химической реакции необходимы следующие условия:

1) Наличие активных не спаренных электронов внешнего уровня либо электронной пары и свободной АО.

2) Энергетическая выгода от прохождения реакции, то есть энергетический эффект, определяемый величиной ΔH .

Так, например, химическая реакция, удовлетворяющая обоим условиям – образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода:



Вероятность прохождения данной реакции (рис. 2) может зависеть от того, в какое место попадет ион водорода при столкновении с молекулой аммиака.

Если ион водорода столкнется с электронной парой аммиака, реакция осуществится по типу ДА связи а). Если же столкновение произойдет с одним из атомов водорода б), вероятно, столкновение окажется упругим и реакции не произойдет.

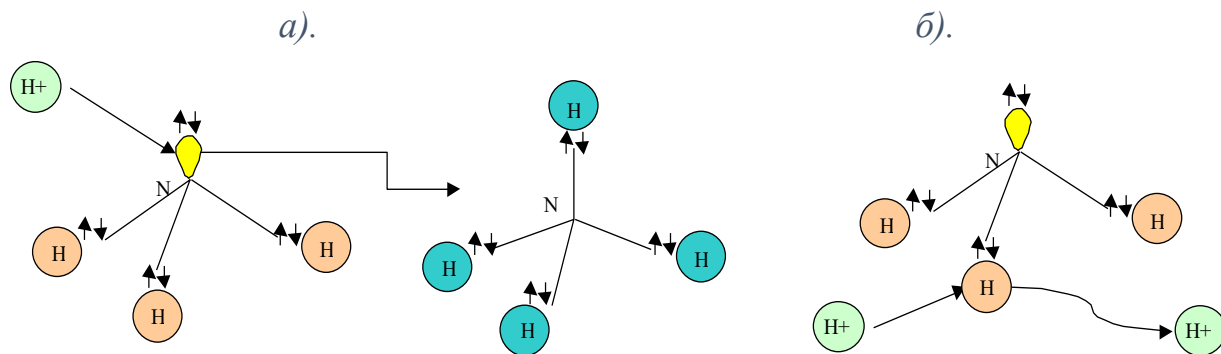


Рис. 2. Вероятность прохождения реакции

Фактор, определяющий меру беспорядка в расположении частиц в пространстве, называют **ЭНТРОПИЕЙ**.

ЭНТРОПИЯ – мера беспорядка. Это функция состояния, независимая от пути протекания процесса, но определяемая агрегатным состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Физический смысл меры беспорядка связан с термодинамическими условиями прохождения химической реакции, с энергией состояний [7] и вероятностью расположения взаимодействующих частиц в пространстве (W). Таким образом, $S = f(W)$ или $S = R \cdot \ln W$, Дж/(моль·К), где

R – универсальная газовая постоянная, характеризующая работу 1 моля вещества, Дж/(моль·К);

W – термодинамическая вероятность, характеризующая вероятность расположения частиц в пространстве и их форму.

Величину термодинамической вероятности упрощенно можно определить числом перестановок частиц. Математически это связано с понятием факториала.

ПРИМЕР 14.

Երկու զննյալի 3 վիճակ : 1 2 3, երկու հիմնական վիճակներն ունենում են 3 վիճակ, իսկ 3-րդը : 1-2-3 = 6. Երկու զննյալի N վիճակ, երկու հիմնական վիճակներն ունենում են 6-10²³! թվով.

1 թվով, սակայն այդ տեսակետի վերաբերյալ կարելի է ասել, որ այն ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոշվում է միայն այն դեպքում, երբ համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

Երկու զննյալի տեսակետի վերաբերյալ կարելի է ասել, որ այն ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

Երկու զննյալի տեսակետի վերաբերյալ կարելի է ասել, որ այն ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ցատկի տեսակետի վերաբերյալ կարելի է ասել, որ այն ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

$$S \rightarrow S_{\max} \text{ или } \Delta S > 0.$$

1 ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

1 ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

$$S = Q/T, \text{ или } \Delta S = \Delta Q/T.$$

1 ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

$$\Delta S_{XP} = \sum S^{\circ}_{298} \cdot n_i - \sum S^{\circ}_{298} \cdot m_i.$$

$$\sum \text{իջարկված } Q \text{ և } \sum \text{վերադարձված } Q$$

Если химическая реакция протекает в изолированной системе в газовой фазе, определить ее направление при стандартных условиях можно по знаку изменения энтропии. Реакция протекает в прямом направлении, если число молей газа увеличивается.

1 ճիշդ է, քանի որ այն հիմնական վիճակների քանակը, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական, որոնք համարվում են հիմնական.

приводит и увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы.

ПРИМЕР 15.

$$\begin{aligned} S^{\circ}_{O, 298} &= 160,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}; \\ S^{\circ}_{O_2, 298} &= 205,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}; \\ S^{\circ}_{O_3, 298} &= 238,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}. \end{aligned}$$

ПРИМЕР 16.

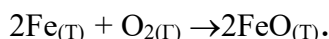
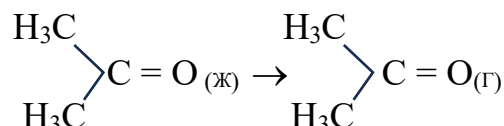
В изолированной системе число моль газа увеличивается из 2-х в начале реакции до 4-х в конце $CH_4 + H_2O_{(г)} = CO + 3H_2$, $\Delta S > 0$, реакция прямая.

Тот же результат показывает и расчет: в соответствии с уравнением и данными *Приложения 1* $\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{298} CO + 3S^{\circ}_{298} H_2 - S^{\circ}_{298} CH_4 - S^{\circ}_{298} H_2O_{(г)} = 197,5 + 3 \cdot 130,5 - 186,3 - 188,7 = 214,0$ Дж/(моль·K). В результате реакции энтропия системы возросла ($\Delta S > 0$).

В природе протекают два конкурирующих процесса: процесс кристаллизации, то есть образование плотных упорядоченных структур, экономичных с энергетической точки зрения (поскольку при их образовании тепло выделяется), с одной стороны, и процесс нарушения порядка, то есть стремление к максимальной энтропии, с другой стороны. Однако не все реакции, сопровождающиеся выделением тепла, самопроизвольны, также как рост энтропии во многих гетерофазных процессах не является критерием их самопроизвольности.

ПРИМЕР 17.

Испарение ацетона – процесс самопроизвольный при нормальных условиях, хотя является эндотермической реакцией, сопровождающейся ростом энтропии. В то же время, реакция окисления железа кислородом воздуха – также процесс самопроизвольный, но сопровождается снижением энтропии, так как число молей газа уменьшается с выделением тепла:



Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$, то рост энтропии является его единственной движущей силой; если же $\Delta S = 0$, то единственной движущей силой является убыль энтальпии.

Параметр, объединяющий обе функции состояния и являющийся универсальным критерием самопроизвольности протекания химических реакций при постоянном объеме называется *ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА*⁸, при постоянном давлении называется *ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА*⁹.

1) Если в уравнении I закона термодинамики количество сообщаемой телу теплоты заменить на энтропийную составляющую $Q_v = \Delta S \uparrow T$, то при $V = \text{const}$, получим: $\Delta U = \Delta S \uparrow T - P \uparrow \Delta V$, или $\Delta U - \Delta S \uparrow T = 0$. При отсутствии равновесия в системе данное выражение называют *ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА*, $\Delta F = \Delta U - \Delta S \uparrow T$.
2) При постоянном давлении $P = \text{const}$, $\Delta U + P \uparrow \Delta V = \Delta H$, поэтому в уравнении I закона, в состоянии равновесия, $\Delta H = Q_p = \Delta S \uparrow T$, а при его отсутствии данное выражение отражает *ЭНЕРГИЮ ГИББСА*, $\Delta G = \Delta H - \Delta S \uparrow T$.

⁸ Гельмгольц Герман Людвиг, немецкий физик, врач, физиолог (1821-1894 гг).

⁹ Гиббс Джозайя Уиллар, американский физик, химик, механик, термодинамик (1839-1903 гг).

Чаще всего химические реакции протекают при постоянном давлении, поэтому критерием самопроизвольности выступает **ЭНЕРГИЯ ГИББСА**.

1.1.5. Энергия Гиббса и направленность химических реакций

ЭНЕРГИЯ ГИББСА – это та энергия, которая направлена против течения химических реакций, то есть на их торможение, *поэтому имеет знак, противоположный совершению работы*:

$-\Delta G = A$, $A = P \cdot \Delta V = Q - \Delta U = -(\Delta U - Q)$ или $-\Delta G = -(\Delta U - Q)$, а с учетом произведенных замен знака при постоянном давлении получим, что:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Для **ОБРАТИМЫХ**¹⁰ реакций $\Delta S = Q/T$. Следовательно, $Q = T \cdot \Delta S$ и, таким образом, для обратимых реакций, проводимых при постоянных давлении и температуре, должно выполняться условие: $\Delta G = 0$.

Любая реальная, необратимая реакция сопровождается ростом энтропии. Следовательно, $\Delta S > Q/T$, или $T \cdot \Delta S > Q$. Отсюда следует, что, согласно уравнению, 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. Когда реакционная система достигает положения равновесия, G принимает минимальное значение, а ΔG становится равным нулю.

Такое поведение функции G графически изображено на рисунке 3.

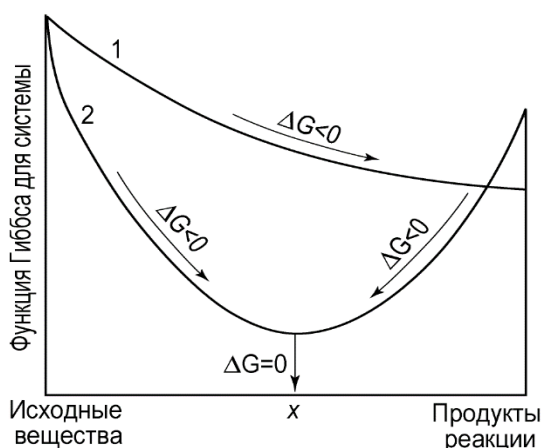


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса в закрытой системе для необратимой (1) и обратимой (2) химических реакций (x – равновесный состав смеси)

При $\Delta G^0_T = 0$ степень протекания прямой и обратной реакции не изменяется. В стандартных условиях существует одно значение температуры, при которой $\Delta G^0_T = 0$, при этом $\Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0$, откуда

$T = \Delta H^0 / \Delta S^0$ – называется **ТЕМПЕРАТУРОЙ РАВНОВЕРОЯТНОСТИ**. При этой температуре оба направления реакции становятся равновозможными. При отклонении температуры от равновероятного значения стандартная энергия Гиббса примет либо отрицательное значение ($\Delta G^0_T < 0$) и будет преобладать прямая реакция, либо положительное ($\Delta G^0_T > 0$), тогда – обратная реакция.

Реакция считается самопроизвольной, если значение $\Delta G < 0$, то есть – отрицательно.

¹⁰ **Обратимая** реакция – реакция, идущая в прямом и обратном направлениях. Обратимая реакция, при которой скорость прямого и обратного процессов одинакова, называется **РАВНОВЕСНОЙ**.

Изменение энергии Гиббса, рассчитанное при стандартных условиях, называется **ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ ΔG°_{f298}** .

Величину изобарно-изотермического потенциала можно рассчитать по разности между суммами ΔG продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta G_{\text{ХР}} = \sum_{\text{продуктов реакции}} \Delta G^{\circ}_f \cdot n_i - \sum_{\text{исходных веществ}} \Delta G^{\circ}_f \cdot m_i$$

ΔG°_{fT} – является функцией температуры. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры учитывается уравнением Гиббса.

$$\Delta G^{\circ}_{fT} = \Delta H^{\circ}_{f298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{f298},$$

а для простого вещества $\Delta G^{\circ}_{f298} = 0$. Это равенство не является условием равновесия процесса, протекающего в реальных условиях.

Определить энергию Гиббса для любой химической реакции можно по **УРАВНЕНИЮ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ** [7]:

$$\Delta G_{fT} = \Delta G^{\circ}_{f298} + RT \cdot \ln K,$$

где K – **КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА** (см. раздел 1.3).

При наступлении равновесия $\Delta G_{fT} = 0$, поэтому

$$\Delta G^{\circ}_{f298} + RT \cdot \ln K = 0, \text{ следовательно, } \Delta G^{\circ}_f = -RT \ln K.$$

Данное уравнение позволяет также определить значение константы равновесия химической реакции по величине изобарно-изотермического потенциала.

Рассмотрим влияние изменения энтальпийного (ΔH°_{f298}) и энтропийного ($T \cdot \Delta S^{\circ}_{f298}$) факторов на направление процесса. Для определения направления протекания многих химических реакций, достаточно оценить знак ΔG_f , так:

1. При $\Delta H^{\circ} < 0$ и $\Delta S^{\circ} > 0$ (например, $\text{NH}_4\text{NO}_{3\text{T}} = \text{N}_2\text{O}_{\text{Г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}$) значение ΔG_f будет всегда < 0 как при низких, так при высоких температурах, поэтому экзотермическая реакция, идущая с увеличением беспорядка в системе, **возможна при любых температурах**.
2. При $\Delta H^{\circ} > 0$ и $\Delta S^{\circ} < 0$ (например, $\text{N}_{2\text{Г}} + 2\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{NO}_{\text{Г}}$) значение ΔG_f будет всегда > 0 при любой температуре (низкой или высокой), поэтому эндотермическая реакция, протекающая с уменьшением упорядоченности системы, **невозможна при любых температурах**.
3. При $\Delta H^{\circ} > 0$ и $\Delta S^{\circ} > 0$ (например, $2\text{HgO}_{\text{T}} = 2\text{Hg}_{\text{T}} + \text{O}_{2\text{Г}}$) знак ΔG_f будет зависеть от соотношения величин энтропийного и энтальпийного факторов. Реакция будет **возможна**, и ΔG_f окажется < 0 при **повышении температуры**, т.е. проявляется превалирующее влияние энтропийного фактора. Движущая сила реакции – увеличение беспорядка. Реакция будет **невозможна**, и ΔG_f окажется > 0 при **низких температурах**, так как в этих условиях проявляется превалирующее влияние энтальпийного фактора.
4. При $\Delta H^{\circ} < 0$ и $\Delta S^{\circ} < 0$ (например, $\text{Cl}_{2\text{Г}} + \text{CO}_{\text{Г}} = \text{COCl}_{2\text{Г}}^{11}$) реакция **возможна только при низких температурах**, что соответствует $\Delta G_f < 0$. В этом случае

¹¹ $\text{Cl}_{2\text{Г}} + \text{CO}_{\text{Г}} = \text{COCl}_{2\text{Г}}$ - бесцветный ядовитый газ – фосген.

движущая сила реакции – выделение энергии, то есть стремление системы к упорядочению. При этом реакция станет **невозможной при высоких температурах** и ΔG_f окажется > 0 .

ПРИМЕР 18.

Для реакции

ДАНО:

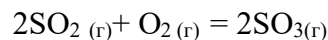
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -198 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -187 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -148 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{1230 \text{ К}}^{\circ} = 32 \text{ кДж}$$

Определить направление процесса при заданных значениях ΔG° и T равновесности.



Решение:

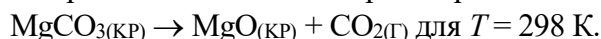
При $T = 298 \text{ К}$ преобладает синтез SO_3 из SO_2 и O_2 , так как ($\Delta G_{298}^{\circ} = -148 \text{ кДж} < 0$), а при $T = 1230 \text{ К}$ – разложение SO_3 на SO_2 и O_2 , так как $\Delta G_{1230 \text{ К}}^{\circ} = 32 \text{ кДж} > 0$. $T_{\text{равн.}} = -\Delta H^{\circ} / -\Delta S_{298}^{\circ} = -198 / -0,187 = 1059 \text{ К}$.

Значения ΔG_{f298}° приводятся в справочниках термодинамических величин или в *Приложении 1* данного пособия. Если в таблицах нет значений ΔG_{f298}° для какого-либо сложного вещества, его можно вычислить по уравнению Гиббса, подставив значения ΔH_{f298}° и S_{f298}° из таблиц¹².

ПРИМЕР 19.

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:



$$\Delta H_{f298}^{\circ} = \Delta H_{f298}^{\circ} \text{ MgO}(\text{кр}) + \Delta H_{f298}^{\circ} \text{ CO}_2(\text{г}) - \Delta H_{f298}^{\circ} \text{ MgCO}_3(\text{кр}) = -601,4 - 393,5 - (-1095,9) = 101,0 \text{ кДж} = 101000 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{f298}^{\circ} = S_{f298}^{\circ} \text{ MgO}(\text{кр}) + S_{f298}^{\circ} \text{ CO}_2(\text{г}) - S_{f298}^{\circ} \text{ MgCO}_3(\text{кр}) = 27,1 + 213,7 - 65,1 = 175,7 \text{ Дж/К.}$$

При термодинамическом равновесии в соответствии с: $\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{f298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{f298}^{\circ} = 0$, отсюда $T_{\text{равн}} = \Delta H_{f298}^{\circ} / \Delta S_{f298}^{\circ} = 101000 / 175,7 \approx 574,8 \text{ К}$.

Таким образом, данный пример соответствует третьему варианту анализа уравнения, т.е. при $T > 574,8 \text{ К}$, $\Delta G_T^{\circ} < 0$ протекает прямой процесс разложения карбоната магния.

Каждое сложное соединение характеризуется величиной изобарно-изотермического потенциала (ΔG_{f298}°). Чем более отрицательна величина ΔG_{f298}° , тем более термодинамически устойчиво это соединение по отношению к распаду сложного вещества на простые [10].

ПРИМЕР 20.

	ΔG_{f298}° кДж/моль
$\text{MgCO}_3(\text{г})$ -	-1095,9
$\text{CaCO}_3(\text{т})$ -	-1206,8
$\text{BaCO}_3(\text{т})$ -	-1210,8

Термодинамическая устойчивость возрастает, повышается температура разложения карбонатов.

¹² Рассчитаем значение $\Delta G_{f298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}}$, полученной согласно уравнению: $\text{H}_{2\text{г}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{г}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}$. Для этого выпишем из таблиц $\Delta H_{f298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} = -291,8 \text{ кДж/моль}$, рассчитаем отдельно $\Delta S_{f298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} = S_{f298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} - (\frac{1}{2}S_{f298}^{\circ} \text{ O}_{2\text{г}} + S_{f298}^{\circ} \text{ H}_{2\text{г}}) = 39,3 - (205,0 \cdot \frac{1}{2} + 130,5) = -193,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = -0,194 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$. Подставим полученные значения в уравнение Гиббса:

$$\Delta G_{f298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} = -291,8 + 298 \cdot 0,194 = 239,2 \text{ кДж/моль.}$$

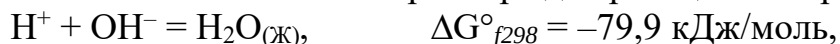
Как было показано ранее, чем значение $\Delta G^\circ_{f298} \ll 0$ для реакции в данных условиях (P, T-const), тем активнее протекает самопроизвольная химическая реакция в прямом направлении, делая тем самым более вероятным образование продуктов реакции. Кроме того, $\Delta G^\circ_{f298} \ll 0$ отвечает термодинамической устойчивости продуктов реакции по сравнению с устойчивостью реагентов (исходных веществ). Иначе, при $\Delta G^\circ_{f298} \ll 0$ реагенты обладают высокой реакционной способностью по сравнению с малоактивными продуктами реакции.

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

Так, величина энергии Гиббса реакции окисления водорода



значительно выше аналогичного параметра для реакции нейтрализации



однако первая реакция в обычных условиях практически не идет, а вторая – протекает почти мгновенно.

Задания к разделам 1.1.4 – 1.1.5

Выписать из таблиц значения ΔG°_{f298} всех компонентов реакции. Определить критерий самопроизвольности протекания химических реакций (предварительно подобрать коэффициенты). При отсутствии значений ΔG°_{f298} , рассчитать их по уравнению Гиббса при стандартных условиях, см. сноску 12.

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

Выписать из таблиц значения S°_{f298} всех исходных компонентов реакции. По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтропию продуктов, по значениям ΔS°_{f298} реакции:

25.	$2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{т}} + 6\text{SO}_{2\text{г}} + 3\text{O}_{2\text{г}} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3\text{т}}$	–1727 Дж/К
26.	$2\text{CuO}_{\text{т}} + 4\text{NO}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2\text{т}}$	– 867 Дж/К
27.	$4\text{NO}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = 4\text{HNO}_{3\text{ж}}$	– 681 Дж/К
28.	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + 2\text{SO}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}$	– 527 Дж/К
29.	$\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} + \text{CO}_{2\text{г}} + 2\text{CuO}_{\text{т}} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_{3\text{т}}$	– 267 Дж/К

30.	$2\text{PbO}_\Gamma + 4\text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2\Gamma}$	– 871 Дж/К
31.	$\text{Na}_2\text{O}_\Gamma + 2\text{SO}_{3\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_\text{Ж} = 2\text{NaHSO}_{4\Gamma}$	+ 1 Дж/К
32.	$2\text{NH}_{3\Gamma} + \text{SO}_{3\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_\Gamma = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\Gamma}$	– 610 Дж/К
33.	$\text{Na}_2\text{O}_\Gamma + 2\text{CO}_{2\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_\text{Ж} = 2\text{NaHCO}_{3\Gamma}$	– 369 Дж/К
34.	$\text{Na}_2\text{O}_\Gamma + \text{SO}_{2\Gamma} + \text{S}_\Gamma = \text{Na}_2\text{SO}_{3\Gamma}$	– 130 Дж/К
35.	$4\text{KOH}_\Gamma + \text{P}_4\text{O}_{10\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_\text{Ж} = 4\text{KH}_2\text{PO}_{4\Gamma}$	– 145 Дж/К
36.	$\text{Ca}(\text{OH})_{2\Gamma} + \text{H}_3\text{PO}_{4\text{Ж}} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_\Gamma$	– 95 Дж/К

Выписать из таблиц значения S°_{f298} всех продуктов реакции. По термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтропию исходных веществ, если известно ΔS°_{f298} реакции:

37.	$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2\Gamma} = 2\text{MgO}_\Gamma + 4\text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$	+ 891 Дж/К
38.	$4\text{Na}_2\text{SO}_{3\Gamma} = 3\text{Na}_2\text{SO}_{4\Gamma} + \text{Na}_2\text{S}_\Gamma$	– 60 Дж/К
39.	$2\text{Na}_2\text{HPO}_{4\Gamma} = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_{7\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_\text{Ж}$	+ 40 Дж/К
40.	$2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_{4\Gamma} = \text{Cr}_2\text{O}_{3\Gamma} + \text{N}_{2\Gamma} + 5\text{H}_2\text{O}_\text{Ж} + 2\text{NH}_{3\Gamma}$	+ 661 Дж/К
41.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_\Gamma = 2\text{NaOH}_\Gamma + \text{CO}_{2\Gamma} + 9\text{H}_2\text{O}_\Gamma$	+ 1478 Дж/К
42.	$4\text{KClO}_{4\Gamma} = 2\text{KClO}_{3\Gamma} + 2\text{KCl}_\Gamma + 5\text{O}_{2\Gamma}$	+ 871 Дж/К

Выписать из таблиц значения ΔH°_{f298} и S°_{f298} всех компонентов реакции. Рассчитать температуру равновесности протекания прямой и обратной реакции и температурный диапазон $T_{\text{пр}} >$ или $< T_{\text{обр}}$ протекания прямой реакции, приняв стандартные значения энтальпии и энтропии реакции не зависящими от температуры.

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

1.2. Химическая кинетика

1.2.1. Скорость химических реакций

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА – наука о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

Поскольку химическая реакция – это процесс перехода системы из одного состояния в другое, то, естественно, он всегда протекает во времени. С практической точки зрения мы можем быть заинтересованы как в ускорении прохождения химических процессов, например, взрыв грунта при строительстве дорог, так и в максимальном их замедлении, например, в случае коррозии металлов. Производственные же процессы, как правило, стараются проводить при оптимальных значениях скоростей.

Так, например, существует множество модификаций сульфатного способа варки древесины с целью получения качественной целлюлозы для бумаги. Различные модификации могут включать в себя не только варьирование химического состава варочных реагентов, но также варьирование времени проведения различных стадий и различных температурный режим.

Таким образом, без знания основных законов химической кинетики невозможно создавать химическую аппаратуру и научно обоснованно управлять химическими реакциями и отдельными их стадиями.

Понятие «скорость» характеризуется изменением какой-либо величины в единицу времени. Определять скорость химической реакции можно по расходованию реагентов (кривая 1 рис. 4), либо по накоплению продуктов реакции (кривая 2). В первом случае количество исходного вещества (c_1) в начальный момент времени (τ_1) меняется до количества оставшегося вещества (c_2) в конечный момент времени (τ_2).

При этом произойдет изменение концентрации $\Delta c = c_2 - c_1$ за промежуток времени $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$.

Поскольку $c_2 < c_1$, то Δc окажется отрицательным и, соответственно, скорость, рассчитанная относительно расходования веществ, также будет иметь отрицательный знак.

Отношение $\Delta c / \Delta \tau$ будет выражать среднюю скорость протекания химической реакции: $v_{ср1} = - \Delta c / \Delta \tau$.

Средняя скорость, рассчитанная по накоплению продуктов реакции, будет положительна:

$$v_{ср2} = + \Delta c / \Delta \tau.$$

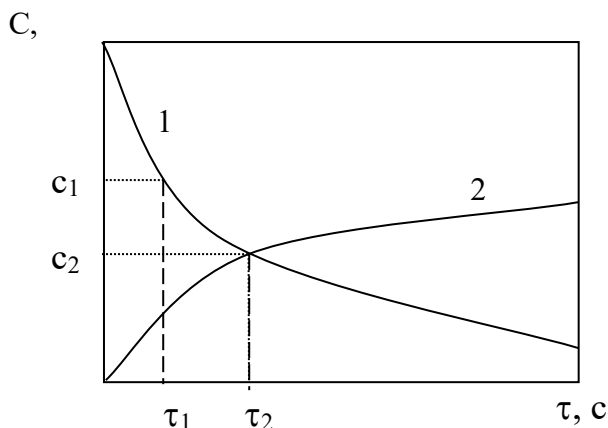


Рис. 4. Изменение концентрации компонентов с изменением времени: 1 – по исходным веществам, 2 – по продуктам реакции

Значение средней скорости будет тем точнее, чем меньший промежуток времени Δt будет выбран для расчета скорости. Истинное значение скорости химической реакции можно определить выражением:

$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$, которое представляет собой производную количества реагирующего вещества по времени. Полученная величина называется **МГНОВЕННОЙ СКОРОСТЬЮ** (v_i).

Мгновенная скорость реакции равна: $v_i = \pm dc / dt$.

Итак: *скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.*

1.2.2. Закон действующих масс

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

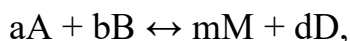
Различные процессы могут протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных средах.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ протекают на поверхности раздела фаз. Скорость таких процессов может зависеть от различных факторов не химической природы: *от степени измельчения твердых тел, от вязкости жидкостей, от степени доступности и чистоты поверхности твердых реагентов.*

В любом случае, химическая реакция, под которой понимают превращение веществ, является результатом столкновения частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов и т. п.). Очевидно, чем больше частиц содержится в данном реакционном объеме, тем чаще возможны их столкновения и тем более эти столкновения вероятны.

Если реакции происходят в **ГОМОГЕННОЙ**, например, в жидкой среде, количества реагирующих (сталкивающихся) частиц могут быть выражены в различных единицах измерения и отнесены к общему объему или массе реакционной смеси. В любом случае, полученные соотношения представляют собой концентрацию реагирующих веществ. Чем выше концентрация частиц вещества, тем выше вероятность их столкновения и, следовательно, выше вероятность осуществления химической реакции между ними.

Пусть два вещества А и В реагируют друг с другом по схеме:



где a , b , m и d – стехиометрические коэффициенты данного уравнения. Для образования веществ М и D, в соответствии со схемой, необходимо, чтобы в какой-то момент времени в какой-либо точке пространства одновременно произошло столкновение « a » частиц вещества А и « b » частиц вещества В.

Если принять, что **вероятность появления** веществ А и В в какой-то момент времени в какой-либо точке пространства определяется концентра-

цией каждого из них, то согласно теореме умножения вероятностей, **вероятность столкновения реагирующих веществ будет определяться вероятностями их одновременного появления в этой точке, а следовательно, она должна быть пропорциональна произведению этих вероятностей или произведению концентраций.**

Числом столкновений частиц в единицу времени можно характеризовать скорость взаимного превращения веществ или **СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**, которая должна быть также пропорциональна произведению концентраций реагентов, вступающих в химическую реакцию:

$$\vec{v} \sim \underbrace{[A] \cdot [A] \dots [A]}_a \cdot \underbrace{[B] \cdot [B] \dots [B]}_b = [A]^a \cdot [B]^b,$$

где $\vec{v}$ – скорость прямой реакции;

a и b – количество частиц A и B, соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место;

[A], [B] – концентрации исходных веществ A и B.

Аналогичное выражение можно вывести для прохождения обратной реакции, когда из веществ C и D образуются вещества A и B:

$$\bar{v} \sim \underbrace{[M] \cdot [M] \dots [M]}_m \cdot \underbrace{[D] \dots [D] \cdot [D]}_d = [M]^m \cdot [D]^d,$$

где $\bar{v}$ – скорость обратной реакции;

m и d – количество частиц M и D, соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место;

[M], [D] – концентрации продуктов реакции M и D.

Полученные выражения количественно устанавливают **основной закон химической кинетики**. Поскольку в химических процессах мы чаще имеем дело с конкретными массами веществ, выведенная закономерность называется **ЗАКОНОМ ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС**.

Скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.

Для расчетных целей полученные выражения закона действующих масс преобразуются к виду:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b \text{ – для прямой реакции;}$$

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [M]^m \cdot [D]^d \text{ – для обратной реакции,}$$

где $\vec{k}$, $\bar{k}$ – коэффициенты пропорциональности, соответственно, прямой и обратной реакций, называемые **КОНСТАНТАМИ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**, а сумма показателей степеней (n) в уравнениях

$$\vec{n} = a + b \text{ и } \bar{n} = m + d$$

называется **ОБЩИМ ПОРЯДКОМ, соответственно, прямой или обратной реакции**.

Выведенный закон действующих масс **абсолютно справедлив** только для тех химических реакций, которые протекают в одну стадию, либо для каждой

из них в отдельности, где требуется одновременное столкновение лишь двух частиц. Если же, согласно закону действующих масс, суммарный порядок в уравнении скорости реакции оказывается ≥ 3 , это свидетельствует *о сложном механизме ее протекания*.

ПРИМЕР 21.

Изучение механизма реакции разложения оксида азота V показывает, что в реакционной смеси идут четыре стадии процесса, протекающие с разными скоростями, имеющие разный порядок прямой реакции.

Суммарная	$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	$n = 2$	быстрая
I	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	$n = 1$	быстрая
II	$\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	$n = 1$	медленная
III	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{NO}_2$	$n = 2$	быстрая
IV	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	$n = 2$	быстрая

Экспериментальные результаты показывают, что все стадии, кроме II, протекают быстро, но только одна из них – медленная.

Общий порядок реакции может иметь как целочисленное (0; 1; 2), так и дробное значение, так как ее скорость будет определяться сложной функцией скоростей промежуточных стадий.

Таким образом, **действительный порядок реакции** чаще всего определяют **опытным** [7, 11, 12] путем на основе экспериментального, достаточно сложного исследования отдельных стадий реакции.

Наиболее медленная стадия процесса называется **ЛИМИТИРУЮЩЕЙ**. Именно она и определяет общий порядок и скорость всей реакции.

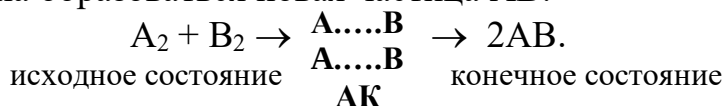
1.2.3. Энергия активации

В общем случае, **константа скорости** зависит от термодинамических параметров, особенностей строения атомов и молекул, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени. Последовательный учет всех факторов, которые влияют на константу скорости реакции, позволяет глубже понять ее смысл.

Всякая система самопроизвольно стремится к такому состоянию, в котором она обладает **минимальным запасом энергии** при данных условиях, такое состояние называют **РАВНОВЕСНЫМ**.

Любое изменение расстояния между частицами выводит систему из равновесия и требует затрат энергии.

Представим химическую реакцию между частицами $\text{A}_2 + \text{B}_2$, в результате которой должна образоваться новая частица АВ:



Энергию исходного и конечного состояний отражают кривые на графике рис. 5. **Н₁** – для исходного состояния ($\text{A}_2 + \text{B}_2$), **Н₂** – для конечного состояния (2AB). Точки минимумов на кривых соответствуют равновесному состоянию в системе их микрочастиц, при нарушении которого их потенциальная энергия резко возрастает.

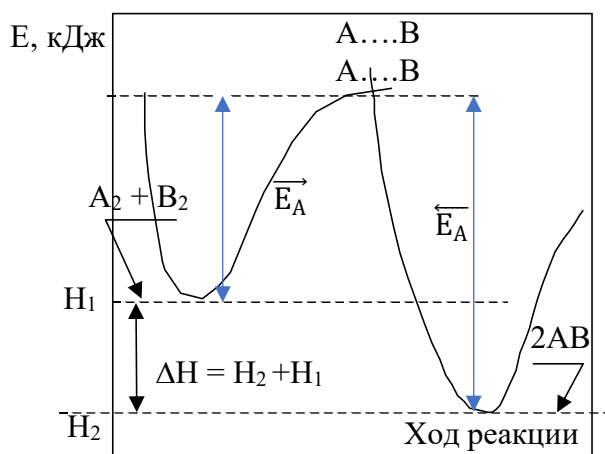


Рис. 5. Активированное состояние

называется **ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ (E_A)**.

E_A затрачивается на преодоление сил отталкивания атомных орбиталей и возникновение общей электронной пары в момент столкновения, поскольку каждая из них имеет одноименный отрицательный заряд. В противном случае, переходное состояние вернется к исходному положению A_2 и B_2 и новое вещество не образуется.

Следовательно, для образования нового вещества исходные частицы сначала должны выйти из равновесного состояния, то есть повысить свою энергию.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ – это та минимальная энергия, которая необходима частицам для выведения их из равновесия и перехода в активное состояние.

Из графика видно, что энергии активаций прямого $\overrightarrow{E_A}$ и обратного процессов различны, а тепловой эффект реакции можно определить, как по разности потенциальных энергий конечного и начального состояний, так и по разности энергий активаций:

$$\Delta H = H_2 + H_1 = \overleftarrow{E_A} - \overrightarrow{E_A}.$$

1.2.4. Уравнение Аррениуса

Влияние температуры на скорость химической реакции впервые установил Вант-Гофф.

ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА гласит, что *при повышении температуры на каждые 10° скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза*. Это правило не является строгим, но с помощью теории Аррениуса его справедливость впоследствии была доказана.

$$v_{t1}/v_{t2} = \gamma^{(t2-t1)/10}, \quad k_{t+10}/k_t = \gamma \sim 2-4,$$

где γ – температурный коэффициент.

Момент сближения частиц A_2 и B_2 характеризуется переходным или **АКТИВИРОВАННЫМ СОСТОЯНИЕМ (АК)**.

Активированное состояние частиц, возникающее в момент столкновения, неустойчиво и длится доли секунды. Но на его образование требуется дополнительная затрата энергии.

Частицы A_2 и B_2 должны обладать энергией, превышающей исходное значение H_1 , которая

Данный закон выведен экспериментальным путем для небольшого интервала температур, но часто находит применение в технике. Так в химической кинетике доказывается, что не все частицы, участвующие в химической реакции, способны образовывать новые вещества.

ПРИМЕР 22.

При образовании HI из молекул H_2 и I_2 , находящихся в газообразном состоянии при $T = 700$ К и $P = 101,3$ кПа, в 1 см^3 за одну секунду может произойти $2 \cdot 10^{28}$ столкновений молекул. То есть реакция должна произойти мгновенно. Расчет скорости показывает, что теоретически скорость реакции должна соответствовать образованию $1,11 \cdot 10^{11}$ моль вещества в 1 см^3 за 1 секунду. Реально же она протекает в $0,9 \cdot 10^{14}$ раз медленнее.

Согласно **ЗАКОНУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА – БОЛЬЦМАНА**, все частицы, находящиеся в реакционном пространстве, распределяются по энергиям в соответствии с графиком (рис. 6.).

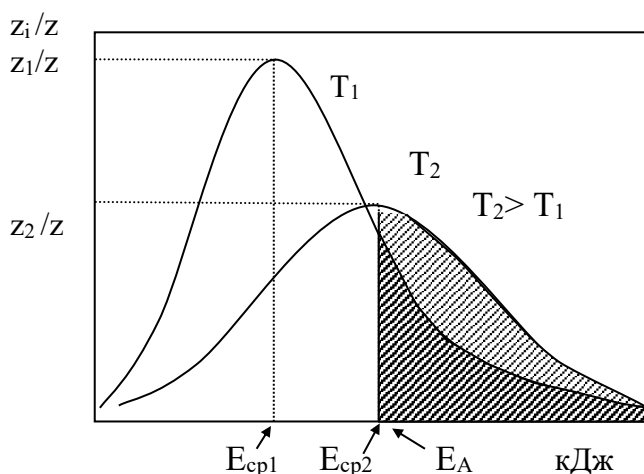


Рис. 6. Закон распределения Максвелла – Больцмана

энергий частиц, участвующих в реакции, имеется максимум, которым обладает значительная доля молекул. Вероятность достижения молекулами энергии, превышающей значение E_A , невелика при низких значениях температур (T_1) и рассчитывается как отношение доли молекул, имеющих энергию активации z_a к общему числу частиц z .

Заштрихованная область соответствует доле частиц, обладающих энергией, не меньшей, чем энергия активации. Данные графика свидетельствуют о том, что при повышении температуры величина средней энергии частиц может достигать значения энергии активации.

Одно из важных положений химической кинетики состоит в том, что в химической реакции могут принять участие только активные частицы, то есть те, которые обладают энергией, превышающей значение энергии активации. Остальные же в реакцию не вступают. Закон Максвелла – Больцмана позволяет рассчитать количество активных частиц:

$$z_a = z \cdot e^{-E_A/RT},$$

где E_A – энергия активации, кДж; e – основание натурального логарифма; R – универсальная газовая постоянная, кДж/К; T – абсолютная температура, К.

Пусть z_i – число частиц с заданным значением энергии, а z_i/z – доля частиц с заданным значением энергии от общего количества частиц; T_1, T_2 – температура реакции, К, где $T_1 < T_2$; E_{cp1} и E_{cp2} – средние значения энергии (кДж) частиц при данных значениях температуры, которым соответствует наибольшая доля реагирующих частиц.

На кривой распределения

С повышением температуры число активных частиц возрастает, а, следовательно, число активных столкновений, приводящих к химической реакции, увеличивается, поэтому скорость ее также возрастает. Причем данное правило характерно как для скорости прямой, так и для скорости обратной химических реакций.

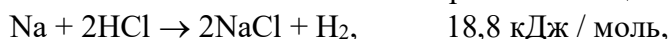
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ – это энергетический барьер, который должны преодолеть частицы для образования новых веществ. Чем выше величина этого барьера, тем труднее его преодолеть, тем выше требуется поднять температуру реакции.

Способность к осуществлению многих химических реакций зависит от величины энергетического барьера. Для образования новых соединений атомы или молекулы должны преодолеть этот энергетический барьер, называемый энергией активации. Величина ее зависит от особенностей строения самих веществ и внешних термодинамических факторов.

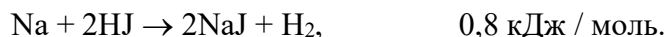
ПРИМЕР 23.

НЕ происходит образования молекулы воды из водорода и кислорода, самовозгорания древесины на воздухе при нормальной температуре (или окисления целлюлозы до углекислого газа и воды) и т. п.

Так реакции вытеснения водорода из растворов кислот активным, например, щелочным металлом, обладают очень низкими значениями энергий активации:



а иногда даже близкими к 0:



Этот факт свидетельствует о том, что практически все столкновения частиц приводят к взаимодействию, следовательно, они все являются чрезвычайно активными.

При комнатной температуре обычно происходят лишь те реакции, энергия активации которых не превышает значений 60 – 105 кДж / моль.

Если значение $E_A < 60$ кДж / моль, скорость реакций чрезвычайно высока, если же $E_A < 105$ кДж / моль – реакция при комнатной температуре крайне замедлена, при $E_A > 150$ кДж / моль – реакция маловероятна.

Поскольку $v \sim [A] \cdot [B]$, а коэффициентом пропорциональности является k , то именно она и должна учитывать долю активных столкновений частиц, приводящих к химическому взаимодействию. $k = f(z_a)$, то есть:

$$k = P \cdot z \cdot e^{-E_A/RT},$$

где $P \cdot z = k_0$ – коэффициент пропорциональности, называемый постоянной Аррениуса.

Данное уравнение носит название **УРАВНЕНИЯ АРРЕНИУСА**. Величина z_a входит в значение константы скорости химической реакции, определяя ее зависимость от температуры для прямой и обратной реакции, соответственно,

в виде:
$$\vec{k} = \vec{k}_0 \cdot e^{-\vec{E}_A/RT}; \quad \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 \cdot e^{-\overleftarrow{E}_A/RT}$$

Для осуществления химических реакций, энергия активации которых превышает указанное значение, требуется увеличение кинетической энергии реагирующих частиц либо изменение схемы технологического процесса. Пер-

вое осуществляется, как правило, путем изменения термодинамических параметров: T , P , V или концентрации, второе – путем введения веществ, ускоряющих химические реакции – **КАТАЛИЗАТОРОВ** или тормозящих нежелательные процессы – **ИНГИБИТОРОВ**.

С участием катализатора энергетические процессы изменяются в соответствии с термодинамическими законами. На рис. 7 показана схема участия катализатора при химическом процессе.

На графике (рис.7) обозначено:

I – кривая, характеризующая изменение потенциальной энергии исходных молекул в присутствии катализатора;

II – изменение энергии, связанное с превращением молекул посредством образования активированных комплексов;

III – кривая изменения потенциальной энергии продуктов реакции;

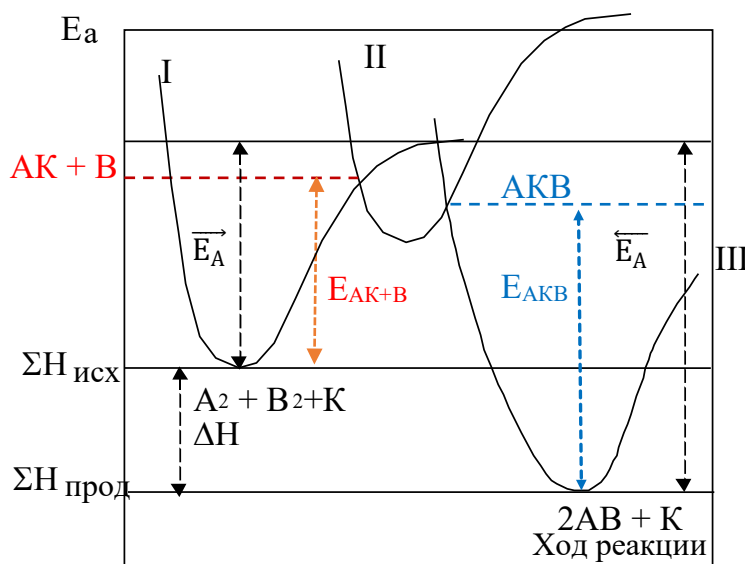


Рис. 7. Ход процесса с участием катализатора

$\vec{E}_A$ и $\overleftarrow{E}_A$ – энергия активации, соответственно прямой и обратной химических реакций, требуемая для превращения веществ в отсутствие катализатора;

E_{AK+B} – энергия активации образования первого активированного комплекса;

E_{AKB} – энергия, необходимая на образование второго активированного комплекса, образованного катализатором;

ΔH – тепловой эффект реакции, не зависящий от внесения катализатора.

Внесенный в сферу реакции катализатор становится участником реакции, и суммарное значение энтальпии исходного состояния рассчитывается с учетом его энтальпии:

$$\Sigma H_{\text{исх}} = H_{A_2} + H_{B_2} + H_K,$$

где H_K – энтальпия катализирующего вещества, аналогично суммарное значение энтальпии для продуктов реакции:

$$\Sigma H_{\text{прод}} = H_{2AB} + H_K.$$

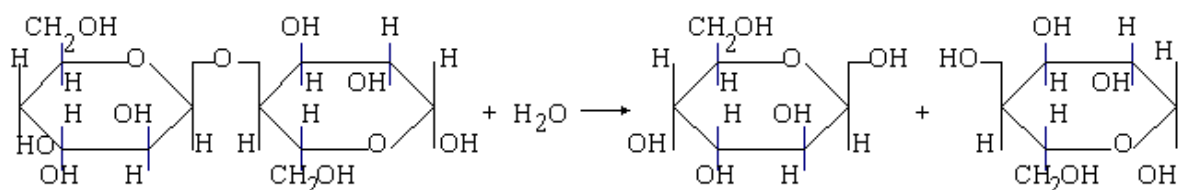
Суммарную энтальпию каталитического процесса можно представить:

$$\Delta H = \Sigma H_{2AB} - \Sigma H_{A_2+B_2} = H_{2AB} + H_K - (H_{A_2} + H_{B_2} + H_K) = H_{2AB} - \Sigma H_{A_2+B_2}.$$

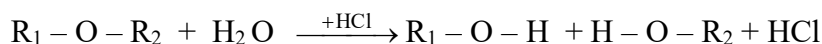
Из этого уравнения следует, что энтальпия промежуточных стадий не влияет на энтальпию основной реакции (согласно закону Гесса), а, следовательно, катализатор не оказывает влияния на энтальпию основной реакции. Кроме того, катализатор значительно снижает энергию активации прямой и обратной реакций, но в разной мере.

В реальных условиях энергия активации E_{AK+B} , соответствующая 1-му максимуму на кривой I может, наоборот, оказаться меньше, чем энергия активации E_{AKB} , необходимая на образование второго активированного комплекса – 2-ой максимум.

ПРИМЕР 24.



Гидролиз поли- и дисахаридов практически не протекает в присутствии одной воды при нормальной температуре, хотя общую схему реакции можно написать следующим образом: Рассмотрим механизм действия кислотно-основного катализа на примере гидролиза дисахарида.

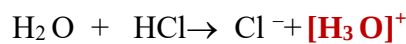


На схеме R_1 и R_2 радикалы, образующие дисахарид.

Механизм воздействия такого катализатора на реакцию можно выразить следующими уравнениями:

1) Возникновение *первого активированного комплекса* – *иона гидроксония*

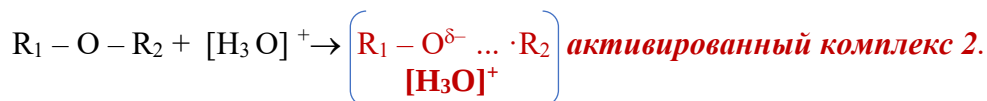
вызвано сольватацией молекул соляной кислоты, которая в водных растворах проявляет кислотные свойства и легко отдает ион водорода, который тут же присоединяется к молекуле воды за счет имеющейся у нее свободной неподеленной пары электронов. Полученная



↑
активированный комплекс 1.

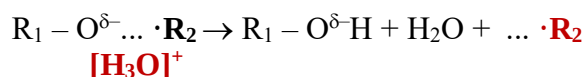
частица чрезвычайно активна и способна воздействовать на другие молекулы, разрушая их.

2) В данном случае воздействию подвергается эфирная связь в молекуле дисахарида. Разрушение происходит через образование *второго активированного комплекса*, который

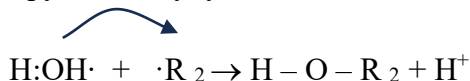


возникает также за счет избыточного положительного заряда, имеющегося у иона гидроксония и частичного избыточного отрицательного заряда на кислороде простой эфирной связи.

3) Полученный комплекс крайне неустойчив и **распадается** по месту одной из эфирных связей с образованием одноатомного спирта, который забирает себе ион H^+ от гидроксония. Образуется спирт, молекула воды и свободный, очень активный радикал ($\cdot R_2$), по схеме:



4) Далее радикал, действуя на молекулу воды, отнимает от нее недостающую ему гидроксильную группу, образуя вторую молекулу одноатомного спирта, а в растворе остается свободный ион водорода:



затем весь процесс повторяется до установления равновесия.



Образование активированных комплексов, в данном случае, полностью соответствует графику изменения энергии в катализируемом процессе.

1.2.5. Расчет значения энергии активации

Значение энергии активации можно рассчитать по известным величинам констант скоростей при двух различных температурах.

Для k_1 , T_1 и для k_2 , T_2 напомним выражения уравнений Аррениуса.

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-E_a/RT_1}, k_2 = k_0 \cdot e^{-E_a/RT_2}.$$

Далее, разделив выражение второй константы на выражение первой, получим:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 \cdot e^{-E_a/RT_2}}{k_0 \cdot e^{-E_a/RT_1}}; \quad \frac{k_2}{k_1} = e^{-E_a/RT_2} \cdot e^{+E_a/RT_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Прологарифмировав данное выражение, получим: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$

Таким образом, значение энергии активации можно рассчитать по формуле:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}.$$

Для решения задач на тему «концентрации» необходимо различать типы химических реакций: **ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ**.

Обратимые реакции относят к особому типу химических реакций, поскольку в условиях промышленного производства в замкнутой системе практически не существует необратимых процессов. Понятие обратимости тесно связано с **УЧЕНИЕМ О РАВНОВЕСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**, см. раздел 1.3.

Тем не менее, при решении задач следует учесть, что в случае обратимых процессов *исходная концентрация вещества* ($C_{исх}$) тратится на *количество прореагировавшего вещества* (ΔC) и *остаток не прореагировавшего компонента* ($[C]$): $C_{исх} = [C] + \Delta C$.

В начале реакции, если не предусмотрены иные условия, ее продуктов еще нет, поэтому их концентрации равны 0. Изменение концентраций продуктов реакции при наступлении равновесия численно равны равновесным концентрациям веществ.

ПРИМЕР 25.

Дана реакция: $2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Рассчитать равновесные концентрации компонентов, если $C_{исх}(\text{HCl}) = 0,5$, а прореагировало 0,1 моль/л.

Решение: 1) Для решения задачи заполним таблицу данных (затененные графы). 2) По коэффициентам уравнения определим количества прореагировавших веществ H_2 и Cl_2 и запишем их равновесные концентрации ($[...] = |\Delta C|$). 3) Рассчитаем равновесную концентрацию HCl .

Компоненты реакции	Дано: Вступило в реакцию	Рассчитать:	Дано: Прореагировало	ΔC для H_2 и Cl_2 определяется по соотношению компонентов в уравнении реакции
	$C_{исх}$	$[C] = C_{исх} - \Delta C$	ΔC	
HCl	0,5	$0,5 - 0,1 = 0,4$	0,1	
H_2	0	$ 0,5 $	0,5	
Cl_2	0	$ 0,5 $	0,5	

ПРИМЕР 26.

Какова скорость реакции превращения $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$, при $127^\circ C$ и давлении 480 мм рт.ст., если $k_0 = 1,9 \cdot 10^{11} c^{-1}$, $E_A = 82$ кДж/моль.

Решение: 1) Для решения задачи необходим перевод единиц измерения в систему СИ. $T = 127 + 273 = 400$ К; 480 мм рт.ст. = $480 \cdot 101300 / 760 = 63979$ Па; $R = 8,31$ Дж/моль·К. 2) Расчет концентрации газообразных веществ ведется по уравнению: $P \cdot V = m/M \cdot R \cdot T$, где $m/M \cdot V = C_M$ – молярная концентрации N_2O_4 . Следовательно, $C_M = P/R \cdot T = 63979 / 8,31 \cdot 400 = 19,3$ моль/л. 3) Далее, по уравнению Аррениуса, рассчитаем константу скорости прямой реакции: $\vec{k} = \vec{k}_0 \cdot e^{-E_A/RT} = \vec{k} = 1,9 \cdot 10^{11} \cdot 2,7^{-82000/8,31 \cdot 400} = 1,9 \cdot 10^{11} \cdot 1,87 \cdot 10^{-11} = 3,55 c^{-1}$. 4) Расчет скорости реакции выполним, согласно закону действующих масс: $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_{N_2O_4} = 3,55 \cdot 19,3 = 68,5$ моль/л·с.

ПРИМЕР 27.

Во сколько раз нужно уменьшить концентрацию оксида азота (II) в реакции: $2NO + O_{2(воздух)} \leftrightarrow 2NO_2$, чтобы скорость реакции уменьшилась в 2 раза (н.у.).

Решение: 1) Все вещества в реакции – газообразные, но концентрация кислорода воздуха в условиях открытой системы практически не меняется, поэтому расчет скорости прямой реакции соответствует уравнению: $\vec{v} = \vec{k} \cdot (C_{NO})^2$. 2) Выразим концентрацию NO после изменения, как $C_{NO}^* = C_{NO}/x$, так мы еще не знаем, во сколько она уменьшилась (в x раз). 3) Скорость реакции после изменения концентрации: $\vec{v}^* = \vec{k} \cdot (C_{NO}^*)^2 = \vec{k} \cdot (C_{NO}/x)^2$. 4) Известно, что скорость уменьшилась в 2 раза, поэтому $\vec{v}^* = \vec{v}/2$, при этом константа скорости неизменна. 5) Выразив отношение скоростей, получим: $2 = \vec{v}/\vec{v}^* = (C_{NO})^2/(C_{NO}/x)^2 = x^2 \cdot (C_{NO})^2/(C_{NO})^2$, откуда $x = 2^{1/2} \cong 1,41$.

Задания к разделу 1.2

В задачах $C_{исх}$ обозначены, как $C_{конкретного\ в-ва}$, например C_A – исходная концентрация вещества «А»; $[A]$ – равновесная концентрация вещества «А»; $\tau = 0$ – начальный момент времени, $\tau \neq 0$ – время, прошедшее от начала реакции; ΔC – количество прореагировавшего вещества; v – скорость реакции; k – константа скорости. При расчете скорости реакции НЕ следует учитывать вещества, которые находятся в твердой фазе. Для решения задач, связанных с изменением концентрации реагирующих веществ, следует использовать таблицу пересчета концентраций (пример 25).

1.	Константа скорости реакции $2A_{г} + B_{г} \leftrightarrow C_{г}$ равна 0,8. C_A и C_B равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $1,5 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции при $\tau \neq 0$, $[B]$ оказалась равной $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна $[A]$ и $v_{\tau \neq 0}$.
2.	В системе $2NO_{г} + Cl_{2г} \leftrightarrow 2NOCl_{г}$. C_{NO} и C_{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 50 % NO?

3. Скорость химической реакции $2\text{NO}_{\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\text{г}}$ при $C_{\text{NO}} = 0,3 \text{ моль/л}$ и $C_{\text{O}_2} = 0,15 \text{ моль/л}$ составила $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Найти значение k скорости реакции.
4. При 508°C константа скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ равна 0,16, C_{H_2} и C_{I_2} равны 0,04 моль/л и 0,05 моль/л , соответственно. Определить $v_{\tau=0}$ реакции и скорость $v_{\tau \neq 0}$, когда C_{H_2} 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 $\text{S}_{\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} \rightarrow \text{SO}_{2\text{г}}$ 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 $2\text{A}_{\text{г}} + \text{B}_{\text{г}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{г}}$ не изменилась?
7. k реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ равна 0,8. $C_{\text{N}_2} = 0,049 \text{ моль/л}$, $C_{\text{O}_2} = 0,01 \text{ моль/л}$. Определить их концентрации в момент, когда образовалось 0,005 моль/л NO , и $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$.
8. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Концентрации исходных веществ были: $\text{NO} - 0,03 \text{ моль/л}$, $\text{O}_2 - 0,05 \text{ моль/л}$. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию O_2 до 0,1 моль/л и концентрацию NO до 0,06 моль/л ?
9. Окисление серы и оксида серы (IV) идут по уравнениям: $\text{S}_{\text{тв}} + \text{O}_{2\text{г}} \leftrightarrow \text{SO}_{2\text{г}}$; $2\text{SO}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3\text{г}}$. Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза.
10. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$, 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. Для реакции $\text{A}_{\text{г}} + 2\text{B}_{\text{г}} \leftrightarrow 3\text{C}_{\text{г}}$ $\vec{k} = 0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. C_{A}^1 и C_{B}^1 равны 1,0 моль/л и 3,0 моль/л , соответственно. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,8 моль/л . Вычислить, чему стала равна C_{A}^{11} и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
12. Начальные концентрации веществ (моль/л) в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ были равны: $\text{CO} = 0,5$; $\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = 0,6$; $\text{CO}_2 = 0,4$; $\text{H}_2 = 0$. Вычислить концентрации всех веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O и скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,2$.
13. В процессе реакции $3\text{A}_{\text{г}} + 4\text{B}_{\text{г}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{г}}$ концентрация вещества А уменьшилась на 0,06 моль/л . Как изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если C_{A} и C_{B} были равны 2,5 моль/л и 4,5 моль/л , соответственно, а $\vec{k} = 0,3$.
14. Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. $C_{\text{N}_2} = 1,2$; $C_{\text{H}_2} = 2,2$ (моль/л). Определить концентрации N_2 и H_2 в момент достижения продукта реакции NH_3 концентрации 0,4 моль/л ? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,4$. Расчет концентраций вести по таблице.
15. $\vec{k} = 0,4$. Рассчитать скорость прямой реакции $\text{CO}_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} \leftrightarrow \text{H}_{2\text{г}} + \text{CO}_{2\text{г}}$, в начальный момент времени (при τ_1) при концентрациях (моль/л) веществ: $C_{\text{CO}} = 0,24$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$; $C_{\text{CO}_2} = 0,3$; $C_{\text{H}_2} = 0,1$ и в момент времени (τ_2) после того, как прореагировало 40 % CO . Вычислить конечные концентрации всех веществ.
16. Рассчитать v_{τ_1} и v_{τ_2} прямой реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$, при $\vec{k} = 0,4$. Если в момент времени τ_1 $C_{\text{H}_2} = 0,049$; $C_{\text{I}_2} = 0,024$ и $C_{\text{HI}} = 0,01$ (моль/л) и при τ_2 , когда концентрация водорода уменьшится на 0,012 моль/л . Найти предварительно концентрации всех участвующих в реакции веществ с помощью таблицы.
17. При некоторой температуре константа скорости ($\vec{k}$) реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ равна 0,16. Начальные концентрации $\text{H}_2 - 0,04 \text{ моль/л}$; $\text{I}_2 - 0,05 \text{ моль/л}$. Определить начальную скорость реакции и скорость в момент, когда концентрация водорода уменьшилась вдвое.
18. Для реакции $2\text{NO}_{\text{г}} + \text{Cl}_{2\text{г}} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{\text{г}}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны 0,4 и 0,4 (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 I_2 при $443^\circ C$ равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с, когда $[H_2] = [I_2] = 1$ моль/л. Скорость распада HI при той же температуре и при $[HI] = 1$ моль/л равна $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Вычислить отношение $\vec{k}/\bar{k}$ при данной температуре.
20. Средняя скорость реакции $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$ $v_{CP} = 0,04$ моль/л·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? Сколько веществ прореагировало за это время?
21. Во сколько раз следует увеличить концентрацию окиси углерода (II) в системе: $2CO_{г} \leftrightarrow CO_{2г} + C_{ТВ}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?
22. Рассчитать для $2CO_{г} + O_{2г} \leftrightarrow 2CO_{2г}$ значение k , если при концентрации веществ CO и O_2 равных, соответственно 0,02 моль/л и 0,0065 моль/л, скорость реакции равна $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с.
23. Для прямой реакции $2A_{г} + B_{г} \leftrightarrow 2C_{г}$ $k = 0,8$ л²·моль⁻²·с⁻¹. Начальные концентрации (моль/л) $C_{оА} = 0,3$ и $C_{оВ} = 0,5$. В результате реакции концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции $v_{t=0}$ и $v_{t \neq 0}$. Составить таблицу концентраций.
24. Реакция идет по уравнению $4NH_{3г} + 5O_{2г} \leftrightarrow 4NO_{г} + 6H_2O_{пар}$. Как изменить скорость прямой реакции, если увеличить давление в 2 раза?
25. Во сколько раз изменится скорость реакции $2CO_{г} + O_{2г} \leftrightarrow 2CO_{2г}$, если концентрацию CO увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества O_2 уменьшить в 2 раза?
26. Для прямой гомогенной реакции $A_{г} + 2B_{г} \leftrightarrow C_{г}$ $k = 0,3$ л²·моль⁻²·с⁻¹. Начальные концентрации (моль/л) $C_A = 2$ и $C_B = 2,5$. В результате реакции концентрация вещества В оказалась равной 0,8 моль/л. Вычислить скорости реакции $v_{t=0}$ и $v_{t \neq 0}$. Составить таблицу концентраций.
27. В системе $2NO_{г} + Cl_{2г} \leftrightarrow 2NOCl_{г}$ $C_{NO} = C_{Cl_2} = 0,2$ моль/л, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота? Составить таблицу концентраций.
28. В сосуд емкостью 1,25 л ввели 0,4 г паров серы и 0,8 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $S_{г} + O_{2г} \rightarrow SO_{2г}$ в начальный момент будет отличаться от скорости в момент, когда прореагировало 20 % серы? Составить таблицу концентраций.
29. Реакция между А и В протекает по уравнению: $2A + B \leftrightarrow C$. $\vec{k} = 0,3$. Вычислить скорости химической реакции в начальный момент, когда $C_A = 3$, а $C_B = 2$ (моль/л), и в момент, когда в реакционной смеси останется 60 % вещества В. Составить таблицу концентраций.
30. В процессе реакции $3A + 4B \leftrightarrow C$ концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л. Как при этом изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{t=0}$ и $v_{t \neq 0}$, если C_A и C_B были равны 2,0 и 3,0 (моль/л), соответственно, а $\vec{k} = 0,2$.
31. Для реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. $C_{N_2} = 1,0$; $C_{H_2} = 2,0$ (моль/л). Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH_3 концентрации 0,2 моль/л? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{t=0}$ и $v_{t \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,3$. Составить таблицу концентраций.
32. Рассчитать скорость v_{t1} прямой реакции $CO_{г} + H_2O_{г} \leftrightarrow H_{2г} + CO_{2г}$, если $\vec{k} = 0,3$ в некоторый момент времени t_1 при $C_{CO} = 0,3$; $C_{H_2O} = 0,5$; $C_{CO_2} = 0,1$; $C_{H_2} = 0,2$ (моль/л). Вычислить концентрации всех веществ и v_{t2} в реакции при t_2 , если успело прореагировать 20 % CO. Составить таблицу концентраций.
33. Для реакции $2NO_{г} + Cl_{2г} \leftrightarrow 2NOCl_{г}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны 0,2 и 0,3 (моль/л), соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 30 % оксида азота?
34. Для реакции $2A_{г} + B_{г} \leftrightarrow 2C_{г}$ начальные концентрации составили: $C_A = 0,2$ и $C_B = 0,4$ (моль/л). $\vec{k} = 0,4$ л²·моль⁻²·с⁻¹. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить новые концентрации (по таблице) и скорости реакций $v_{t=0}$ и $v_{t \neq 0}$.

35. Для реакции $2A_{\Gamma} + 3B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ $\vec{k} = 0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации C_A и C_B равны 1,0 и 1,5 ($\text{моль}/\text{л}$), соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В оказалась равной 1,0 $\text{моль}/\text{л}$. Вычислить с помощью таблицы, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
36. Для реакции: $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ $\vec{k} = 0,16 \text{ л}^3 \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $C_{N_2} = 0,03$; $C_{H_2} = 0,09$ ($\text{моль}/\text{л}$). Определить начальную скорость ($v_{\tau=0}$) реакции и скорость ($v_{\tau \neq 0}$), когда концентрация водорода уменьшилась на 20 %.
37. В сосуд емкостью 15 л ввели 4,8 г паров серы и 9,6 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $S_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \rightarrow SO_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
38. Для реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ $\vec{k} = 0,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $C_{N_2} = 0,08$; $C_{O_2} = 0,02$ ($\text{моль}/\text{л}$). Определить с помощью таблицы концентрацию этих веществ в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось 0,01 $\text{моль}/\text{л}$ NO, и скорости ($v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$) реакции.
39. Реакция протекает по уравнению: $2A + B \leftrightarrow C$, начальные концентрации ($\text{моль}/\text{л}$) $C_A = 3$, а $C_B = 2$, $\vec{k} = 0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислить скорости реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 30 % от исходного количества вещества В. Концентрации пересчитать по таблице.
40. Для реакции: $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ $C_{N_2} = 0,6$; $C_{H_2} = 1,1$ ($\text{моль}/\text{л}$). Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$ в момент достижения продуктом реакции (NH_3) концентрации 0,2 $\text{моль}/\text{л}$, если $\vec{k} = 0,5$.
41. Для реакции $2NO_{\Gamma} + Cl_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NOCl_{\Gamma}$ C_{NO} и C_{Cl_2} равны 0,3 и 0,2 ($\text{моль}/\text{л}$), соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 40 % оксида азота? Концентрации пересчитать по таблице.
42. Для реакции $2A_{\Gamma} + 3B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ $\vec{k} = 0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации C_A и C_B равны 0,1 и 0,3 $\text{моль}/\text{л}$, 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 при $T_1 = 280 \text{ К}$ $\vec{k}_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при $T_2 = 390 \text{ К}$, $\vec{k}_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить во сколько раз изменится скорость при повышении температуры от 280 К до 290 К. Соблюдается ли правило Вант-Гоффа?
44. $E_A = 249 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\vec{k}_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Определить значение $\vec{k}$ реакции $A \leftrightarrow B + C$ при 700 К. При какой температуре скорость реакции будет в 2 раза больше, чем при 700 К ?
45. Во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении T от 1000 до 1010 К, если $E_A = 581,6 \text{ кДж}/\text{моль}$? 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 $\vec{k}_0 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 54,4 \text{ кДж}/\text{моль}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении t от 27°C до 1027°C ?
47. Какой должна быть E_A , чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза при возрастании t на 10^0 в интервале температур: а) около 300 К; б) около 1000 К?
48. Определить константы скорости реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ при 862 К и 718 К, если $\vec{k}_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 39,45 \text{ кДж}/\text{моль}$.
49. Определить E_A 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 $t = 27^\circ\text{C}$ протекает реакция $A + B \rightarrow C$, энергия активации которой равна $45 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\vec{k}_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при $t = 127^\circ\text{C}$?
51. Какова скорость прямой реакции $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ при 227°C и давлении 380 мм рт.ст., если $\vec{k}_0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 58,6 \text{ кДж}/\text{моль}$? Для расчета применить уравнение состояния идеального газа. Расчет вести в системе СИ.

52.	$\vec{k}_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 22,88 \text{ кДж/моль}$. Во сколько раз увеличится скорость процесса $A + B \rightarrow AB$ при повышении температуры от 400 К до 500 К?
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.	Согласно правилу Вант-Гоффа скорость некоторой химической реакции удваивается при повышении температуры на 10 градусов. Определить E_A 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 $E_A = 250 \text{ кДж/моль}$? Соблюдается ли здесь правило Вант-Гоффа?
56.	На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз? $\gamma = 2$.
57.	Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 40 градусов скорость возросла в 15 раз?
58.	При $T = 393 \text{ К}$ реакция заканчивается за 20 мин. За какое время эта реакция закончится при $T = 443 \text{ К}$, если $\gamma = 2$?
59.	Чему равна энергия активации реакции, если при повышении T от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
60.	При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени будет длиться та же реакция при 293 К, если $\gamma = 4$?
61.	Температурный коэффициент скорости прямой реакции $2HI \leftrightarrow H_2 + I_2$ равен 2. Вычислить $\vec{k}_1$ этой реакции при $T_1 = 670 \text{ К}$, если при $T_2 = 650 \text{ К}$ $\vec{k}_2 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
62.	$\vec{k}_1 = 1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 273 \text{ К}$, а при $T = 303 \text{ К}$ $\vec{k}_2 = 6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. 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 T от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
65.	Вычислить энергию активации реакции $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$, если $\vec{k}_1$ и $\vec{k}_2$ 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.	E_A реакции $N_2O_5 \leftrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$ равна 103 кДж/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 E_A и $\vec{k}$ реакции: $CO_2 + H_2O_{\text{пар}} \leftrightarrow CO + H_2$ при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 К и 313 К равны, соответственно $3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
68.	Энергия активации реакции $NO + O_3 \leftrightarrow NO_2 + O_2$ равна 100 кДж/моль . Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 К до 310 К?
69.	Для некоторой реакции при 303 К и 306 К константы скорости, 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 $2HI \leftrightarrow H_2 + I_2$ равна 186 кДж/моль . Рассчитайте $\vec{k}$ реакции при 700 К, если при $T = 456 \text{ К}$ $\vec{k} = 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
71.	Каково значение E_A 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.	$\vec{k} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 20 °С и $\vec{k} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 50 °С. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 30 °С.
76.	При 10 °С реакция заканчивается за 95 с, а при 20 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
77.	При 37 °С реакция заканчивается за 150 с, а при 47 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
78.	При 7 °С реакция заканчивается за 120 с, а при 27 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
79.	Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 30 °С до 50 °С, если энергия активации равна $125,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.
80.	Во сколько раз возрастет v реакции при повышении температуры с 27 °С до 47 °С, если E_A равна $83,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.
81.	Во сколько раз увеличится $\vec{k}$ реакции при повышении температуры от 300 К до 400 К, если $E_A = 111 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$? 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 °С и 0,6 при 35 °С. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 70 °С.

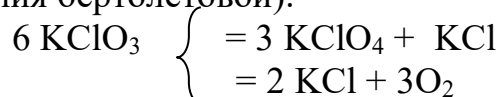
1.3. Химическое равновесие

1.3.1. Типы химических реакций

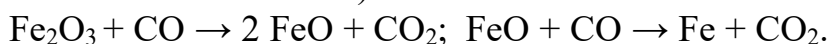
Все типы химических реакций можно подразделить на простые и сложные. К **ПРОСТЫМ** – относят реакции, в которых происходит обычное столкновение молекул, приводящее к образованию нового вещества.

СЛОЖНЫЕ подразделяются на:

- **ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ**, идущие в одну сторону, но протекающие одновременно (реакция разложения бертолетовой):



- **ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ**, где одна реакция, предшествует другой (реакции, лежащие в основе выплавки стали):

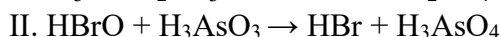
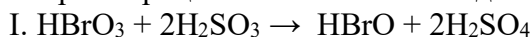


- **СОПРЯЖЕННЫЕ**, в которых одна реакция идет только в присутствии другой.

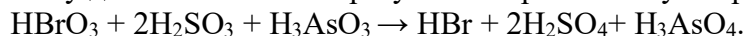
ПРИМЕР 28.

а) Сопряженной реакцией может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO_3 непосредственно окисляет

сернистую кислоту H_2SO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . Если подействовать бромноватой кислотой на смесь сернистой и мышьяковистой кислот, то окисляться будут и та и другая кислота. Рассмотрим подробнее, что происходит в данной системе из смеси кислот. Для ответа на этот вопрос нужно рассмотреть процесс окисления по стадиям:

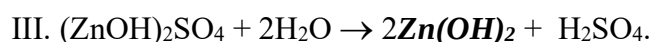
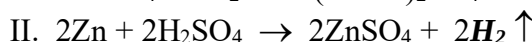
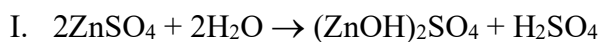


Образующееся в результате сложной химической реакции промежуточное вещество HBrO обладает настолько высокой реакционной способностью, что может окислять мышьяковистую кислоту до мышьяковой. В результате протекает суммарная реакция:

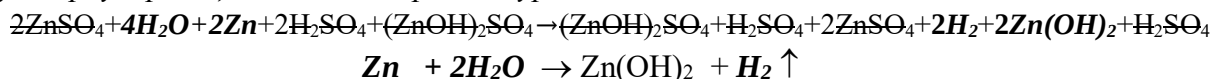


Прохождение подобного стадийного процесса легко доказывается с помощью расчета электрхимических потенциалов по стадиям.

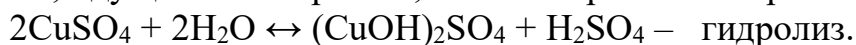
б) Цинк вступает в химическую реакцию с водой при нормальных условиях только в присутствии соли сульфата цинка, поскольку в результате гидролиза соли образуется серная кислота. Кислота взаимодействует с активным металлом, вытесняющим из нее водород. Гидроксосульфат цинка, в результате понижения концентрации серной кислоты, подвергается дальнейшему гидролизу с образованием гидроксида цинка и процесс оказывается стадийным:



Суммарную реакцию можно выразить уравнением:

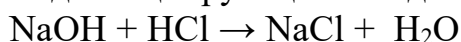


- **ОБРАТИМЫЕ**, идущие как в прямом, так и в обратном направлении:



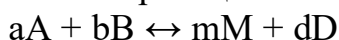
- **НЕОБРАТИМЫЕ**, процессы, скорость которых в прямом направлении намного превышает скорость обратной реакции. Такие реакции при определенных условиях практически идут до конца. Факторами необратимости являются:

- выделение газа: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
- образование осадка: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$
- образование малодиссоциирующего соединения:



1.3.2. Константа равновесия химической реакции

Если какая-либо химическая реакция:



протекает в условиях закрытой системы, происходит постепенное накопление продуктов реакции в данном объеме реакционного пространства. В начале реакции, когда новых частиц мало, вероятность из взаимного столкновения невелика, а следовательно, и скорость течения обратного процесса также невелика.

С течением времени скорость прямой реакции замедляется, а обратной — возрастает.

Если термодинамические условия процесса остаются постоянными, то через определенный момент времени скорости прямой и обратной реакций станут равными: $\vec{v} = \bar{v}$ (рис. 8). Величины же констант скоростей (интенсивность прямой и обратной реакций) постоянны, но не равны друг другу: $k^{\rightarrow} \neq k^{\leftarrow}$.

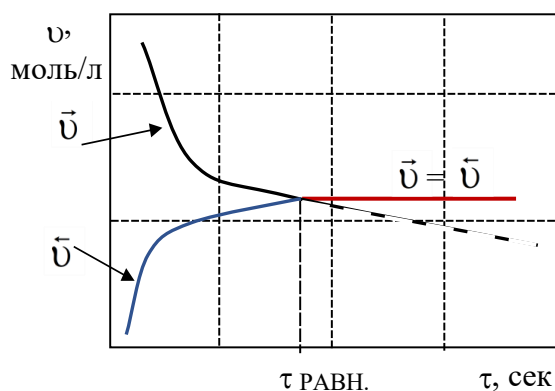


Рис. 8. Скорость обратимой химической реакции

Концентрации реагентов в состоянии равновесия называются **РАВНОВЕСНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ**.

Равновесные концентрации могут быть выражены в моль/л либо как парциальные давления (в случае газо-фазных реакций). Разделив обе части равенства:

$$\vec{k} [A]^a \cdot [B]^b = \bar{k} [M]^m \cdot [D]^d$$

на $\bar{k} [M]^m \cdot [D]^d$, получим отношение констант скоростей, то есть постоянную величину, которая называется **КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ (K)**: $K = \vec{k} / \bar{k}$.

В отличие от скорости реакции и ее константы,

- **константа равновесия** не зависит от механизма протекания химического процесса.

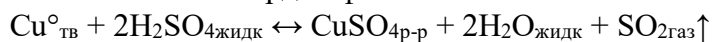
- **Константа равновесия** может быть рассчитана непосредственно из значений равновесных концентраций и определяется соотношением произведений равновесных концентраций реагентов, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$K = [M]^m \times [D]^d / [A]^a \times [B]^b.$$

- **Константа равновесия** зависит от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции.

ПРИМЕР 29.

Если химическая реакция протекает в гетерогенной газо-фазной среде, константа равновесия определяется лишь компонентами, находящимися в газообразном, жидком или твердом состоянии и не зависит от количества твердой фазы.



$$K = ([\text{CuSO}_{4\text{р-р}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}]^2 [\text{SO}_{2\text{газ}}]) / [\text{H}_2\text{SO}_{4\text{жидк}}]^2$$

- **Константа равновесия** определяет условия смещения этого равновесия, а также полноту протекания химической реакции.

ПРИМЕР 30.

Если $K=1$, можно считать, что химическая реакция полностью обратима, поскольку продукты реакции и исходные вещества находятся в эквимоллярных соотношениях, то есть в полном соответствии с уравнением реакции. Чем больше величина константы равновесия отклоняется от единицы, тем более необратимой является реакция.

Так, константа равновесия реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ составляет $1,75 \cdot 10^{-5}$. Это означает, что продуктов реакции в растворе практически не существует, то есть равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ. Иными словами, в водном растворе преимущественно существуют не ионы, а молекулы кислоты.

Диссоциация HI в водном растворе протекает практически до конца, так как константа равновесия этой реакции: $\text{HI} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$ составляет 10^{11} . При таком значении константы можно считать, что вся кислота в водном растворе существует только в виде ионов.

- **Константа равновесия** характеризует состояние равновесия всего процесса. Это означает, что поскольку при постоянных термодинамических параметрах константа равновесия – величина постоянная, изменение хотя бы одной из концентраций реагирующих веществ необходимо влечет за собой изменение всех других равновесных концентраций, то есть приводит к сдвигу равновесия.

Состояние равновесия определяется только равенством скоростей прямой и обратной реакций, при этом сами значения скоростей могут быть сколь угодно большими или маленькими. Равновесие данной системы может длиться сколь угодно долго, пока существуют заданные термодинамические условия.

Существует принцип, согласно которому при изменении внешних условий происходит сдвиг равновесия, называемый **ПРИНЦИПОМ ЛЕ ШАТЛЬЕ**.

Если равновесная система подверглась внешнему воздействию, то реакция системы будет направлена на уменьшение этого воздействия.

Рассмотрим реакцию: $\text{SO}_{3\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}, \Delta H < 0$

1. *Повышение давления* сдвигает равновесие в сторону уменьшения объема газообразных продуктов (в сторону уменьшения числа молей газа $\rightarrow$).

2. *Увеличение объема* снижает давление, следовательно, равновесие направлено на увеличение числа молей газа $\leftarrow$.

3. *Увеличение концентрации* одного из веществ (например H_2O) сдвигает процесс в сторону его уменьшения $\rightarrow$.

4. *Изменение температуры химической реакции* влияет на сдвиг равновесия обратимых процессов. Влияние температуры реакции на константу равновесия зависит от того, экзотермическим является процесс или эндотермическим.

В случае **экзотермического процесса**, при повышении температуры, реакция системы будет направлена в сторону ее уменьшения, то есть в сторону эндотермической реакции.

В случае **эндотермического процесса**, при повышении температуры, реакция системы будет направлена также в сторону уменьшения температуры, то есть в сторону экзотермической реакции.

ПРИМЕР 31.

1. $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightarrow \text{охл.} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}, \Delta H < 0$ (экзотермический процесс), поэтому $\uparrow T$ способствует обратной реакции.

2. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}, \Delta H > 0$ (эндотермический процесс), поэтому $\uparrow T$ смещает равновесие в сторону продуктов реакции.

1.3.3. Примеры решения задач и расчеты констант равновесия

Равновесные концентрации принято обозначать квадратными скобками: $[C]$.

ПРИМЕР 32.

Вычислить константу равновесия реакции: $\text{COCl}_{2\text{г}} \leftrightarrow \text{CO}_{\text{г}} + \text{Cl}_{2\text{г}}$ (при 25°C).

Решение:

Рассчитаем значения $\Delta H_{\text{ХР}}$, $\Delta S_{\text{ХР}}$ и $\Delta G_{\text{ХР}}$ данной реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий образования компонентов реакции, взятых из таблиц (см. Приложение 1).

$$\Delta H_{\text{ХР}} = \sum \Delta H^{\circ} f_{298} \cdot n_i - \sum \Delta H^{\circ} f_{298} \cdot m_i; \Delta H_{\text{ХР}} = \Delta H^{\circ} f_{298\text{CO}_2} + \Delta H^{\circ} f_{298\text{Cl}_2} - \Delta H^{\circ} f_{298\text{COCl}_2} = -110,5 + 0 - (-220,9) = +110,4 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{ХР}} = \sum S^{\circ} f_{298} \cdot n_i - \sum S^{\circ} f_{298} \cdot m_i; \Delta S_{\text{ХР}} = S^{\circ} f_{298\text{CO}_2} + S^{\circ} f_{298\text{Cl}_2} - S^{\circ} f_{298\text{COCl}_2} = 197,5 + 223,0 - 283,7 = 136,8 \text{ Дж} = 0,137 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ} f_T = \Delta H_{\text{ХР}} - T \cdot \Delta S_{\text{ХР}}; \Delta G^{\circ} f_{298} = +110,4 - 298 \cdot 0,137 = +69,57 \text{ кДж} = 69570 \text{ Дж}.$$

Для расчета константы равновесия используем уравнение изотермы:

$$\Delta G f_T = \Delta G^{\circ} f_{298} + R \cdot T \cdot 2,3 \cdot \lg K.$$

При условии равновесия $\Delta G f_T = 0$, откуда $0 = \Delta G^{\circ} f_{298} + R \cdot T \cdot 2,3 \cdot \lg K$; $\Delta G^{\circ} f_{298} = -R \cdot T \cdot 2,3 \cdot \lg K$, таким образом $\lg K = -69570 / (8,3 \cdot 298 \cdot 2,3)$, откуда $K = 10^{-14,1} = 7,9 \cdot 10^{-15}$.

ПРИМЕР 33.

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

Решение:

Определим величину константы равновесия по исходным данным:

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

Константа равновесия при заданных термодинамических условиях – величина постоянная, таким образом, новые равновесные концентрации можно сосчитать, используя таблицу:

Условие задачи	Дано: Вступило в реакцию	Рассчитать	Прореагировало	Подставим выраженные значения равновесных концентраций в уравнение для расчета константы равновесия
	$C_{\text{исх}}$	$[C] = C_{\text{исх}} - \Delta C$	ΔC	
$\text{SO}_{2\Gamma}$	0,2	$0,2 - x$	x	
$\text{NO}_{2\Gamma}$	0,1+0,3	$0,4 - x$	x	
NO_{Γ}	0,4	$0,4 + x$	x	
$\text{SO}_{3\Gamma}$	0,2	$0,2 + x$	x	

В таблице за «х» обозначены количества прореагировавших веществ. Так как в уравнении нет коэффициентов, то эти значения одинаковы. Исходные вещества теряют х моль, а продукты реакции – приобретают эти же количества х моль.

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

Решая это уравнение относительно х, получаем квадратное уравнение: $3x^2 - 3x + 0,24 = 0$.

$$x_{1,2} = \frac{-3 \pm \sqrt{3^2 - 4 \cdot 3 \cdot 0,24}}{2 \cdot 3},$$

откуда $x_1 = 2,97$; $x_2 = 0,088$. По условию задачи подходит только x_2 , следовательно, новые равновесные концентрации составили: $[\text{SO}_{2\Gamma}] = 0,2 - x = 0,112$ моль/л; $[\text{NO}_{2\Gamma}] = 0,4 - x = 0,312$ моль/л; $[\text{NO}_{\Gamma}] = 0,4 + x = 0,488$ моль/л; $[\text{SO}_{3\Gamma}] = 0,2 + x = 0,288$ моль/л

ПРИМЕР 34.

Равновесные концентрации $[\text{N}_2]$, $[\text{H}_2]$ и $[\text{NH}_3]$ в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ составили соответственно: 3, 9, 4 моль/л. Определить исходные концентрации реагирующих веществ.

Решение: Заполнив таблицу исходными данными, примем, что в начале реакции продукта (аммиака) не было (0 моль/л). Следовательно, получим, что аммиака прореагировало 4 моль. По уравнению реакции на 2 моль аммиака приходится 1 моль азота, значит ΔC азота = $4/2 = 2$ моль. Водорода – в 3 раза больше, чем азота, то есть ΔC водорода = $3 \cdot 2 = 6$ моль.

Условие задачи	Рассчитать: Вступило в реакцию $C_{исх}$	Дано: $[C] = C_{исх} - \Delta C$	Прореагировало: $\Delta C = C_{исх} - [C]$
$N_2Г$	$3 + 2 = 5$	3	2
$H_2Г$	$9 + 6 = 15$	9	6
$NH_3Г$	0	4	4

Теперь осталось только найти исходные концентрации азота и водорода. Они составили 5 и 15 моль соответственно.

Задания к разделу 1.3

	<i>Пересчет концентраций вести по таблице концентраций. K_p – константа равновесия.</i>
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 C_A и C_B .
2.	Константа равновесия реакции: $FeO_К + CO_Г \leftrightarrow Fe_К + CO_{2Г}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли $C_{CO} = 0,05$; $C_{CO_2} = 0,01$ (моль/л).
3.	Равновесие реакции $CO_Г + H_2O_Г \leftrightarrow H_{2Г} + CO_{2Г}$ 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?
4.	$4HCl_Г + O_{2Г} \leftrightarrow 2H_2O_Г + 2Cl_{2Г}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации (моль/л) веществ стали: $[HCl] = 0,25$; $[O_2] = 0,2$; $[Cl_2] = 0,1$. Определить K_p и начальные концентрации исходных веществ.
5.	В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс диссоциации $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$. Начальная концентрация PCl_5 равна $2,4 \text{ моль/л}$. Равновесие установилось после того, как 33,3 % PCl_5 диссоциировало. Вычислить K_p .
6.	Равновесие в системе $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ установилось при концентрациях $H_2 = 0,25$; $I_2 = 0,05$ и $HI = 0,09$ (моль/л). Определить K_p и начальные концентрации H_2 и I_2 .
7.	Вычислить изменение ΔG^0_T в реакции димеризации оксида азота при температурах $0^\circ C$ и $100^\circ C$. Определить K_p при температурах $0^\circ C$ и $100^\circ C$. Реакция: $2NO_{2Г} \leftrightarrow N_2O_{4Г}$.
8.	Найти K реакции $N_2O_{4Г} \leftrightarrow 2NO_{2Г}$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла $0,08 \text{ моль/л}$, а к моменту наступления равновесия продиссоциировало 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 $H_{2Г} + \frac{1}{2}O_{2Г} \leftrightarrow H_2O_Г$ $\Delta G^0_{298} = -54,6 \text{ ккал/моль}$. Вычислить K_p при комнатной температуре.
11.	Для реакции $H_{2Г} + Br_{2Г} \leftrightarrow 2HBr_Г$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав смеси (в % по объему) равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 моль H_2 и 3 моль Br_2 .
12.	K_p 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 реакций $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$; $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$ константы равновесия и начальные концентрации, соответственно, равны $K_{C1} = 5,45$; $C_{исх} = 0,74 \text{ моль/л}$; $K_{C2} = 2,45$; $C_{исх} = 1,65 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации всех веществ.
14.	Для гомогенной реакции с заданными K_p и начальной концентрацией реагентов рассчитайте равновесные концентрации всех веществ: $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$, $K_C = 0,27$, $C_{исх} = 0,64 \text{ моль/л}$.
15.	Для реакции: $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ константа равновесия $K_C = 0,54$, начальные концентрации реагентов $C_{исх} = 0,37 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.

16.	Для гомогенной реакции с заданными $K_{\text{равн.}}$ и начальной концентрацией реагентов рассчитайте равновесные концентрации всех веществ: $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$, $K_C = 0,36$, $C_{\text{исх}} = 0,44 \text{ моль/л}$.
17.	Для гомогенной реакции: $2\text{NO} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$, $K_C = 0,29$, начальная концентрация реагентов $C_{\text{исх}} = 0,27 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
18.	Для реакции $\text{FeO}_{\text{К}} + \text{CO}_{\text{Г}} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{Г}}$ заданы константа равновесия и начальные концентрации газообразных реагентов, соответственно, $K_C = 13,64$; $C_{\text{исх}} = 2,05 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
19.	Для реакции $\text{CoO}_{\text{К}} + \text{CO}_{\text{Г}} \leftrightarrow \text{Co}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{Г}}$ заданы $K_p = 18,67$ и начальная концентрация $\text{CO}_{\text{Г}}$ ($C_{\text{исх}} = 1,77 \text{ моль/л}$). Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
20.	Для реакции $4\text{HCl}_{\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}} + 2\text{Cl}_{2\text{Г}}$ 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 $\text{CH}_{4\text{Г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Г}} \leftrightarrow \text{CO}_{\text{Г}} + 3\text{H}_{2\text{Г}}$ определите константу равновесия, если в начальный момент концентрация CH_4 была 0,05, $\text{H}_2\text{O} - 0,04 \text{ (моль/л)}$, а к моменту равновесия прореагировало 50 % начального количества метана.
22.	Для реакции $\text{CS}_{2\text{Г}} + 3\text{O}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\text{Г}} + 2\text{SO}_{2\text{Г}}$ рассчитайте константу равновесия и $C_{\text{исх}}$ концентрации реагентов (моль/л), если $[\text{CS}_2] = 0,5$; $[\text{O}_2] = 0,3$; $[\text{CO}_2] = 0,6 \text{ (моль/л)}$.
23.	ΔH° реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ при 298 К равно 90 кДж/моль . Начальные концентрации N_2 и O_2 равны по 1 моль/л . Найти K_p реакции и равновесные концентрации всех веществ.
24.	В системе $\text{N}_{2\text{Г}} + 3\text{H}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3\text{Г}}$, $\Delta H^\circ = -92,4 \text{ кДж}$ концентрации (моль/л) веществ составили: $[\text{NH}_3] = 4$; $[\text{N}_2] = 3$; $[\text{H}_2] = 9$. Определить: а) начальные концентрации N_2 и H_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие реакции с ростом температуры.
25.	В замкнутом сосуде протекает реакция $\text{AB}_{\text{Г}} \leftrightarrow \text{A}_{\text{Г}} + \text{B}_{\text{Г}}$. $K_p = 0,4$, а $[\text{B}] = 0,9 \text{ моль/л}$. Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось?
26.	K_p реакции $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ 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?
27.	На основании принципа Ле Шателье установить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении давления ($t = \text{const}$): а) $\text{CO}_{2\text{Г}} + 2\text{N}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{К}} + 2\text{N}_{2\text{ОГ}}$; б) $\text{CH}_{4\text{Г}} + 4\text{S}_{\text{К}} \leftrightarrow \text{CS}_{2\text{К}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}}$
28.	На основании принципа Ле Шателье установить, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах: а) $\text{CO}_{2\text{Г}} + 2\text{N}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{К}} + 2\text{N}_{2\text{ОГ}}$; б) $\text{CH}_{4\text{Г}} + 4\text{S}_{\text{К}} \leftrightarrow \text{CS}_{2\text{К}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}}$.

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

29.	$\text{H}_{2\text{Г}} + \text{I}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{HI}_{\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	43	$2\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}} + 2\text{I}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{S}_{2\text{К}} + 4\text{HI}_{\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$
30.	$\text{N}_2\text{O}_{4\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	44	$2\text{NO}_{\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$
31.	$\text{C}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{CO}_{\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	45	$2\text{C}_{\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{CO}_{\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$
32.	$2\text{NH}_{3\text{Г}} \leftrightarrow \text{N}_{2\text{Г}} + 3\text{H}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	46	$\text{C}_{\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$
33.	$\text{C}_{\text{К}} + 2\text{Cl}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{CCl}_{4\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	47	$2\text{SO}_{3\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{SO}_{2\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$
34.	$2\text{O}_{3\text{Г}} \leftrightarrow 3\text{O}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	48	$2\text{NH}_{3\text{Г}} \leftrightarrow \text{N}_{2\text{Г}} + 3\text{H}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$
35.	$\text{C}_{\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	49	$\text{C}_{\text{К}} + 2\text{Cl}_{2\text{Г}} \leftrightarrow \text{CCl}_{4\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$
36.	$2\text{SO}_{3\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{SO}_{2\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	50	$\text{N}_2\text{O}_{4\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$
37.	$6\text{HF}_{\text{Г}} + \text{N}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{NF}_{3\text{Г}} + 3\text{H}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	51	$\text{C}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{CO}_{\text{Г}}$	$\Delta H^\circ > 0$
38.	$2\text{C}_{\text{Г}} + 2\text{NO}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\text{Г}} + \text{N}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	52	$2\text{HI}_{\text{Г}} \leftrightarrow \text{H}_{2\text{Г}} + \text{I}_{2\text{Г}}$	$\Delta H^\circ < 0$

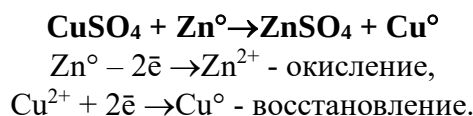
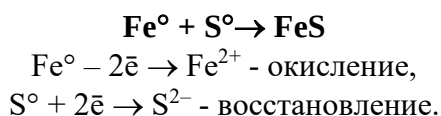
39.	$2\text{CO}_\Gamma \leftrightarrow 2\text{C}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$	53	$\text{C}_\text{K} + \text{H}_2\text{O}_\Gamma \leftrightarrow \text{CO}_\Gamma + \text{H}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$
40.	$\text{C}_\text{K} + \text{H}_2\text{O}_\Gamma \leftrightarrow \text{CO}_\Gamma + \text{H}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$	54	$2\text{C}_\Gamma + 2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\Gamma} + \text{N}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$
41.	$2\text{NO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$	55	$2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$
42.	$2\text{H}_2\text{S}_\Gamma + 2\text{I}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{S}_{2\text{K}} + 4\text{HI}_\Gamma$	$\Delta H^\circ > 0$	56	$\text{N}_{2\Gamma} + 3\text{H}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

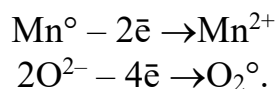
2.1. Понятие о степени окисления

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

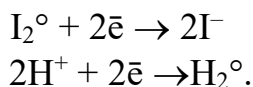
ПРИМЕР 1.



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:



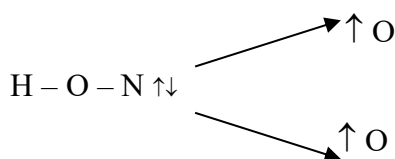
Принятие электронов снижает степень окисления в сторону отрицательного заряда:



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 не спаренных электронов.

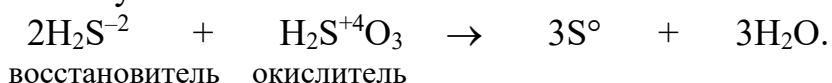
Азот в молекуле HNO_3 может образовать лишь четыре электронных пары: три – за счет обменной связи с атомами кислорода и одну общую между имеющейся электронной парой азота и двумя не спаренными электронами, оставшимися у атомов кислорода.

Аналогичное несовпадение встречается и у других атомов, например, атом углерода в молекулах $\text{C}_2^{-2}\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6^0\text{H}_{12}\text{O}_6$ (степень окисления -2 и 0, соответственно) и имеет валентность IV, характерную для всех атомов углерода в органических соединениях.

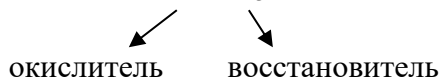
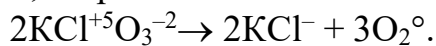
2.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций (ОВР):

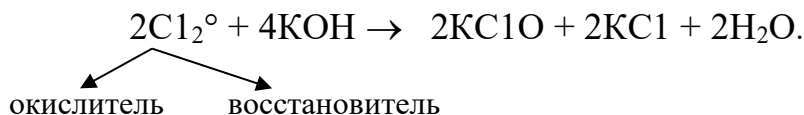
1) **МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ** – окислитель и восстановитель находятся в различных молекулах:



2) **ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ** – окислитель и восстановитель принадлежат одной молекуле, но разным атомам:



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



2.3. 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: $\text{KMnO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}^+ + \dots \rightarrow \dots$

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.

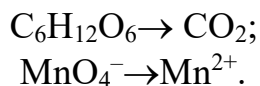
Чаще всего кислая среда создается за счет молекул серной кислоты, так как H_2SO_4 не проявляет сильного окислительного воздействия в присутствии других окислителей и не нарушает желаемый ход процесса.

Если в реакции стоит гидроксильная группа OH^- , то необходимо 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 или 0). Кроме того, учитывают, что некоторые элементы, находясь в средней

степени окисления, обладают преимущественно окислительными или восстановительными свойствами. В указанном примере $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ – типичный окислитель, а $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – восстановитель, так как содержит альдегидную группу¹³.

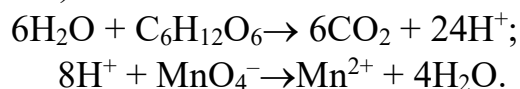
3) Согласно упрощенной схеме окислительно-восстановительных переходов (см. Приложение 2) или таблице электрохимических потенциалов (Приложение 3), определяется характер превращений¹⁴ восстановителя и окислителя с учетом среды.



4) Далее составляется баланс полуреакций. При этом, если реагент или продукт полуреакций 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:

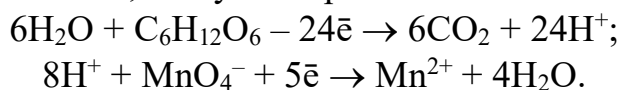
- количество атомов самого окислителя и восстановителя,
- недостаток кислорода (в кислой среде за счет молекул воды, а в щелочной – за счет гидроксильных групп),
- число атомов водорода (в кислой среде за счет H^+ , в щелочной среде за счет молекул воды).



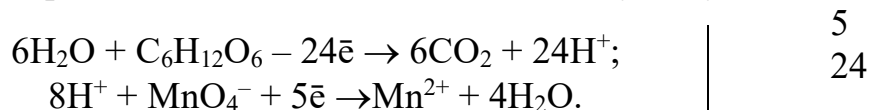
5) Определяется количество электронов, участвующих в полуреакциях. Для этого рассчитывается общий заряд ионов отдельно в левой и правой частях полуреакций. Разница соответствует числу отданных или полученных электронов.

Так, в первой полуреакции слева нет заряженных частиц, а справа общий заряд составил +24, следовательно, слева не хватает 24 $\bar{\text{e}}$, которые нужно отнять.

Во второй полуреакции слева общий заряд составил +7, а справа +2, следовательно, слева недостает 5 $\bar{\text{e}}$, их нужно прибавить.



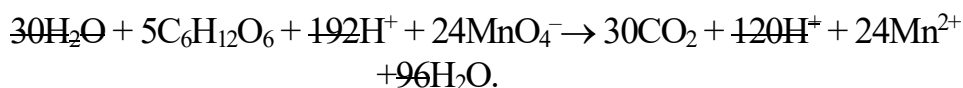
6) Определяется общий множитель для каждой полуреакции, поскольку число отданных электронов должно соответствовать числу полученных:



С учетом этих коэффициентов составляем сокращенное ионно-молекулярное уравнение:

¹³ 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.

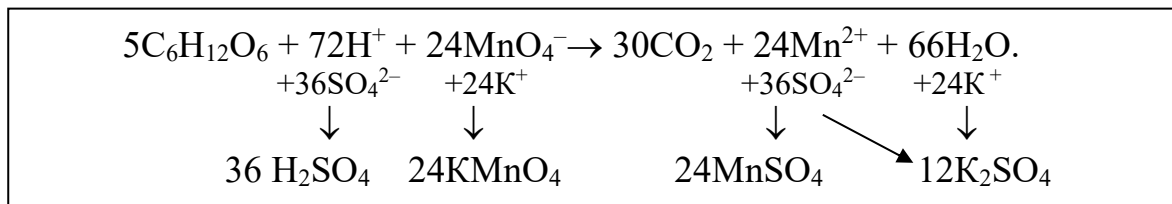
¹⁴ Практически все органические соединения в присутствии сильного окислителя (в частности, KMnO_4) способны окисляться до CO_2 .



осталось 72H^+

осталось $66\text{H}_2\text{O}$

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 2.

Составить методом полуреакций уравнение взаимодействия алюминия с разбавленной азотной кислотой.

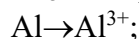
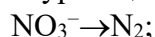
В соответствии с вышеприведенными правилами и данными (*Приложение 2*):

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



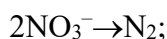
2) определяем, что азотная кислота выступает как окислитель, одновременно выполняя функцию солеобразователя и среды, а алюминий – как восстановитель;

3) составляем предварительную схему полуреакций:

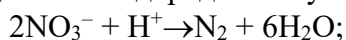


4) подводим материальный баланс первой полуреакции по атомам в следующей последовательности:

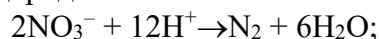
а) уравниваем число атомов азота в правой и левой частях уравнения полуреакции:



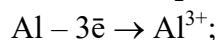
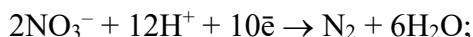
б) уравниваем число атомов кислорода, связывая его в молекулы воды в правой части, и, поскольку среда кислотная, вводя ионы водорода в левую часть уравнения полуреакции:



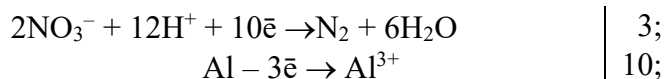
в) уравниваем число атомов водорода за счет ионов H^+ :



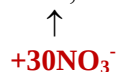
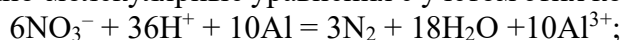
5) уравниваем заряды прибавлением или вычитанием электронов в ионно-молекулярных уравнениях полуреакций:



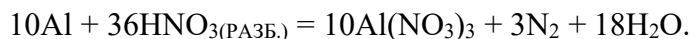
б) путем подбора основных коэффициентов по правилу наименьшего кратного устанавливаем баланс электронов:



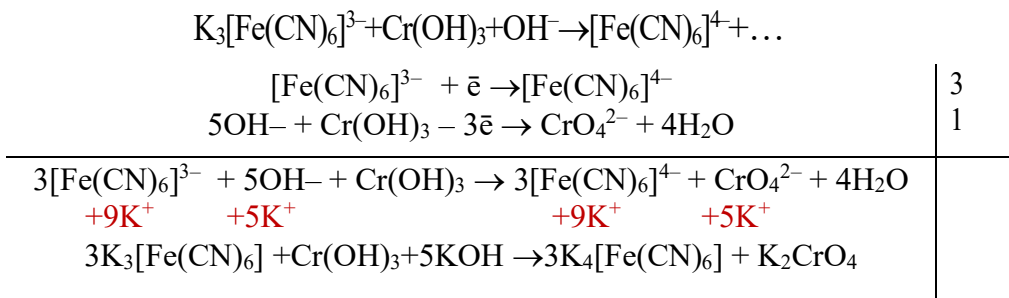
Суммируем ионно-молекулярные уравнения с учетом этих коэффициентов в общее уравнение:



7) полученное уравнение в правой и левой части дополняем одинаковым числом ионов ($+30\text{NO}_3^-$), не участвующих в процессе восстановления, и получаем итоговое уравнение:



Если в ОВР участвуют координационные соединения [16], то при составлении баланса полуреакций сам комплекс остается в недиссоциированном состоянии, характер среды при этом не нарушается:



Задания к разделу 2.3

2.3.1. Определение степени окисления центрального атома

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

1.	H_3AsO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; NaNO_2 ; NH_3 ;	22.	P ; H_2PbO_2 ; PbO ; PbO_2 ;
2.	NaBiO_3 ; KI ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;	23.	H_2O_2 ; H_2O ; HIO ; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
3.	CrO_3 ; HCl ; HClO_3 ; PbO_2 ;	24.	H_2SO_4 ; SO_2 ; $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; SO_3 ;
4.	N_2H_4 ; H_2SO_4 ; H_2S ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;	25.	MnO_2 ; NH_2OH ; $\text{Fe}(\text{OH})_2$; Al ;
5.	NH_4OH ; K_2MnO_4 ; KNO_2 ; SnCl_2 ;	26.	NH_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HNO_3 ; NO_2 ;
6.	NH_3 ; CuI ; KCrO_2 ; SO_2 ;	27.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; KClO_3 ; Na_2MnO_4 ; HI ;
7.	HClO_4 ; MgCl_2 ; PCl_3 ; H_2S ;	28.	H_3PO_3 ; CoCl_2 ; S_8 ; HClO_3 ;
8.	$\text{Co}(\text{OH})_3$; HNO_3 ; FeCl_2 ; N_2 ;	29.	FeCl_3 ; MnSO_4 ; I_2 ; $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
9.	H_2O_2 ; SO_2 ; HPO_3 ; MnO_2 ;	30.	SO_3 ; Cl_2 ; SnCl_4 ; H_2SeO_4 ;
10.	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; KCrO_2 ; CuSO_4 ; PH_3 ;	31.	Cu ; Cu_2O ; HAlO_2 ; NaNO_3 ;
11.	SnO ; Sn ; H_2SnO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$;	32.	K_2MnO_4 ; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$; KBr ; S ;
12.	SCl_4 ; KHSO_3 ; F_2 ; ZnSO_4 ;	33.	K_2SO_3 ; NiCl_2 ; NaPO_3 ; SO_2Cl_2 ;
13.	NaHSO_4 ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; HAlO_2 ;	34.	NaI ; NaNO_3 ; K_2S_2 ; MnO_2 ;
14.	Na_2S_2 ; C ; Al_2O_3 ; $\text{Al}(\text{OH})_3$;	35.	GeH_4 ; K_2O ; NaNO_3 ; PH_4I ;
15.	KNO_2 ; KBrO_3 ; NO ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;	36.	KF ; NH_2Cl ; NaH ; Cr_2S_3 ;
16.	NH_2OH ; Na_2ZnO_2 ; P_2O_5 ; Br_2 ;	37.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$; NaHS ; P_4 ; SbH_3 ;
17.	H_3PO_4 ; Cu_2O ; HNO_3 ; HClO_4 ;	38.	AlCl_3 ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; FeS_2 ; S ;
18.	HClO_3 ; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; SnO_2 ; MnO_2 ;	39.	K_2FeO_4 ; N_2 ; $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$; O_2 ;
19.	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$; GeO_2 ; N_2O_3 ; NaFeO_2 ;	40.	$\text{Cr}(\text{OH})_2$; PH_3 ; Sb_2O_3 ; NaCrO_2 ;
20.	Pb_3O_4 ; NO_2 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; P_2 ; NaI ;	41.	NaClO ; HN_3 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; PI_3 ;
21.	Cr_2O_3 ; NH_4NO_3 ; $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$;	42.	K_2S ; KClO_2 ; CuSO_4 ; NaClO_4 .

Установить, какой из указанных процессов – окисление, какой – восстановление, предварительно составив баланс полуреакций. Характер среды предположить самостоятельно.

43.	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$
44.	$\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$	$\text{P}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^-$
45.	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}$
46.	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3$
47.	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$
48.	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}^-$
49.	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3$	$\text{IO}^- \rightarrow \text{I}^-$
50.	$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
51.	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$
52.	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$
53.	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^-$
54.	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	$\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
55.	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$
56.	$\text{FeS} \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{AsH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
57.	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$	$\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$
58.	$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$	$\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$
59.	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}_3^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
60.	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^-$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO}_2^{2-}$	$\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
61.	$\text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	$\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$	$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
62.	$\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\text{Pt} \rightarrow [\text{PtCl}_6]^{2-}$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$
63.	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3$
64.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{P}_4 \rightarrow \text{PH}_3$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
65.	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$	$\text{IO}_3^- \rightarrow \text{IO}$
66.	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3$	$\text{SO}_5^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
67.	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}$	$\text{Sn}^0 \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}$	$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}^-$
68.	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S}^0$
69.	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3$	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3$
70.	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	$\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
71.	$\text{HClO} \rightarrow \text{Cl}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$	$\text{P} \rightarrow \text{PO}_3^-$
72.	$\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CrO}_2^-$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$
73.	$\text{AsO}_2^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$	$\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_2^-$
74.	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^-$	$\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBrO}_3$	$\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Se}$
75.	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2$	$\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{BiO}_3^-$	$\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$
76.	$\text{IO}^- \rightarrow \text{I}^-$	$\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeO}_2^-$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
77.	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}$	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$	$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$
78.	$\text{Au} \rightarrow [\text{AuCl}_4]$	$\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$	$\text{BrO}_2^- \rightarrow \text{Br}^-$
79.	$\text{ZnO}_2^{2-} \rightarrow \text{Zn}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}$	$\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^0$
80.	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$	$\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{Cl}$
81.	$\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	$\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$

82.	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$	$\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$
83.	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$
84.	$\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PCl}_3$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$

2.3.2. Составление окислительно-восстановительных уравнений

2.3.2.1. Окислители – простые вещества

85.	$\text{Al} + \text{S} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow$
86.	$\text{H}_2 + \text{Se} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
87.	$\text{Cl}_2 + \text{Na} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{HBr} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \dots$
88.	$\text{Cl}_2 + \text{P} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$	$\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$
89.	$\text{F}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{S} + \text{HI} \rightarrow$
90.	$\text{N}_2 + \text{F}_2 \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{C} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
91.	$\text{Ca} + \text{C} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}$	$\text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$
92.	$\text{S} + \text{Ba} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{NaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow$
93.	$\text{S} + \text{C} \rightarrow$	$\text{I}_2 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
94.	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{Se} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}^+$
95.	$\text{O}_2 + \text{Se} \rightarrow$	$\text{I}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 +$	$\text{Br}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH}$
96.	$\text{O}_2 + \text{Te} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{Br}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
97.	$\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow$	$\text{I}_2 + \text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^+$
98.	$\text{Au} + \text{F}_2 \rightarrow$	$\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$

2.3.2.2. Окислители – оксиды, ионы и гидроксиды металлов

99.	$\text{PbO}_2 + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + \dots$	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
100.	$\text{MnO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{NO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
101.	$\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \downarrow + \dots$
102.	$\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$
103.	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} \rightarrow \dots$
104.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$	$\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
105.	$\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \dots$	$\text{FeCl}_3 + \text{CuS} \rightarrow \text{S} \downarrow + \dots$
106.	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + \dots$	$\text{AuCl}_3 + \text{FeSO}_4 \xrightarrow{t} \text{Au} + \dots$
107.	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \dots$	$\text{FeCl}_3 + \text{HI} \rightarrow \dots$
108.	$\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \dots$
109.	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \dots$	$\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
110.	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{AsO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \dots$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$
111.	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \dots$	$\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \dots$
112.	$\text{OsCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Os} \downarrow + \dots$	$\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
113.	$\text{Bi}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
114.	$\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + \dots$	$\text{FeCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
115.	$\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \dots$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
116.	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Bi} + \dots$	$\text{SnCl}_4 + \text{KI} \rightarrow \dots$
117.	$\text{MnO}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{OsCl}_3 + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Os} \downarrow + \dots$
118.	$\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$	$\text{PbO}_2 + \text{FeO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$

2.3.2.3. Окислители – кислоты, анионы кислородсодержащих кислот

119.	$\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \text{H}_2(\text{HPO}_3) + \dots$
120.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$
121.	$\text{Bi} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
122.	$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \dots$
123.	$\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{NiS} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
124.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ. } t^\circ) \rightarrow \dots$	$\text{PH}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
125.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{FeO} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
126.	$\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
127.	$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
128.	$\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
129.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
130.	$\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
131.	$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{Na}_2\text{Se} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \dots$
132.	$\text{Hg} + \text{HNO}_3(\text{К. } t^\circ) \rightarrow \dots$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
133.	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
134.	$\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
135.	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{MnS} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
136.	$\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
137.	$\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \text{SnO}_2 + \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
138.	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К., К.}) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$
139.	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
140.	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
141.	$\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{HNO}_3(\text{К.}) + \text{HCl}(\text{К.}) + \text{Pd} \rightarrow \text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \dots$
142.	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К. } t^\circ) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
143.	$\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К., } t^\circ) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
144.	$\text{Ge} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{GeO}_2 \downarrow + \dots$	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
145.	$\text{S} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{HNO}_3(\text{К.}) + \text{HCl}(\text{К.})^+$
146.	$\text{P} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
147.	$\text{Mo} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{MoO}_2 \downarrow + \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
148.	$\text{I}_2 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
149.	$\text{As} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
150.	$\text{C} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
151.	$\text{Sb} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + \dots$	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
152.	$\text{Se} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \dots$	$\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
153.	$\text{Te} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{TeO}_2 + \dots$	$\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
154.	$\text{Po} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{Po}(\text{NO}_3)_4^+ + \dots$	$\text{KClO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
155.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \dots$	$\text{NaClO} + \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
156.	$\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
157.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
158.	$\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{NaClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
159.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ. } t^\circ) \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_2 + \text{HI} \rightarrow \dots$
160.	$\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$

161.	$\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
162.	$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
163.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{HBrO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
164.	$\text{Cr} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{HBrO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
165.	$\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
166.	$\text{Ni} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
167.	$\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{HIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$
168.	$\text{CuS} + \text{HNO}_3(\text{K.}) \rightarrow \dots$	$\text{NaIO}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
169.	$\text{ZnS} + \text{HNO}_3(\text{K.}) \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
170.	$\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3(\text{K.}) \rightarrow \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
171.	$\text{Co} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
172.	$\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{K.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 \uparrow + \dots$
173.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3(\text{K.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \dots$
174.	$\text{CoS} + \text{HNO}_3(\text{K.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
175.	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
176.	$\text{Hg} + \text{HNO}_3(\text{PA3Б.}) \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \dots$	$\text{HNO}_3(\text{K.}) + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \dots$
177.	$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{OЧ. PA3Б.}) \rightarrow$	$\text{HNO}_3(\text{K.}) + \text{HCl}(\text{K.}) + \text{Pt} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + \dots$
178.	$\text{Sb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{K.}) \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \downarrow + \dots$	$\text{HNO}_3(\text{K.}) + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \dots$
179.	$\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{OЧ. PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
180.	$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{OЧ. PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \dots$
181.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{OЧ. PA3Б.}) \rightarrow \dots$	$\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

2.3.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

182.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{BaSO}_4 \xrightarrow{\text{t}} \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \dots$
183.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{CsNO}_3 \rightarrow \text{CsNO}_2 + \text{O}_2 + \dots$
184.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{\text{t}} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \dots$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_2 \rightarrow \dots$
185.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \dots$
186.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
187.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$	$\text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{t}} \text{KClO}_4 + \text{KCl}$
188.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$	$\text{Cl}_2 + \text{NaOH}_{(\text{гор})} \rightarrow \dots$
189.	$\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \dots$	$\text{KClO}_3 + \text{HCl}(\text{K.}) \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \dots$
190.	$\text{P} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{PH}_3 + \dots$	$\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \dots$
191.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + \dots$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{t}} \text{Al}_2\text{O}_3 + \dots$
192.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AgCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{Ag} + \dots$	$\text{Cl}_2 + \text{NaOH}_{(\text{хол})} \rightarrow \dots$
193.	$\text{H}_2\text{O}_2 + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HI} \rightarrow \dots$
194.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BeO} + \dots$
195.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Au}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Au} + \dots$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO} + \dots$
196.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_5\text{IO}_6 + \dots$
197.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{KIO}_3 + \dots$
198.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \dots$
199.	$\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{SrSO}_4 \rightarrow \text{SrO} + \text{SO}_2 + \dots$
200.	$\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$	$\text{HClO}_4 + \text{C}_{\text{ГРАФ}} \rightarrow \dots$
201.	$\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$	$\text{KClO}_3 + \text{P}_{\text{KP}} \rightarrow \dots$

202.	$\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \dots$
203.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$	$\text{Li}_2\text{NH} \rightarrow \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3 + \dots$
204.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{HBrO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2 + \dots$
205.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \dots$
206.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \dots$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$
207.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$	$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \dots$
208.	$\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2 + \dots$	$\text{RbNO}_3 \rightarrow \text{RbNO}_2 + \dots$
209.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + \dots$	$\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2 + \dots$
210.	$\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \dots$
211.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{NO}_2 + \dots$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \dots$
212.	$\text{Te}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Te}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \dots$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \dots$
213.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} + \dots$	$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \dots$
214.	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \dots$	$\text{KIO}_3 \rightarrow \text{KI} + \text{O}_2 + \dots$
215.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
216.	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \dots$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \dots$
217.	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \dots$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \dots$
218.	$(\text{NO})\text{Cl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2 + \dots$	$\text{As}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{As} + \text{NO}_2 + \dots$
219.	$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2 + \dots$	$\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
220.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{NO}_2 + \dots$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
221.	$\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \dots$
222.	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \dots$	$\text{NaClO} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2 + \dots$
223.	$\text{NH}_4\text{ReO}_4 \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{N}_2 + \dots$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiO} + \dots$

2.3.4. Восстановители

224.	$\text{Te} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + \dots$	$\text{P} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \dots$
225.	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 \downarrow + \text{S} \downarrow + \dots$	$\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
226.	$\text{Po} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{PoI}_4 \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \dots$	$\text{Ge} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$
227.	$\text{Fe} + \text{OH}^- + \text{KNO}_3 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_4] + \dots$	$\text{As} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$
228.	$\text{P}_4 + \text{NaOH} + \dots \rightarrow (\text{HPO}_3)^{2-} + \dots$	$\text{Zn} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Zn}_3\text{N}_2 + \dots$
229.	$\text{P}_4 + \text{NaOH} + \dots \rightarrow (\text{H}_2\text{PO}_2)^- + \dots$	$\text{Zn} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{ZnHPO}_3 + \dots$
230.	$\text{As} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAsO}_2 + \dots$	$\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
231.	$\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^{3-} + \dots$	$\text{Hg} + \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \dots$
232.	$\text{Te} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{Na}_2\text{Te} + \dots$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
233.	$\text{Te} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_6\text{TeO}_6 + \dots$	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg} + \dots$
234.	$\text{Al} + \text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$	$\text{Ge}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + \dots$
235.	$\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \dots$
236.	$\text{Fe} + \text{OH}^- + \text{NaNO}_3 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_4] + \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S} + \dots$
237.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \dots$
238.	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
239.	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Bi}^\circ + \dots$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
240.	$\text{Sb} + \text{KOH} + \text{KCO}_3 \rightarrow \text{KSbO}_3 + \dots$	$\text{Sb} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SbO}_3^- + \dots$
241.	$\text{P}_4 + \text{NaOH}_{(\text{o.p})} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \dots$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \dots$
242.	$\text{Po} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}[\text{Po}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] + \dots$	$\text{Si} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \dots$

243.	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{KBiO}_3 + \dots$	$\text{As} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$
244.	$\text{Sb} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{SbCl}_4] + \dots$	$\text{Pb} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ

3.1. 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 (протекают в **ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ**).
2. Процессы превращения электрической энергии в химическую – называются **ЭЛЕКТРОЛИЗОМ**.

Все электрохимические процессы протекают согласно **общим законам, установленным в 1833 г. английским физиком Майклом Фарадеем**, по экспериментальным данным [13]:

1. Масса вещества, которая образуется в результате реакции при электролизе раствора, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит $m \sim q$, где

m – масса вещества, г;

$q = I \cdot \tau$ – количество электричества, прошедшее через электролит, Кл;

I – сила тока, А;

τ – время, с;

$\frac{\mathcal{E}_{\bar{e}}}{F}$ – коэффициент пропорциональности, величина, называемая **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЭКВИВАЛЕНТОМ**.

$$\text{Т. о.} \quad m = \frac{\mathcal{E}_{\bar{e}}}{F} \cdot q \quad \text{или} \quad m = \frac{\mathcal{E}_{\bar{e}}}{F} \cdot I \cdot \tau.$$

В электрохимических процессах частицами, несущими единичный заряд, являются электроны, 1 моль которых равен числу Авогадро, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Каждый электрон имеет единичный заряд ($q_{\bar{e}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), следовательно, 1 моль $\bar{e}$ несет количество электричества, определяемое числом Фарадея (F): $F = q_{\bar{e}} \cdot N_A = 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500$ Кл/моль.

$\mathcal{E}_{\bar{e}}$ – **МОЛЯРНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА**¹⁵, передающих $n_{\bar{e}}$ электронов от окислителя или восстановителя, поэтому она рассчиты-

вается, как $\mathcal{E}_{\bar{e}} = \frac{M}{n_{\bar{e}}}.$

¹⁵ Понятие «молярная масса электрохимических эквивалентов вещества» [6] иногда в литературе подменяется понятием «эквивалентная масса окислителя или восстановителя».

M – молярная масса вещества, г / моль. Поскольку реакция идет с участием электронов, то их эквивалентное число $n_{\bar{e}}$ – определяется по электронному балансу в окислительно-восстановительной реакции.

2. Массы различных веществ, образовавшихся в ходе электрохимического процесса, пропорциональны **МОЛЯРНЫМ МАССАМ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ** ($\mathcal{E}_{\bar{e}}$).

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_{\bar{e}1} / \mathcal{E}_{\bar{e}2}$$

ПРИМЕР 3.

Рассчитать молярную массу электрохимических эквивалентов KMnO_4 , который в ходе окислительно-восстановительной реакции превращается 1) в Mn^{2+} в кислой среде и 2) в MnO_4^{2-} в щелочной среде.

Решение: 1) В кислой среде $8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, откуда $\mathcal{E}_{\bar{e}} = M / n_{\bar{e}} = (39+55+64)/5 = 31,6$ г/Кл. 2) В щелочной среде $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$, откуда $\mathcal{E}_{\bar{e}} = M / n_{\bar{e}} = (39+55+64)/1 = 158$ г/Кл.

ПРИМЕР 4.

Рассчитать массу KMnO_4 , которую нужно взвесить для приготовления 0,1н раствора, объемом 500 мл, если в ходе окислительно-восстановительной реакции он превращается в MnO_2 в слабокислой среде.

Решение: 1) В слабокислой среде протекает полуреакция: $4\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, откуда $\mathcal{E}_{\bar{e}} = M / n_{\bar{e}} = (39+55+64)/3 = 52,7$ г/Кл. 2) Таким образом, 52,7 г KMnO_4 соответствует 1 эквиваленту вещества.

3.2. 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 це-

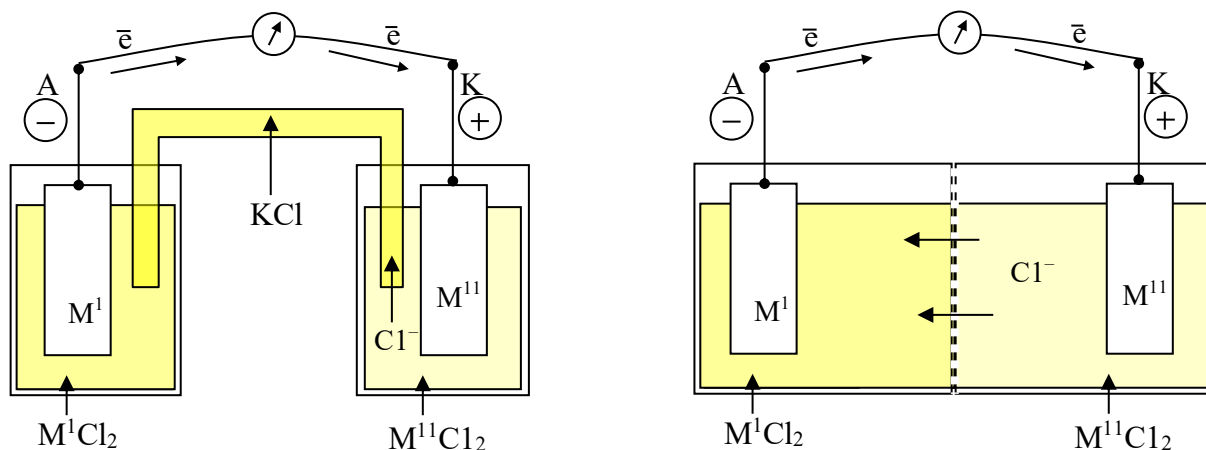


Рис. 9. Схема гальванического элемента

лю используется устройство, называемое **ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ЭЛЕМЕНТОМ** (рис. 9) и состоящее из сосуда, разделенного на две части полупроницаемой мембраной, либо имеются два сосуда, объединенных электролитическим ключом.

В каждое из пространств налит раствор электролита ($\text{M}^I \text{Cl}_2$ и $\text{M}^{II} \text{Cl}_2$) и опущены металлические пластины (электроды $\text{M}^{\circ I}$ и $\text{M}^{\circ II}$), 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 $A \llcorner \rightarrow M^{\circ 1} | M^1 Cl_2 || M^{11} Cl_2 | M^{\circ 11} \llcorner + \gg K$,

с мембраной $A \llcorner \rightarrow M^{\circ 1} | M^1 Cl_2 \vdots M^{11} Cl_2 | M^{\circ 11} \llcorner + \gg K$.

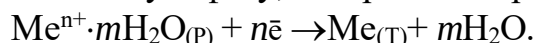
Один из электродов способен отдавать электроны во внешнюю цепь, а другой – принимать их из внешней цепи. Процессы принятия или отдачи электронов обусловлены микропроцессами, протекающими на границе раздела двух фаз (металл – электролит).

3.2.1. 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 мало-растворимых веществ рассмотрены ранее в учебном пособии [14]. Поскольку растворение сопровождается изменением агрегатного состояния веществ (твердое вещество $\rightarrow$ жидкость), происходит возрастание энтропии, что может свидетельствовать о самопроизвольности данной реакции при условии экзотермической реакции (см. раздел 1.1.4). В результате, в системе может установиться подвижное равновесие:



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



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 слое раствора сосредотачиваются 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.

3.2.2. Элемент Даниэля-Якоби

Рассмотрим микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе Даниэля-Якоби (рис. 10). Он состоит из двух электродов – цинкового и медного,

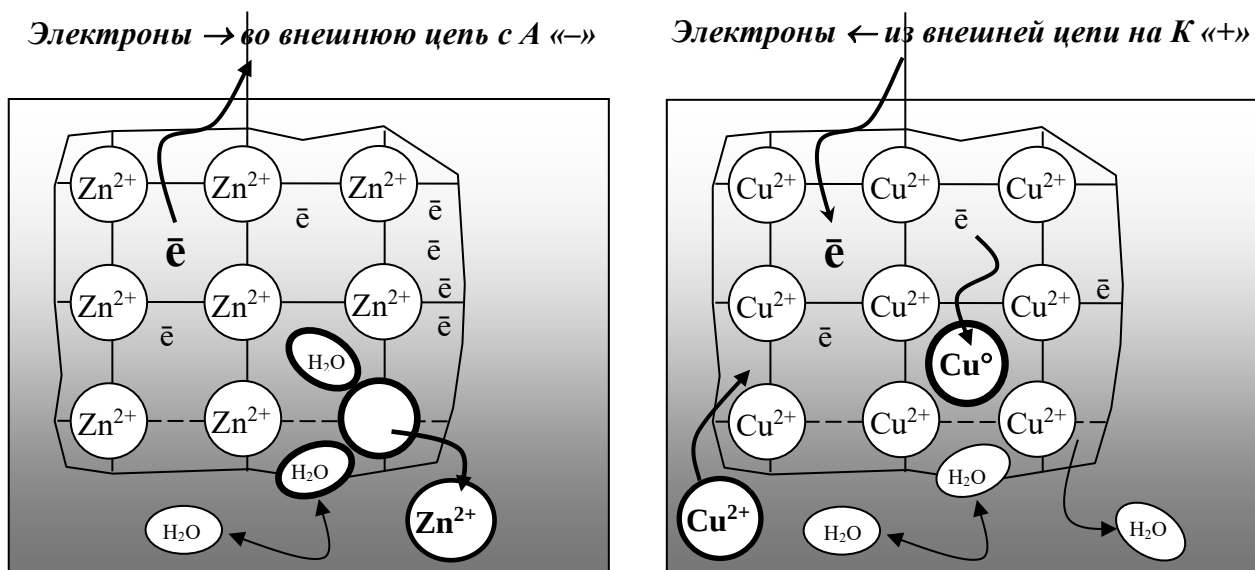


Рис. 10. Микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе

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 электрического слоя, обусловленные энергетическим состоянием ионов различных металлов в твердой и жидкой фазах.

Для химически активных металлов равновесие смещено в сторону образования ионов металлов в жидкой фазе: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, а для благородных или малоактивных – в противоположную: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$. 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**¹⁶.

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

3.3. 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.

В качестве известной величины используется потенциал **СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА**¹⁷ (рис. 11), который условно принято считать равным нулю (φ_{2H^+/H_2}^0).

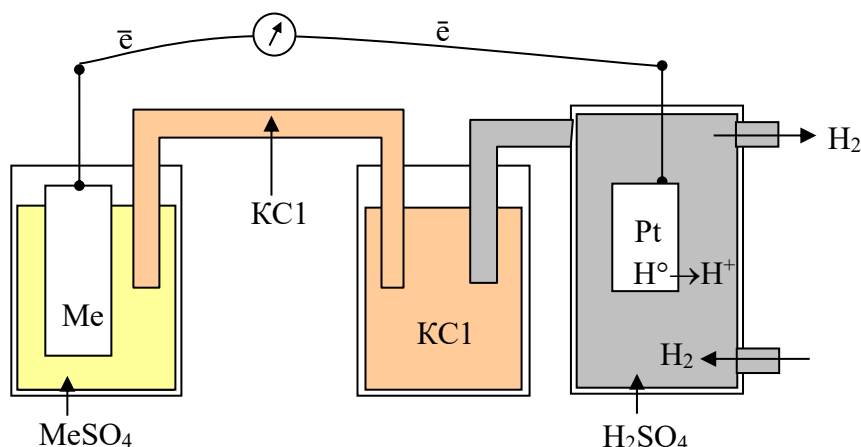


Рис. 11. Стандартный водородный электрод

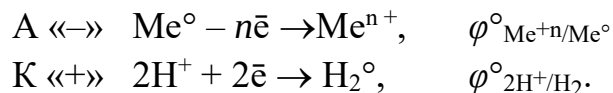
Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой электролитически осажденной платиной (платиновой чернью). Платиновая пластина опущена в стеклянный баллончик с раствором серной (соляной) кислоты, активность ионов водорода в которой составляет 1 моль/л. В баллончик при постоянном давлении подается газообразный водород, который, осаждаясь на платине, частично распадается на атомы. Атомарный водород играет роль металла, и на границе раздела платина – электролит устанавливается равновесие: $2H_3O^+_{(P)} + 2\bar{e} = H_{2(Г)} + 2H_2O_{(P)}$, которое в упрощенном виде записывается как $2H^+_{(P)} + 2\bar{e} = H_{2(Г)}$.

¹⁶ 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»).

¹⁷ Стандартный водородный электрод называют электродом сравнения.

Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ 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:

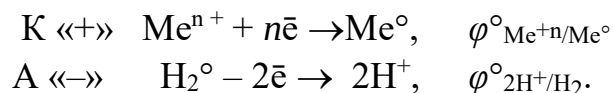


В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь отрицательный знак, так как

$$E^\circ = \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ},$$

при $\varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$,
$$E^\circ = - \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}.$$

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

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ} - \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2},$$

при $\varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$,
$$E^\circ = + \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}.$$

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 3), 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 восстановления. Знаки *стандартных потенциалов* при расчетах величины E° менять не рекомендуется.

3.4. Расчет потенциала гальванического элемента

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

$$n_\text{э} \cdot F \cdot E = - \Delta G,$$

где $n_\text{э}$ – эквивалентное число электронов, участвующих в данной химической реакции.

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

Учитывая, что уравнение изотермы химической реакции отражает зависимость энергии Гиббса от свойств среды, температуры химической реакции и константы равновесия¹⁸ (см. раздел 1.1.5), можно записать:

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

откуда

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

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

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

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.

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

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

Если значение E представить как разность потенциалов, то можно записать $E = \varphi_K - \varphi_A$, $E^\circ = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ$,

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

откуда $\underline{\varphi_K} - \varphi_A = \underline{\varphi_K^\circ} - \varphi_A^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{окисл}] - (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{восст}].$

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

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

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

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

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

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

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

¹⁸ $\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$, [кДж/моль], где ΔG_T – изменение энергии Гиббса при заданных условиях протекания химических реакций, ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса, K – константа равновесия химической реакции.

получим $0,0592/n_{\bar{e}} \cdot \lg [\dots]$.

В этом случае уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^{\circ} + 0,0592/n_{\bar{e}} \cdot \lg [\text{окисл}] / [\text{восст}],$$

или для расчета потенциалов

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

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

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.

Задания к разделам 3.1 – 3.4

Определить молярные массы электрохимических эквивалентов исходных веществ в следующих превращениях:

1.	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$.	22.	$\text{P} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{PH}_3$.
2.	$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	23.	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$.
3.	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3$.	24.	$\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$.
4.	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$.	25.	$\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$.
5.	$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl}$.	26.	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
6.	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$	27.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$.
7.	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$.	28.	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2$.
8.	$\text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_2$.	29.	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.
9.	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.	30.	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HNO}_3$.
10.	$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.	31.	$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2$.
11.	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$.	32.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S}^{2-}$.
12.	$\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$.	33.	$\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO}_3$.
13.	$\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$.	34.	$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_4^-$.
14.	$\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$.	35.	$\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}$.
15.	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3$.	36.	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$.
16.	$\text{HIO} \rightarrow \text{I}_2$.	37.	$\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$.
17.	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$.	38.	$\text{HIO}_4 \rightarrow \text{I}_2$.
18.	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_4^{2-}$.	39.	$\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_4^- + \text{I}^-$.
19.	$\text{H}_2\text{TeO}_4 \rightarrow \text{Te}$.	40.	$\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.
20.	$\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$.	41.	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Ni} + \text{NO}_2$.
21.	$\text{Sn} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3$.	42.	$\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$.

43.	Вычислить молярную массу электрохимических эквивалентов ($\mathcal{M}_{\bar{e}}$) хромата калия как окислителя, если K_2CrO_4 восстанавливается до хромита калия.
44.	Какое количество NO_2 (л, при н.у.) выделится при взаимодействии меди со 100 мл 0,1 н раствора HNO_3 .
45.	Вычислить $\mathcal{M}_{\bar{e}}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в следующих реакциях: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$.
46.	Рассчитать, какое количество KNO_2 , (г) потребуется для восстановления 500 мл 0,1 н раствора KMnO_4 .
47.	Какой объем 0,5 н KMnO_4 потребуется для окисления 400 мл 0,2 М раствора NaNO_2 в кислой среде.

48.	Рассчитать, какое количество Zn (г) можно окислить с помощью 0,1 л 60 % раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$).
49.	Рассчитать, какое количество CdS (г) можно растворить в 0,05 л 0,3 н раствора HNO_3 какой объем NO (л, при н.у.) при этом выделится.
50.	Рассчитать, какое количество I_2 (г) и какой объем NO (л, при н.у.) выделится при взаимодействии KI с 0,03 л 0,5 н KNO_2 в кислой среде.
51.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ сульфата железа (II) при окислении его перманганатом калия в кислой среде.
52.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ ионов в реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.
53.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ окислителя в реакциях: а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HClO} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \dots$; б) $\text{Al} + \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^- + \dots$.
54.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ окислителя в реакциях: а) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \dots$ б) $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}_2 + \dots$.
55.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ окислителя в реакциях: а) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Br}^- + \dots$; б) $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{H}_2 + \dots$.
56.	Рассчитать, какое количество NO_2 (л, при н.у.) выделится при взаимодействии 2 г Sn с концентрированной азотной кислотой.
57.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ восстановителя в следующих реакциях: а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$; б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.
58.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ восстановителя в следующих реакциях: а) $\text{Pt} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + \text{NO} + \dots$; б) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.
59.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ восстановителя в следующих реакциях: а) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$; б) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$.
60.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ окислителя и восстановителя в реакциях: а) $\text{Cu} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO}_2 + \dots$; б) $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \dots$.
61.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ окислителя и восстановителя в реакциях: а) $\text{I}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}^{3+} + \dots$; б) $\text{Zn} + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{AsH}_3 + \dots$.
62.	Вычислить $\mathcal{E}_\epsilon$ окислителя и восстановителя в следующих реакциях: а) $\text{SnO}_2^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi} + \dots$; б) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + \dots$.
63.	Рассчитать, какое количество NH_3 (л, при н.у.) выделится при взаимодействии 10 г Al с KNO_3 по реакции $\text{Al} + \text{KOH} + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$.
64.	Рассчитать, какое количество I_2 (г) выделится при взаимодействии 500 мл 0,5 М раствора KI 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 молярную массу электрохимических эквивалентов восстановителя в реакции: $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SO}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \dots$.
67.	Рассчитать, какое количество Cu (г) можно окислить с помощью 0,1 л 60 % H_2SO_4 .
68.	К 10 мл анализируемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавили 20 мл 0,1000 н. раствора FeSO_4 . Вычислите, сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится в 200 мл анализируемого раствора.
69.	Сколько граммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ было взято для приготовления 50 мл раствора, если на титрование 25 мл его в кислой среде пошло 20 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,000632 г/мл?
70.	На титрование 25 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора нитрита натрия. Сколько граммов NaNO_2 содержится в 100 мл его раствора? Какова эквивалентная концентрация раствора?
71.	На титрование 0,0244 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 19,5 мл раствора перманганата калия. Вычислите нормальность и титр раствора KMnO_4 .
72.	Сколько граммов KMnO_4 надо взять для приготовления 2 л раствора с титром 0,003510 г/мл?

73.	Вычислите молярные массы эквивалентов: а) Fe^{2+} ; б) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) KI в реакциях с KMnO_4 в кислой среде.
74.	К 15,0 мл анализируемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавили 30,0 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 . Вычислите, сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится в 200 мл анализируемого раствора.
75.	Сколько граммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ было взято для приготовления 150 мл раствора, если на титрование 25,0 мл его в кислой среде пошло 20,0 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,000316 г/мл?
76.	На титрование 35,0 мл 0,02 н раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора нитрита натрия. Сколько граммов NaNO_2 содержится в 100 мл его раствора? Какова эквивалентная концентрация этого раствора?
77.	На титрование 0,0488 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 39 мл раствора KMnO_4 . Вычислите нормальность и титр раствора KMnO_4 .
78.	Сколько граммов KMnO_4 надо взять для приготовления 2,5 л раствора с титром 0,003510 г/мл?
79.	Вычислите молярные массы эквивалентов: а) Ni^{2+} ; б) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) KBr в реакциях с KMnO_4 в кислой среде.
80.	К 5,0 мл анализируемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавили 10,0 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 . Вычислите, сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится в 100 мл анализируемого раствора.
81.	Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ было взято для приготовления 50 мл раствора, если на титрование 5 мл его в кислой среде пошло 10 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,000632 г/мл?
82.	На титрование 25 мл 0,025 н. раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 5,1 мл раствора NaNO_2 . Сколько граммов NaNO_2 содержится в 1000 мл его раствора? Какова эквивалентная концентрация этого раствора?
83.	Вычислите нормальность и титр раствора KMnO_4 , если на титрование 0,024 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 10,5 мл раствора KMnO_4 .
84.	Сколько граммов KMnO_4 надо взять для приготовления 2 л 0,1 н раствора, если этот раствор применять для титрования в щелочной среде?

3.5. Типы гальванических элементов

Изучая уравнение Нернста, можно увидеть, что E в цепи гальванического элемента зависит не только от свойств самих электродов – типов металла, но также от температуры и концентрации электролитов, в которые помещены электроды. Из этого следует вывод о том, что могут существовать различные типы **ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**:

- 1) **ОБЫЧНЫЕ**, образующиеся за счет разности стандартных потенциалов металлов, то есть в случае использования различных металлических пластин, находящихся в равных условиях (при одинаковых концентрациях ионов в растворе электролита и одинаковой температуре катодного и анодного пространства). В этом случае $T_A = T_K = T$ и $[\text{окисл}] = [\text{восст}] = [\dots]$, но $\varphi_A^\circ \neq \varphi_K^\circ$, поэтому $E^\circ = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ$, следовательно $E = E^\circ \neq 0$.
- 2) **КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ**, образующиеся за счет разных концентраций ионов в растворе. В этом случае может оказаться, что $T_A = T_K = T$, металл электродов также может быть одинаковым, тогда $\varphi_K^\circ = \varphi_A^\circ = \varphi^\circ$, но $[\text{окисл}] \neq [\text{восст}]$, поэтому $E = (RT / n_e F) \cdot \ln([\text{окисл}]/[\text{восст}]) \neq 0$.

3) **ТЕМПЕРАТУРНЫЕ**, образующиеся за счет разности температур анодного и катодного пространства. При $[окисл] = [восст] = [....]$, при одинаковых металлических пластинах $\varphi_K^\circ = \varphi_A^\circ = \varphi^\circ$, но при $T_A \neq T_K$ получим:

$$E = (RT_K / (n_e F)) \cdot \ln[....] - (RT_A / (n_e F)) \cdot \ln[....] = (T_K - T_A) \cdot R \cdot \ln[....] / (n_e F) \neq 0.$$

4) Гальванический элемент, построенный **НА ИНЕРТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**.

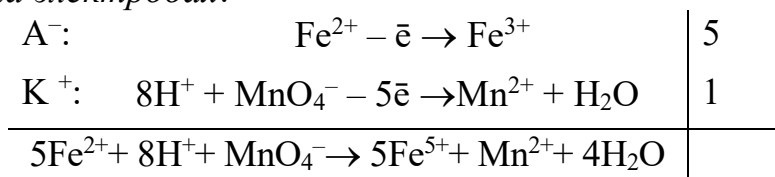
В качестве инертных электродов могут использоваться металлические пластины, состоящие из малоактивных металлов, таких как Pt, Ir, Os, либо графитовые электроды ($C_{ГРАФ}$). В таком элементе сами электроды не вступают в химическую реакцию, то есть являются инертными, а окислитель и восстановитель должны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

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

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. 12). 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:



Суммарное молекулярное уравнение имеет вид:



Каждый полуэлемент характеризуется своим значением потенциала, который рассчитывается по уравнению Нернста. Поскольку оба вещества являются **сильными электролитами**, то равновесные концентрации окислителя и восстановителя в общем виде принято выражать в единицах **активности**¹⁹.

$A^-:$	$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^1 = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + (0,0592 / 1) \cdot \lg (a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}})$
$K^+:$	$\varphi_{8H^++MnO_4^-/Mn^{2+}}^{11} = \varphi_{8H^++MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ + (0,0592 / 5) \cdot \lg (a_{H^+}^8 a_{MnO_4^-} / a_{Mn^{2+}})$

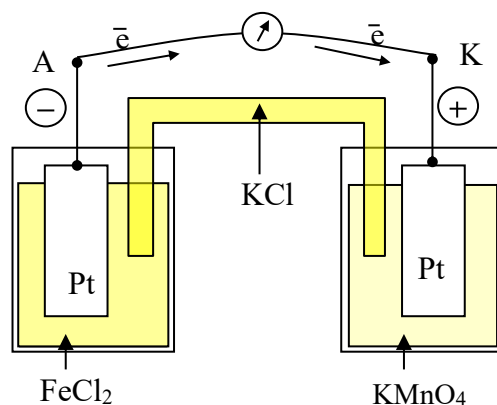


Рис. 12. Гальванический элемент на инертных электродах

¹⁹ Раздел «Теория растворов» [14].

Выражение $(0,0592 / 5) \cdot \lg (a_{\text{H}^+}^8 \cdot a_{\text{MnO}_4^-} / a_{\text{Mn}^{2+}})$ при условиях, когда значения $a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = 1$ моль/л, $a_{\text{H}^+} \neq 1$ моль/л, можно преобразовать к виду

$$(0,0592 / 5) \cdot (8 \lg a_{\text{H}^+} + \lg \underbrace{a_{\text{MnO}_4^-}}_1 - \lg \underbrace{a_{\text{Mn}^{2+}}}_1) = - (0,0592 \cdot 8 \cdot \text{pH}) / 5.$$

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

$$\varphi^{11} 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = \varphi^{\circ} 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} - (0,0592 \cdot 8 \cdot \text{pH}) / 5.$$

Любой гальванический элемент будет работать в выбранном нами направлении²⁰, если разность потенциала окислителя и восстановителя, то есть значение E , окажется > 0 : $E = \varphi^{11} - \varphi^I = \varphi(\text{окисл.}) - \varphi(\text{восст.}) > 0$, 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). Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов сведены в таблицы (Приложения 3, 4). При этом необходимо учитывать, что стандартные потенциалы являются **потенциалами восстановления** и записаны в таблице в виде реакций восстановления. **Независимо от того, куда направлена реакция в задаче, знак потенциала при расчетах менять не рекомендуется!**

ПРИМЕР 5.

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 10^{-5} М раствор хлорида молибдена (III).

Для определения ЭДС элемента необходимо использовать данные по стандартным электродным потенциалам, которые выписываем из Приложения 2 ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25$ В $\varphi_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}}^{\circ} = -0,20$ В), затем подставить эти значения в уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Men}^+/ \text{Me}} = \varphi_{\text{Men}^+/ \text{Me}}^{\circ} + 0,0592/n_{\text{e}} \cdot \lg [\text{Me}^{n+}]$$

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

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

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

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

На аноде должна протекать реакция: $\text{Mo}^{\circ} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{3+}$,

на катоде: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$.

Схема гальванического элемента – $\text{A} \llcorner \text{Mo}^{\circ} | \text{Mo}^{3+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}^{\circ} \llcorner \text{K}$.

²⁰ 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.

ПРИМЕР 6.

Определить направление ОВР $\text{Cu}^\circ + \text{SnCl}_4 = \text{SnCl}_2 + \text{CuCl}_2$.

Решение:

Предположим, что реакция протекает в прямом направлении, тогда

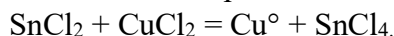
- 1) В данной реакции **окислитель** – SnCl_4 , следовательно, $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ **восстановитель** – Cu° , следовательно, $\text{Cu}^\circ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.
- 2) Выписываем из таблиц электродных потенциалов (см. *Приложения 3 и 4*) значения стандартных φ° для полуреакций окислителя и восстановителя в сторону восстановления:

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

- 3) Определяем значения разности потенциалов окислителя и восстановителя

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ} = 0,15 - 0,34 = -0,19 < 0.$$

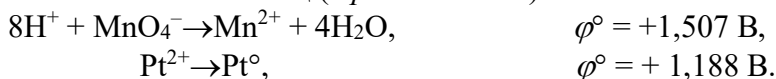
- 4) Вывод: в данной реакции медь не может служить восстановителем для ионов олова, следовательно, реакция может быть направлена только в обратном направлении:



ПРИМЕР 7.

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

- 1) Составляем полуреакции: для восстановителя $\text{Pt}^\circ \rightarrow \text{Pt}^{2+}$
для окислителя $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.
- 2) Записываем их в сторону восстановления для поиска стандартных значений потенциалов и выписываем эти значения из таблиц (*Приложение 4*):



- 3) Определяем значение E° данного процесса:

$$E^\circ = \varphi^\circ_{8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} - \varphi^\circ_{\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}^\circ} = +1,507 - 1,188 = 0,319 \text{ В} > 0.$$

- 4) Вывод: данная реакция возможна при стандартных условиях.

ПРИМЕР 8.

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

- 1) Для проведения более интенсивного процесса, значение потенциала окислителя должно значительно превышать значение потенциала восстановителя,

$$\varphi^\circ_{8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} - \varphi^\circ_{\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}^\circ} \gg 0.$$

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

$$\begin{aligned} E(\text{pH}) &= [\varphi^\circ_{8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} - (0,0592 \cdot 8 \cdot \text{pH}) / 5] - \varphi^\circ_{\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}^\circ} = \\ &= (+1,507 - 0,1 \cdot \text{pH}) - 1,188 = 1,507 - 0,1 \text{ pH} - 1,188. \end{aligned}$$

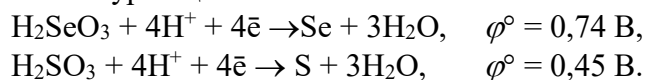
По условию задачи $E(\text{pH})$ должно быть > 0 , откуда $0,1 \cdot \text{pH} < 0,319$, а следовательно, pH должно быть $< 3,19$.

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 9.

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

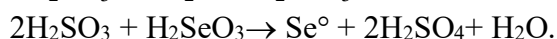
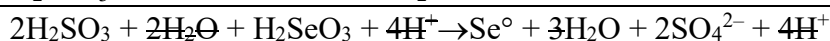
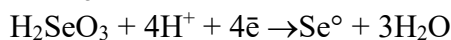
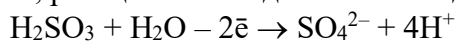
- 1) По справочным данным находим, что сернистая и селенистая кислоты характеризуются одинаковыми полуреакциями восстановления:



- 2) В качестве окислителя должен выступать тот полуэлемент, 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: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$. Данный процесс, записанный в сторону его восстановления, характеризуется стандартной величиной $\varphi^\circ = +0,17 \text{ В}$. Данное значение для H_2SO_3 , как восстановителя, меньше потенциала окислителя.

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



Задания к разделам 3.5 – 3.6

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

Для решения следующих задач необходимо сравнить величины стандартных потенциалов, предварительно выписав эти значения для полуреакций из Приложения 4. При этом потенциал окислителя должен быть больше потенциала восстановителя. Окислительные свойства тем выше, чем больше значение. Нормальные условия (н. у.).

43.	Доказать, могут ли ионы: а) Sn^{2+} и 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, то есть может ли быть $\varphi_{\text{ox}} > \varphi_{\text{red}}$ в этих парах?
44.	Сравнить окислительные свойства ряда кислородных соединений марганца, используя значения стандартных электрохимических потенциалов φ° : а) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \dots$; б) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2^\circ + \dots$; в) $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2^\circ + \dots$; г) $\text{MnO}_4^- + \dots \rightarrow \text{MnO}_2^\circ + \dots$. В каком случае эти свойства выше?
45.	Сравнить восстановительные свойства двухзарядных ионов металлов: Sn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} .
46.	Укажите более сильный окислитель в каждой паре полуэлементов: а) Sn^{4+} или NO_3^- б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или NO_3^- в) Fe^{3+} или NO_3^- .
47.	Составить схемы гальванических элементов: а) $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ и $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$; б) $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ и $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ и указать в них функции каждого полуэлемента. Составить анодные и катодные полуреакции.

48.	Составить схемы гальванических элементов: а) Pt, H_2/H^+ и Mn^{2+}/Mn ; б) Pt, H_2/H^+ и Ag^+/Ag и указать в них функции каждого полуэлемента. Составить анодные и катодные полуреакции.
49.	Укажите в каждой паре полуэлементов: а) $SO_4^{2-} + H_2O / SO_3^{2-} + OH^-$ и $S + H^+ / H_2S$ б) $NO_3^- + H^+ / NO_2 + H_2O$ и $S + H^+ / H_2S$ более сильный окислитель.
50.	Доказать, какая из приведенных ОВР будет протекать самопроизвольно при н. у.: а) $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag + HNO_3 + H_3PO_4$; б) $H_3PO_4 + HI \rightarrow I_2 + H_2O + H_3PO_3$.
51.	Доказать, можно ли в качестве окислителя использовать $KMnO_4$ при н. у. в следующих процессах: а) $HNO_2 + H_2O - 2e^- \rightarrow NO_3^- + 3H^+$; б) $H_2S - 2e^- \rightarrow S + 2H^+$.
52.	Как влияет pH среды на окислительно-восстановительную способность кислорода? Построить график зависимости $\varphi^\circ = f(pH)$ для полуреакции $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, при следующих значениях pH: 1, 4, 7, 10, 12.
53.	Показать расчетом с помощью уравнения Нернста, при каком значении pH (7 или 14) сильнее выражены окислительные свойства кислорода, если $\varphi^\circ = 0,4$ В для полуреакции $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.
54.	Показать, можно ли при н. у. использовать KI и H_2S при восстановлении Sn^{4+} в Sn^{2+} в следующих процессах: а) $Sn^{4+} + KI \rightarrow Sn^{2+} + I_2$; б) $Sn^{4+} + H_2S \rightarrow Sn^{2+} + S$.
55.	Рассчитать значения электродных потенциалов алюминия в растворах с активными концентрациями, $a_{(Al^{+3})} = 10^{-1}; 10^{-3}; 10^{-4}$ моль/л.
56.	Выбрать восстановитель и среду для превращения ионов: а) Sn^{4+} в Sn^{2+} ; б) $Cr_2O_7^{2-}$ в Cr^{3+} . Доказать правильность выбора расчетом.
57.	Показать, можно ли перманганатом калия окислить Br^- -ионы, если концентрации ионов в растворе составляют $[H^+] = [MnO_4^-] = [Mn^{+2}] = 1$ (моль/л).
58.	Составить таблицу величин электродных потенциалов цинка в растворах с $[Zn^{2+}] = 1; 0,1; 0,001; 0,0001$ и $0,00001$ моль/л.
59.	Как влияет pH среды на окислительно-восстановительную способность азота? Построить график зависимости $\varphi^\circ = f(pH)$ для полуреакции $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$, при следующих значениях pH: 1, 4, 7, 10, 14.
60.	Показать, могут ли данные ионы совместно существовать в растворе в кислой среде: а) ClO_4^- и MnO_4^- ; б) ClO_3^- и MnO_4^- , то есть может ли быть $\varphi_{ox} > \varphi_{red}$ в этих парах?
61.	Сравнить окислительные свойства соединений железа: $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$ по отношению к выбранному Вами восстановителю.
62.	Показать, можно ли в качестве окислителя для превращения $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ использовать O_2 в щелочной среде при н. у.
63.	Показать, какая из приведенных реакций будет протекать самопроизвольно при н. у.: а) $MnO_4^- + Ag^\circ + H_2O \rightarrow MnO_2 + Ag^+ + OH^-$; б) $MnO_4^- + Ag^\circ + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + Ag^+$.
64.	Доказать, будет ли приведенная реакция протекать самопроизвольно при н. у.: $Mg + AgNO_3 \rightarrow Mg(NO_3) + Ag$, если $[Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Ag^+] = 0,06$ моль/л.
65.	Сравнить окислительные свойства оксида марганца (IV): а) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$; б) $MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Mn(OH)_2 + 2OH^-$.
66.	Доказать, может ли концентрированная азотная кислота служить окислителем для превращения магния, германия и олова в следующие соединения: Mg^{2+} , GeO_2 , SnO_2 .
67.	Показать, можно ли использовать PbO_2 в качестве окислителя для осуществления следующих процессов: $IO_3^- + 3H_2O \rightarrow H_5IO_6 + H^+$; $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ при н. у.
68.	Показать, можно ли использовать перманганат калия в качестве окислителя для осуществления следующих процессов при н. у.: а) $KMnO_4 + HNO_2 + \dots \rightarrow$; б) $KMnO_4 + Ag^\circ + H^+ \rightarrow$.

69.	Показать, можно ли использовать H_2O_2 и HCl в качестве восстановителей для осуществления следующих процессов: а) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \dots$; б) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$, при н. у.
70.	Показать, можно ли использовать HNO_3 в качестве окислителя для осуществления следующих процессов: а) $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$; б) $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$; в) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, при н. у.
71.	Показать, можно ли использовать KMnO_4 в качестве окислителя для осуществления следующего процесса: $\text{Cr}^{+3} + \text{H}^+ \dots \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots$ при н. у.
72.	В подкисленные растворы, содержащие соли NaI , KCl , NaBr и KF , добавлено достаточное количество KMnO_4 . Какой галогенид ион будет окисляться до галогена, а какой нет, то есть может ли быть $\varphi_{\text{ox}} > \varphi_{\text{red}}$ в этих парах? Доказать расчетом.
73.	Показать, можно ли использовать дихромат калия в качестве окислителя для осуществления следующих процессов: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{3+}$; $2[\text{Hal}]^- \rightarrow [\text{Hal}]_2^0$ при н. у.? Привести необходимые расчеты.
74.	В подкисленные растворы, содержащие соли KI , KCl , KBr и KF , добавлено достаточное количество KNO_3 . Какой галогенид будет окисляться до свободного галогена, а какой нет, то есть может ли быть $\varphi_{\text{ox}} > \varphi_{\text{red}}$ в этих парах? Доказать расчетом.
75.	Показать, можно ли использовать S^{2-} и Cl^- в качестве восстановителей для осуществления следующего процесса при н. у.: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
76.	Показать, можно ли использовать азотную кислоту и дихромат калия в качестве окислителей для осуществления следующих процессов: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{3+}$ при н. у.
77.	На примере полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды (pH = 7, 3, 1 концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
78.	Показать, можно ли использовать Br_2 в качестве окислителя для осуществления следующего процесса при н. у.: $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \dots$
79.	На примере полуреакции $\text{Br}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды (pH = 6, 2, 1 концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
80.	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 (pH = 10, 11, 12 концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
81.	Как влияет кислотность раствора (pH = 7, 5, 3, 1) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, при 1 М концентрации ионов в растворе.
82.	Показать, можно ли использовать H_2O_2 и Br_2 в качестве окислителей для осуществления следующих процессов при н.у.: а) $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O} + \dots$; б) $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \dots$
83.	Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$, при pH = 3 и концентрации ионов соответственно 0,001; 0,01; 0,1; 1 моль/л. Построить график на бумаге с логарифмической шкалой.
84.	Как влияет снижение pH раствора (pH = 7, 5, 3, 1) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы $2\text{I}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, при 1 М концентрации ионов в растворе.
85.	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^0 и Cl^- в качестве восстановителей.
86.	Определить значения электродных потенциалов системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$, при pH = 2, 4, 10, 11 и концентрациях 1 М. Построить график зависимости $\varphi^0 = f(\text{pH})$.
87.	Как объяснить, что окислительная способность MnO_4^- в растворе с pH = 6 выше, чем при pH = 3? В доказательство привести примеры реакций.

88.	Определить значения электродных потенциалов Pb в растворах при $a_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-2}$; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} (М). Построить график $\varphi^\circ = f(a_{\text{Pb}^{2+}})$ на бумаге с логарифмической шкалой.
89.	Определить окислительно-восстановительную функцию пероксида водорода в следующих процессах при н. у.: а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
90.	Определить возможность протекания следующего процесса: $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Привести пример расчета.
91.	Какой продукт наиболее вероятен при окислении хлором иона Mn^{2+} в кислой среде при 1 М концентрации ионов в растворе? Доказать расчетом.
92.	На примере полуреакции $\text{Br}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды (pH = 5, 3, 1, концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
93.	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 (pH = 7, 10, 11 концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
94.	Показать, как влияет на величину φ системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ кислотность раствора (pH = 6, 5, 4, 3), при 1 М концентрации ионов в растворе.
95.	Показать, можно ли использовать O_2 и Br_2 в качестве окислителей для осуществления следующих процессов при н. у.: а) $\text{CuS} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \dots$; б) $\text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^-$. Доказать расчетом.
96.	Как влияет снижение pH раствора (pH = 6, 4, 2, 1) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, при 1 М концентрации ионов в растворе?
97.	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 н. у. использовать Sn° и Cl^- в качестве восстановителей. Доказать расчетом.
98.	Определить окислительно-восстановительную функцию пероксида водорода в следующих процессах при н. у.: а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HIO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Доказать расчетом.
99.	Определить возможность протекания следующего процесса: $\text{CdS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Доказать расчетом.
100.	Какой продукт наиболее вероятен при окислении иона Mn^{2+} в нейтральной среде, если условия стандартные? Доказать.
101.	Укажите более сильный окислитель в каждой паре полуэлементов: а) Mn^{2+}/Mn и Fe^{3+}/Fe ; б) $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$; в) $\text{S}^\circ + \text{H}^+/\text{H}_2\text{S}$ и $\text{Se}^\circ + \text{H}^+/\text{H}_2\text{Se}$.
102.	Укажите более сильный окислитель в каждой паре полуэлементов: а) Mg^{2+}/Mg и Fe^{2+}/Fe ; б) $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ и $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$; в) $\text{SO}_2^\circ + 6\text{H}^+/\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Se}^\circ + \text{H}^+/\text{H}_2\text{Se}$.

В следующих заданиях определить направление протекания окислительно-восстановительных реакций по значению E или ΔG или константу равновесия реакций по уравнению Нернста: $E = E^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln(K_p)$.

103.	Вычислить K_p 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.
104.	Вычислить значения K_p следующих реакций: а) $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pb}^\circ$; б) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ при н. у.
105.	Вычислить значение K_p следующей реакции: $10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Br}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ при н. у. и определить ΔG .

106.	Вычислить E гальванического элемента: $\text{Ni}/\text{NiSO}_4//\text{CoSO}_4/\text{Co}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001$ моль/л и $[\text{Co}^{2+}] = 0,1$ моль/л.
107.	Вычислить значение K_p и изобарно-изотермический потенциал реакции, происходящей в гальваническом элементе $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ при н.у.
108.	Определить направление протекания следующего процесса: $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ при н. у. и K_p .
109.	Определить направление процесса: $2\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Co}^{3+}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$, $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-2}$, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$ моль/л.
110.	Вычислить значение K_p 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.
111.	Определить направление протекания ОВ процесса $6\text{Br}^- + \text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + \text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов (моль/л) составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$; $[\text{JO}_3^-] = 0,001$; $[\text{Br}_2] = 1$; $[\text{J}^-] = 0,1$, а $\text{pH} = 1$.
112.	Вычислить значение K_p следующей реакции: $2\text{HNO}_3 + \text{S} \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_3$ при н. у. и определить ΔG .
113.	Вычислить значение K_p следующей реакции: $2\text{KJ} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{J}_2$ при н. у., если $[\text{KJ}] = [\text{Cl}_2] = 1$ моль/л.
114.	Вычислить K_p реакции и значение ΔG° реакции при н. у. $5\text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
115.	Вычислить значение электродного потенциала системы $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, если а) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,001$, $[\text{Sn}^{4+}] = 0,01$; б) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,01$, $[\text{Sn}^{4+}] = 0,03$ (моль/л). В каком случае процесс протекает более интенсивно.
116.	Вычислить K_p реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KJ} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$ при н. у. и определить ΔG .
117.	В какую сторону сместится равновесие в системах: а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$; б) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{KOH}$ при увеличении pH раствора.
118.	Вычислить K_p реакции: $2\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$ при н. у. и определить ΔG .
119.	Определить направление процесса: $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ при концентрации $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,02$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ (моль/л).
120.	Вычислить E гальванического элемента $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,02$; $[\text{Ag}^+] = 0,001$ (моль/л). Составить электронный баланс.
121.	Вычислить K_p следующей реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$ при н. у. и определить ΔG .
122.	Вычислить K_p реакции $\text{MnSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ при н. у. и определить ΔG .
123.	Вычислить K_p реакции $2\text{Cr}^{3+} + 2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{NO}$ при н. у. и определить ΔG .
124.	Вычислить K_p следующей реакции: $6\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_2^- + 6\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}$ при н. у. и определить ΔG .
125.	Определить направление протекания следующих ОВ реакций, используя значения стандартных электродных потенциалов: а) $\text{Fe} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} + \text{FeSO}_4$; б) $\text{Zn} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnSO}_4$.
126.	Вычислить K_p следующей реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ при н. у. и определить ΔG .
127.	Вычислить E гальванического элемента: $\text{Zn}/\text{ZnSO}_3//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,06$, $[\text{Ag}^+] = 0,006$ (М). Составить анодные и катодные реакции.
128.	Вычислить значение электродного потенциала системы $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, если а) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,001$, $[\text{Sn}^{4+}] = 0,01$, б) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,01$, $[\text{Sn}^{4+}] = 0,03$ (моль/л). В каком случае процесс протекает более интенсивно?

129.	Определить направление процесса в гальваническом элементе: $6\text{Br}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$, $[\text{IO}_3^-] = 0,001$, $[\text{Br}_2] = 1$, $[\text{I}^-] = 0,1(\text{M})$, а $\text{pH} = 1$.
130.	Определить величину E гальванического элемента на инертных электродах: $2\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Co}^{3+}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$, $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-2}$, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$ моль/л.
131.	Вычислить E гальванического элемента: $\text{Ni}/\text{NiSO}_4//\text{CoSO}_4/\text{Co}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001$ моль/л и $[\text{Co}^{2+}] = 0,1$ моль/л.
132.	Определить направление процесса: $2\text{Cd}^{4+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$, $[\text{Cd}^{4+}] = 10^{-2}$, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$ моль/л.
133.	Определить направление процесса: $6\text{Br}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$, $[\text{IO}_3^-] = 0,001$, $[\text{Br}_2] = 1$, $[\text{I}^-] = 0,1(\text{M})$, а $\text{pH} = 1$.
134.	Определить направление процесса при н. у.: а) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2^0$.
135.	Определить направление протекания ОВ процесса при н. у.: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+}$ и б) $\text{Au}^0 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Au}^{3+} + \text{NO}_2$.
136.	Определить направление процесса при н. у.: $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_\text{р}$.
137.	Определить направление процесса при н. у.: а) $\text{Cu}^0 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}^0$; б) $2\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{FeSO}_4$.
138.	Определить значения электродных потенциалов Pb в растворах при $a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,1$; $0,01$; $0,001$; $0,0001$ моль/л.
139.	Вычислить $K_\text{р}$ 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.
140.	Вычислить E гальванического элемента $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$, если $[\text{Sn}^{2+}] = 0,02$, $[\text{Ag}^+] = 0,001 \text{ M}$. Составить анодные и катодные реакции.
141.	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 $\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ ж}) = -538,41 \text{ кДж/моль}$.
142.	Вычислить значение E и ΔG реакции, происходящей в гальваническом элементе: $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, при н. у.
143.	Вычислить E гальванического элемента: $\text{Ni}/\text{NiSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01\%$ и $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1\%$ ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).
144.	Определить направление химической реакции в гальваническом элементе: $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$, если $[\text{Sn}^{2+}] = 0,02$ моль/л, $[\text{Ag}^+] = 0,01$ моль/л. Составить анодные и катодные реакции.

3.7. 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 (рис. 13). 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 (на аноде – окисление, а на катоде (источник электронов

из внешней цепи) – восстановление). 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.

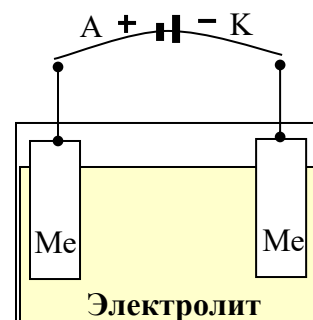


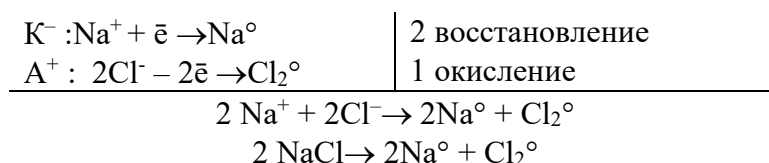
Рис. 13. Электролизер

3.7.1. Электролиз расплавов

При электролизе расплавов в электролитической ванне 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.

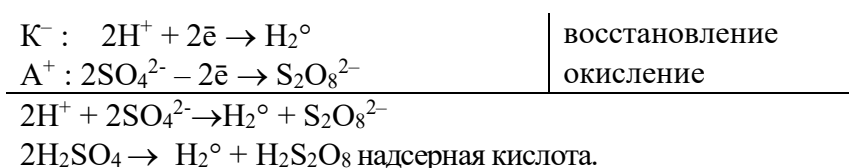
ПРИМЕР 10.

Электролиз расплава соли NaCl характеризуется следующими процессами:



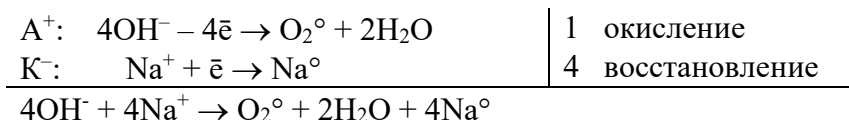
ПРИМЕР 11.

Электролиз концентрированной серной кислоты:



ПРИМЕР 12.

Электролиз расплава NaOH:



3.7.2. Электролиз водных растворов

При электролизе водных растворов в составе электролита присутствуют не только ионы солей, оснований или кислот, но также и молекулы воды. В соответствии 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 рН среды, концентрации ионов или температуры, а также и площадь поверхности самого металлического электрода, и, как следствие, величина стандартного потенциала. В реальных процессах порядок разряда частиц на инертном электроде зависит не только от окислительно-восстановительного потенциала системы, но и от **ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ** [15].

ПРИМЕР 13.

Вследствие термодинамической необратимости электрохимических реакций э.д.с. разложения электролита превышает равновесную э.д.с. образующегося при электролизе гальванического элемента. Следовательно, и потенциал φ , при котором с конечной скоростью разряжается ион, обычно выше равновесного потенциала φ^0 соответствующего электрода (при той же активности ионов в растворе). Разность между этими величинами $\Delta\varphi = \varphi - \varphi^0$ называют **ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ДАННОГО ИОНА**.

Особенное значение имеет **ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА**, оно позволяет на практике управлять электродными процессами.

Так, при электролизе водных растворов солей Zn, Fe, Ni и других активных металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода, на катоде должен был бы выделяться не металл, а водород. Однако на этих электродах **водород выделяется с большим перенапряжением**, поэтому при электролизе растворов их солей происходит выделение активных металлов наряду с некоторым количеством водорода.

Кислородным перенапряжением, например, называется сдвиг потенциала окисления H_2O в положительную сторону, что связано с кинетическими затруднениями при образовании молекулы O_2 . Таким образом, теоретически, выделение кислорода должно начинаться при потенциале $+0,815\text{ В}$, а практически это происходит только при напряжении более $+1,5\text{ В}$.

Учитывая подобные факторы, исследователи разработали **«практические»** правила окислительно-восстановительных процессов при электролизе:

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ:

- восстановление катионов металла: $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$

- восстановление молекул воды в нейтральных и щелочных растворах:

$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ или H^+ в кислых растворах: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$.

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

1) катионы металлов от Li^+ до Al^{3+} включительно, стандартный электродный потенциал которых $\leq -1,67\text{ В}$. Восстановление этих катионов при электролизе не происходит. На катоде возможно только восстановление молекул воды, либо ионов водорода до H_2^0 .

2) катионы металлов, чей стандартный электродный потенциал лежит в пределах от $-1,67\text{ В}$ до 0 В (металл в ряду напряжений стоит между алюминием и водородом). На катоде параллельно происходит восстановление Me^0 и H_2^0 .

3) катионы металлов, чей стандартный электродный потенциал $> 0\text{ В}$. Восстанавливаются сами Me^0 . Если же в растворе присутствует несколько таких катионов, то их восстановление происходит в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала.

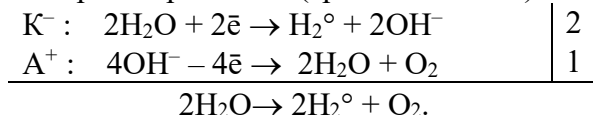
АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ:

1) если соединение содержит бескислородный анион, то на аноде всегда окисляется сам анион: галоген или сера;

- 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.

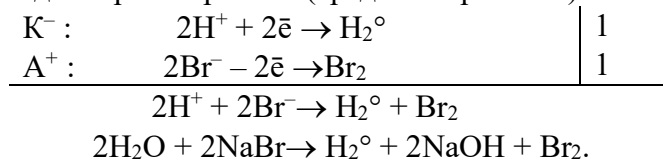
ПРИМЕР 14.

Инертные электроды, водный раствор Na_3PO_4 (среда щелочная).



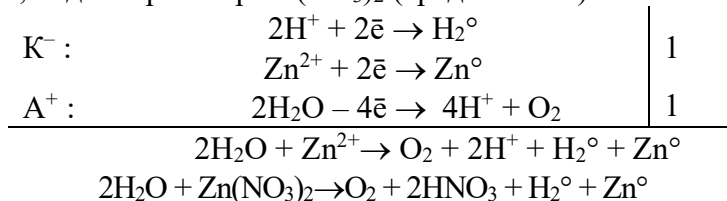
ПРИМЕР 15.

Инертные электроды, водный раствор NaBr (среда нейтральная).



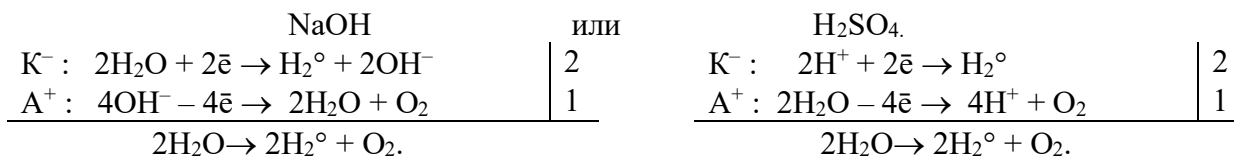
ПРИМЕР 16.

Инертные электроды, водный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (среда кислая).



ПРИМЕР 17.

Инертные электроды, водный раствор



Задания к разделу 3.7

Электролиз водных растворов и расплавов электролитов

1.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: LiCl , NiCl_2 , KI ?
2.	Составить схему электролиза водных растворов: H_3PO_4 , HCl , $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ на Pt электродах.
3.	В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы с одинаковой концентрацией: Fe^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} ?
4.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: NaCl , CuCl_2 и ZnCl_2 ?
5.	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.	Составить схему электролиза водных растворов: NiSO_4 и CuCl_2 на и Ni - электродах, на $\text{C}_{\text{граф}}$ и Cu - электродах, соответственно.
8.	В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей с одинаковой концентрацией: NiSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , CdSO_4 .
9.	Составить схему электролиза водных растворов на Pt электродах: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_3 , CuCl_2 .

10.	Составить схему электролиза водных растворов на Pt электродах: AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 .
11.	Составить схему электролиза водных растворов на Ir электродах: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , H_2SO_4 .
12.	Составить схему электролиза водных растворов на Os электродах: NiCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_3 .
13.	Составить схему электролиза водных растворов на Pt электродах: AgNO_3 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, NaI .
14.	Составить схему электролиза концентрированной азотной кислоты.
15.	Составить схему электролиза водных растворов на C электродах: CaCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 .
16.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: а) CaCl_2 и NaI ; б) Na_2SO_4 и MnSO_4 ?
17.	Составить схему электролиза водных растворов на Cu электродах: 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.	Как электрохимическим путем получить хлор?
20.	Как электрохимическим путем получить чистый KOH?
21.	В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы с одинаковой концентрацией: Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} ?
22.	Составить схему электролиза водного раствора и расплава соли: MgCl_2 .
23.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и MnSO_4 ; б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и CuCl_2 ?
24.	Составить схему электролиза водного раствора: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на СГРФ. и Cu- электродах.
25.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: TiCl_2 , CoCl_2 , LiI .
26.	Составить схему электролиза водных растворов на Pt электродах: ортофосфорной кислоты, соляной кислоты, сульфата никеля (III).
27.	В какой последовательности будут восстанавливаться катионы из растворов смесей солей, содержащих ионы с одинаковой концентрацией: Zr^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Pb^{2+} ?
28.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов и расплавов солей: BaCl_2 , CaCl_2 и ZnCl_2 .
29.	Имеется раствор, содержащий $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 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.	Составить схему электролиза водных растворов на Pt электродах: $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , CaCl_2 .
32.	Составить схему электролиза водных растворов: AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 с Zn электродом.
33.	Составить схему электролиза водных растворов на Cu электродах: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , H_2SO_4 .
34.	Составить схему электролиза водных растворов на Sn электродах: AgNO_3 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, NaI .
35.	Существует ли разница в продуктах электролиза растворов солей: а) CaCO_3 и K_2CO_3 б) Na_2SO_4 и MgSO_4 .
36.	Составить схему электролиза водных растворов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; KNO_2 .
37.	Составить схему электролиза водных растворов на Ni электродах: 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.	Составить схему электролиза водного раствора и расплава соли: HgCl_2 .

41.	Существует ли разница в продуктах электролиза расплавов солей: $MnCl_2$ и $HgCl_2$ а) на Pt электроде; б) на Cu электроде?
42.	Составить схему электролиза водного раствора: $CuSO_4$ на С и Cu электродах.

4. 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.

4.1. 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).

4.1.1. 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.

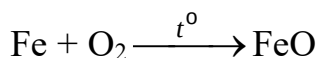
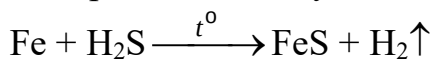
В состав топлива могут входить примеси, не связанные с ним химически, – это свободная сера или ее соединения, соединения фосфора или азота. В этом случае между металлом и примесью происходит обычная химическая реакция его окисления $Fe + S \rightarrow FeS$.

ПРИМЕР 2.

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

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 °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.

4.1.2. 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.

Рассмотрим коррозию железа в кислой среде (рис. 14). 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 $Me - \text{раствор}$ (см. Раздел 3.2, рис. 10) создает отрицательный потенциал. При стандартных условиях величина этого потенциала $\varphi^\circ Fe^{2+}/Fe^\circ = -0,44 \text{ В}$. Углерод в этой паре выступает в роли инертного электрода *катода*, но поскольку он участия в реакции не принимает, на нем из раствора восстанавливается водород. 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

$$E^\circ = \varphi^\circ 2H^+/H_2 - \varphi^\circ Fe^{2+}/Fe^\circ = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ В}.$$

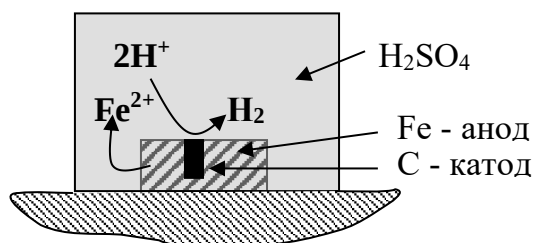
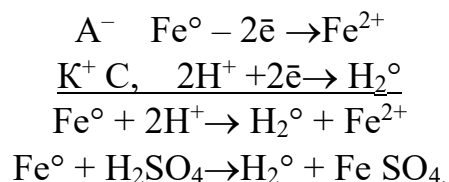


Рис. 14. Электрохимический процесс коррозии железа в среде электролита

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 роли катода. Обычная, нелегированная сталь, попадая в раствор любого электролита, будет подвергаться подобному виду коррозии.

4.1.3. 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.

Рассмотрим атмосферную коррозию железа под каплей воды (рис. 15).

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

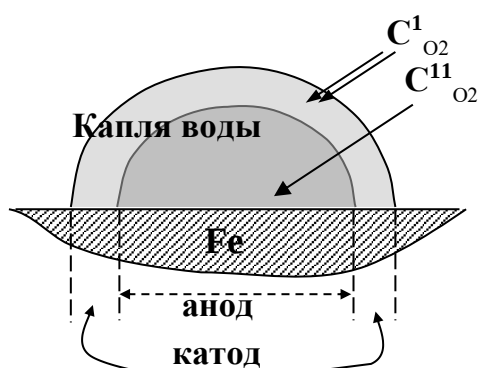
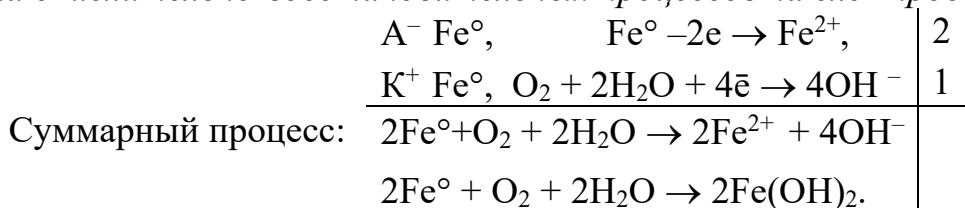


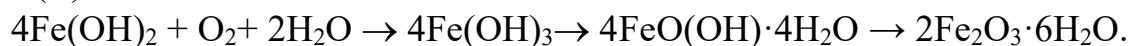
Рис. 15. Атмосферная коррозия железа

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 (возникает 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 $\varphi^{\circ}_{O_2+2H_2O/4OH^-} > \varphi^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{\circ}}$, а на катоде происходит восстановление кислорода из воды по той же причине (см. Раздел 3.7. Общие правила окислительно-восстановительных процессов на электродах).



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**.

4.2. Некоторые методы защиты металлов от коррозии

Все методы защиты можно подразделить на

электрохимические	неэлектрохимические
- гальваностегия (нанесение защитных покрытий)	- легирование металлов (повышение коррозионной стойкости)
- анодное оксидирование	- нанесение неметаллических покрытий (лакирование, эмалирование, крашение)
- протекторная защита	- рациональное конструирование

ГАЛЬВАНОСТЕГИЕЙ называется метод нанесения защитных покрытий электролитическим способом, при котором в качестве *катода* выступает *металл изделия*, к нему подключается отрицательный полюс постоянного источника тока

(рис.16). **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.

Хромирование стального изделия (рис. 16).

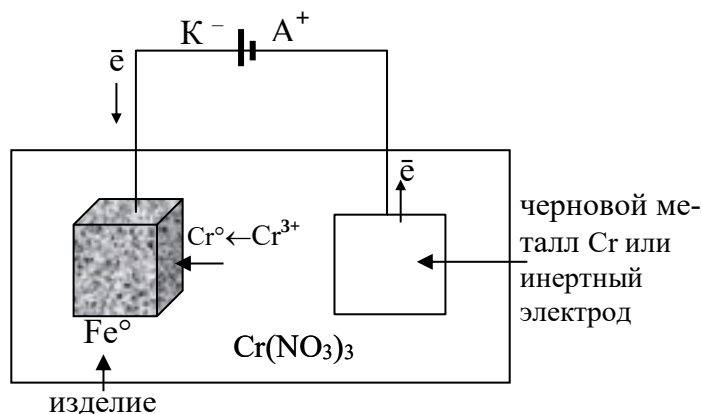
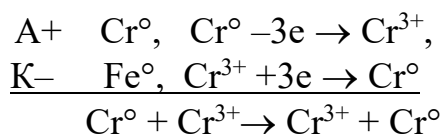
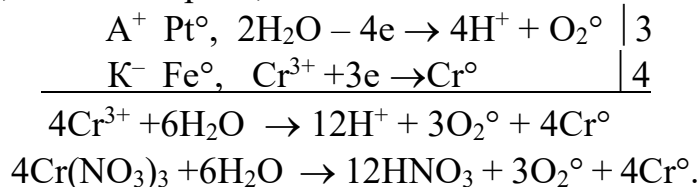


Рис. 16. Процессы передачи ионов при гальваностегии

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$). Соли конструкционных металлов при гидролизе, обычно, дают кислую реакцию.



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



Покрyтия, 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 – 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 (оцинкованные ведра, кровельное железо, хромированная сантехника и т. п.).

Пример *катодного покрытия*: исходный металл – Fe, металл покрытия – Ag, Au, Cu, Sn, Ni.

Катодные покрытия применяют в случаях, когда детали не подвергаются механическому воздействию (внутренняя поверхность консервных банок, украшения из серебра и золота). 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.

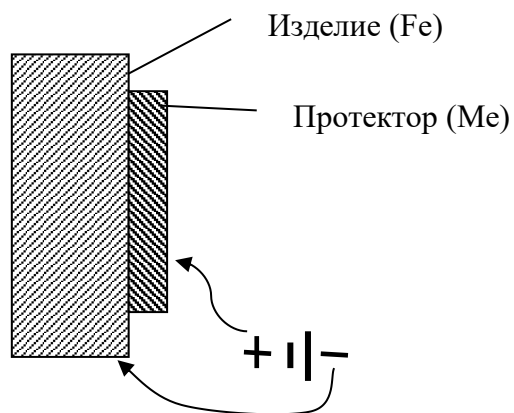


Рис. 17. Схема протекторной защиты металла

Суть протекторной защиты заключается в следующем: к изделию подсоединяется более активный металл – протектор и искусственно создается гальваническая пара с помощью постоянного источника тока (рис. 17).

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 металл протектора постепенно разрушается.

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ – 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). При этом 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 оксидирования подвергают чаще всего медь, магний и алюминий.

4.3. 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

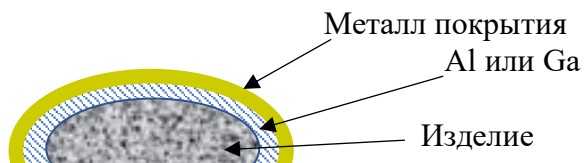
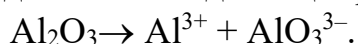


Рис. 18. Схема нанесения покрытия при гальванопла-

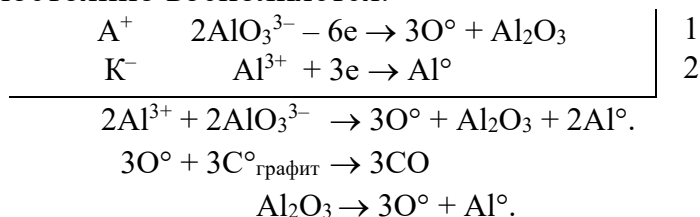
отличается тем, что перед нанесением покрытия изделие покрывают сначала тонкой алюминиевой фольгой (металлом, легко растворяющимся в соляной кислоте) или слоем легкоплавкого ($t^{\circ}_{\text{кип.}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) галлия (рис. 18).

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 $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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.19) 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.

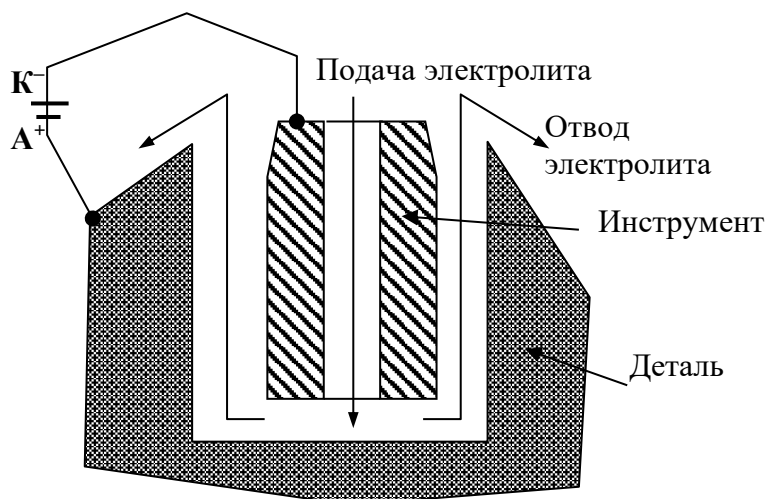


Рис. 19. Схема размерной обработки металла

Подобная обработка требует значительных затрат энергии, но ее преимуществом является то, что сам инструмент практически не изнашивается.

трат энергии, но ее преимуществом является то, что сам инструмент практически не изнашивается.

Аналогичным образом производят травление или изготовление нестирающихся надписей.

4.4. 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 результатом механической энергии падающей воды. 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:

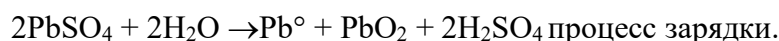
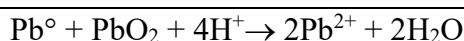
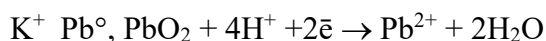
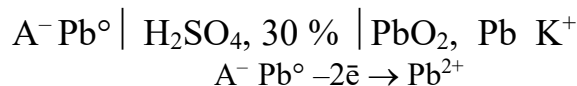
первичные – гальванические элементы одноразового действия;

вторичные – аккумуляторы – элементы многократного действия.

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

Приборы многократного 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 %-ой серной кислоты.

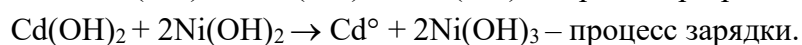
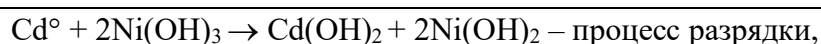
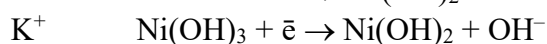
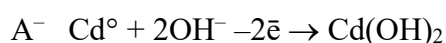
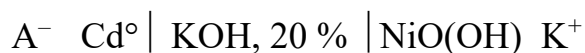


Характеристики процесса:

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

Используют в автомобилях, самолетах, на предприятиях.

ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ – никеле-кадмиевый (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.

Литий-ионный аккумулятор (Li-ion) [17] – самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах, как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и электромобили.

Литий-ионный аккумулятор имеет достаточно сложное строение²¹ и представляет собой систему электродов (**катодного материала на алюминиевой фольге и анодного материала на медной фольге**), разделенных пористым сепаратором, который пропитан электролитом.

Литий-ионные аккумуляторы различаются по типу используемого катодного материала. **Переносчиком заряда** в литий-ионном аккумуляторе является **положительно заряженный ион лития**, который имеет способность внедряться (интеркалироваться) в кристаллическую решетку других материалов (например, в графит, окислы и соли металлов) с образованием химической связи, например: в графит с образованием LiC_6 , окислы (LiMnO_2) и соли (LiMn_RO_N) металлов.

Литий-ионные аккумуляторы характеризуются максимальным выходным напряжением $E = 4,2 \text{ В}$; КПД = 95 %; срок службы 5–10 лет; большим диапазоном рабочих температур: от -30°C до $+60^\circ \text{C}$.

К недостаткам такого типа аккумуляторов можно отнести высокую стоимость, изредка проявляют склонность к взрывному самовозгоранию.

Задания к разделу 4

Лужение²²

1.	Как происходит коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронное уравнение анодного и катодного процессов.
2.	Если к медной пластине, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой пластиной, то на меди начинается бурное выделение водорода. Напишите соответствующее уравнение реакции.
3.	Как происходит коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Напишите соответствующее уравнение реакции.
4.	Привести примеры протекторной защиты Fe в электролите, содержащем растворенный кислород.
5.	Железное изделие покрыто никелем. Какое это покрытие? Анодное или катодное? Напишите соответствующее уравнение реакции.
6.	Написать уравнение анодного и катодного процессов системы Mg-Ni, погруженной в HCl.
7.	Почему химически чистое железо более стойкое против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронное уравнение соответствующих процессов.
8.	В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью и чистую цинковую пластинку. В каком случае процесс коррозии происходит интенсивнее? Напишите уравнение электронных процессов.

²¹ Сердечный Д. В., Томашевский Ю. Б. Управление процессом заряда многоэлементных литий-ионных аккумуляторных батарей Архивная копия от 28 августа 2019 на Wayback Machine / Научная статья // Журнал «Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль». — № 3 (21), 2017 г. С. 115—123

²² Лужение – процесс покрытия металлов оловом.

9.	Железное изделие покрыли медью. Какое это покрытие – анодное или катодное? Составить электронное уравнение анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе.
10.	Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Составить электронное уравнение анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия в соляной кислоте.
11.	Железное изделие покрыто свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Составить электронное уравнение анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе.
12.	Две железные пластинки частично покрыты одна оловом, другая медью. Они находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина?
13.	Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний, хром? Почему?
14.	Если в разбавленную серную кислоту опустить пластину из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем прекращается. Однако если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то начинается бурное выделение водорода. Почему? Написать электронное уравнение процессов.
15.	Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено?
16.	Написать уравнение анодного и катодного процессов системы Al-Fe, погруженной в HCl.
17.	Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем кадмием если покрытие нарушено?
18.	Какие процессы могут идти при погружении металлической пластины из сплава алюминия и меди в воду?
19.	Что будет являться продуктом коррозии стальной пластины в атмосфере сероводорода при температуре 0° С?
20.	Написать уравнение анодного и катодного процессов системы Sn-Fe, погруженной в H ₂ SO ₄ .
21.	Две железные пластинки частично покрыты одна цинком, другая медью. Они находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина?
22.	Что будет являться продуктом коррозии алюминиевой пластины в атмосфере сероводорода при температуре 200° С?
23.	Привести примеры материалов, используемых в качестве защитного металлического покрытия для стальной пластины.
24.	Написать уравнение анодного и катодного процессов системы Fe - Ag, погруженной в H ₂ SO ₄ .
25.	Какой из металлов будет служить лучшим катодным покрытием для стальных изделий: медь, никель, серебро? Напишите уравнение электронных процессов.
26.	Что будет являться продуктом коррозии стальной пластины в среде керосина, обогащенного кислородом? Напишите уравнение электронных процессов.
27.	На поверхности какого металла никеля или алюминия защитная оксидная пленка будет лучше защищать основное изделие?
28.	Какой из металлов магний или цинк корродирует в морской воде быстрее?
29.	Какие процессы могут идти при погружении металлической пластины из сплава меди и алюминия и меди в водном растворе NaOH?

30.	Два железных изделия покрыты: одно - кадмием, другое – свинцом. К какому виду (анодное, катодное) относятся эти покрытия? Напишите уравнение электронных процессов.
31.	Как протекает атмосферная коррозия изделия из железа с никелевым покрытием в случае нарушения герметичности последнего?
32.	Что является продуктами коррозии изделия из палладия, с никелевым покрытием в случае нарушения герметичности последнего в водном растворе хлорида магния?
33.	Почему алюминий и его сплавы устойчивы в среде кислорода, но быстро разрушаются в атмосфере хлора?
34.	Назовите три металла, имеющих повышенную в условиях кислородной среды по сравнению с хлорсодержащей средой.
35.	Корпус стального изделия ржавеет на воздухе. Изменится ли скорость коррозии, если на корпус попала капля ртути?
36.	Корпус стального изделия ржавеет на воздухе. Изменится ли скорость коррозии, если в воздухе повысилось содержание CO_2 ?
37.	Стальная конструкция находится в речной воде. Какой металл целесообразнее выбрать в качестве протектора Al, Mg, K или Pb?
38.	От длительной эксплуатации изделий позолота на медном контакте поцарапалась, а покрытие на луженой меди (покрытой оловом) отслоилось. В каком случае быстрее разрушится медь, находящаяся на воздухе?
39.	Какие процессы протекают при коррозии железа в контакте с цинком и медью в нейтральной среде?
40.	Какие металлы могут служить в качестве протектора при защите от коррозии железа, свинца? Почему? Напишите уравнение электронных процессов.
41.	Железный гвоздь вбит во влажную древесину. Какая часть гвоздя будет быстрее ржаветь? Наружная часть гвоздя или та, что находится в древесине? Напишите уравнение электронных процессов.
42.	Напишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих при коррозии оцинкованного и луженого железа в атмосферных условиях при нарушении покрытия.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

I ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ – 8
II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ – 19
АККУМУЛЯТОРЫ – 88, 89
АКТИВИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ – 30
АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ – 86
АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ – 84
ВАЛЕНТНОСТЬ – 49
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ – 8
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ – 49
ВОССТАНОВЛЕНИЕ – 48
ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ – 83
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ – 68
ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА – 87
ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ – 85
ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ – 27
ГОМОГЕННАЯ СРЕДА – 27
ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ – 60
ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА – БОЛЬЦМАНА – 31
ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС – 28
ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ – 22
ИНГИБИТОРЫ – 33
КАТАЛИЗАТОРЫ – 33
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ – 21, 42-44
КОНСТАНТА СКОРОСТИ – 29, 35
КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ – 12
ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ – 29
ЛИТИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР – 89
МГНОВЕННАЯ СКОРОСТЬ – 27
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ – 49
МОЛЯРНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ – 59
ОБЩИЙ ПОРЯДОК – 28, 29
ОКИСЛЕНИЕ – 48, 78, 85
ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ – 8
ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ – 79
ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА – 30
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ – 44
ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА – 86
РАБОТА – 8
РАВНОВЕСНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ – 60
РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА – 87
РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ – 49
РЖАВЧИНА – 84
СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА – 10

СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД – 62
СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ – 48
ТЕМПЕРАТУРА РАВНОВЕРОЯТНОСТИ – 21
ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ – 9, 30
ТЕПЛОТА – 8, 9, 13
ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ – 13
ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ – 14
ТЕРМОХИМИЯ – 7
ТИПИЧНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬ – 50
ТИПИЧНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ – 50
УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА – 30, 32
УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ – 64
УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА – 64
ФАЗА – 7, 61
ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА – 8
ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ – 8
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА – 26
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ – 82, 83
ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ – 7
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА – 7
ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА – 88
ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ – 60, 63, 79
ЭЛЕКТРОЛИЗ – 78-80
ЭЛЕКТРОЛИЗЕР – 78
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВЫПЛАВКА – 87
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ – 83, 84
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ – 63
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ – 58
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ – 29, 30
ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА – 20
ЭНЕРГИЯ ГИББСА – 21, 22
ЭНТАЛЬПИЯ – 9, 10
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ – 9, 10, 11
ЭНТРОПИЯ – 17, 18, 19

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисенко, А. С. Технология и оборудование для производства микро-электронных устройств: учебник для средних специальных учебных заведений /А. С. Борисенко. – М.: Машиностроение, 1983. – 320 с. – Текст: непосредственный.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Лань, 2023. – 744 с. – Текст: непосредственный.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебник для бакалавров / под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 18-ое изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2012. – 898 с. –Текст: непосредственный.
4. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие. – изд. стер. / Н. Л. Глинка. – М.: КНОРУС, 2012. – 240 с. – Тест: непосредственный.
5. Зайцев, О. С. Задачи, упражнения и вопросы по химии: учебное пособие для вузов / О. С. Зайцев. – М.: Химия, 1996. – 432 с. – Текст: непосредственный.
6. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: учебник. для хим. и химико-технол. спец. Вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 126 с. – Текст: непосредственный.
7. Зайцев, О. С. Химия. Современный краткий курс: учебное пособие / О. С. Зайцев. – М.: Агар, 1997. – 416 с. – Текст: непосредственный.
8. Фролов, В. В. Химия: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд.. испр. и доп. / В. В. Фролов. – М.: Высш. шк., 1979. – 559 с. – Текст: непосредственный.
9. Катин, В. Д. Теория горения и взрыва : сб. лекций. В 2 ч.– 2-е изд., перераб. и доп. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2013. Ч. 1. – 90 с. – Текст: непосредственный.
10. Общая химия и неорганическая. В 2-х т. Т.1 Теоретические основы химии/ под ред. А.Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 55 с. – Текст: непосредственный.
11. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – Текст: непосредственный.
12. Неницеску, К. Общая химия / К. Неницеску. – М.: Мир, 1968. – 624 с. – Текст: непосредственный.
13. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов/под ред. А.И. Ермакова. – Изд. 30-е, исправленное – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 285 с. – Текст: непосредственный.
14. Луканина, Т. Л. Общая и неорганическая химия. Общая химия в комплексной химической переработке древесины. Классификация неорганических соединений. Строение вещества. Растворы: учебное пособие. 2-ое изд., доп. и испр. / Т. Л. Луканина, Л. П. Ардашева, А. Ю. Вахрушев. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. – 125 с. – Текст: непосредственный.
15. Корнеева, В. В. Электродвижущие силы: учеб. пособие / В. В. Корнеева. – Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2014. – Текст: непосредственный.

16. Луканина, Т. Л. Координационные соединения в комплексной химической переработке древесины: учебное пособие. – 3-е изд., доп. и испр. / Т. Л. Луканина. – СПб.: СПбГУПТД ВШТЭ, 2022. – 118 с. – Текст: непосредственный.

17. Скундин, А. М. Наноматериалы в современных химических источниках тока / А. М. Скундин, О. А. Брылев. – М.: МГУ, 2011. – Текст: непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические характеристики веществ

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
Ag _(к)	0	42,6	0	As ₂ S _{3(к)}	-723,8	96,0	—
Ag ⁺ _(р)	105,5	72,6	77,1	Au _(к)	0	47,4	0
AgBr _(к)	-100,7	107,1	-97,2	Au ⁺ _(р)	222,0	128,0	179,0
AgCl _(к)	-127,1	96,1	-109,8	HAuO ₃ ²⁻ _(р)	—	—	-174,9
AgF _(к)	-205,9	83,7	-188,2	B _(к)	0	5,87	—
AgI _(к)	-61,9	115,4	-66,4	B ₂ O _{3(к)}	-1264,0	53,9	—
AgNO _{3(α)}	-120,7	140,9	—	BF _{3(к)}	-1110,0	254,2	—
Ag ₂ O _(к)	-30,6	121,7	—	Ba _(к)	0	62,4	0
Ag ₂ S _(α)	-33,2	140,6	—	Ba ²⁺ _(р)	-524,0	8,4	-546,8
Al _(к)	0	28,3	0	BaCO _{3(к)}	-1210,8	112,1	-1132,2
Al ₄ C _{3(к)}	-208,8	89,0	-196,4	BaF _{2(к)}	-1192	96	—
Al(CH ₃ COO) _{3(к)}	-1890,7	—	—	BaCl _{2(к)}	-859,8	125,5	—
AlCl _{3(к)}	-707,2	109,3	-628,6	Ba(NO ₃) _{2(к)}	-979,0	213,8	—
AlN	-318,1	20,2	—	BaO _(к)	-548,1	72,0	-520,4
Al ₂ O _{3(к)}	-1675,7	50,9	-1582,3	Ba(OH) _{2(к)}	-941,4	108,8	-855,2
Al(OH) _{3(к)}	-1294,3	70,1	-1156,7	BaSO _{4(к)}	-1459,0	132,2	—
Al ₂ S _{3(к)}	-723,8	—	—	Be _(к)	0	9,5	0
Al ₂ (SO ₄) _{3(к)}	-3441,8	239,2	-3100,9	Be ²⁺ _(р)	-377,4	-126,6	-375,7
As	0	35,1	—	BeCO _{3(к)}	-1046,0	51,9	-965,2
AsCl ₃	-299,2	327,2	—	BeO _(к)	-609,2	13,8	-579,9
As ₂ O _{3(к)}	-656,8	107,1	—	Br _(г)	111,8	174,9	82,4
As ₂ O _{5(к)}	-918,0	105,4	—	Br ⁺ _(г)	1260,1	176,8	1223,9

Агрегатные состояния веществ обозначены: к – кристаллическое, ж – жидкое, г – газообразное, р – водный раствор

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
$\text{Br}^-(\Gamma)$	-218,9	163,4	-238,7	$\text{C}_3\text{H}_8(\Gamma)$	-103,4	269,9	-23,4
$\text{Br}^-(\text{Р})$	-121,4	83,3	-104,1	$\text{C}_4\text{H}_6(\Gamma)$	165,2	290,8	202,6
$\text{Br}_2(\Gamma)$	30,9	245,4	3,1	бутин-2	146,3	283,3	185,4
$\text{Br}_2(\text{Ж})$	0	152,2	0	$\text{C}_4\text{H}_8(\Gamma)$	-0,1	305,6	71,3
$\text{C}(\Gamma)$	715,1	158,0	669,7	бутен-2, <i>цис</i>	-4,4	300,8	65,9
C (алмаз)	1,8	2,4	2,8	бутен-2, <i>транс</i>	-11,2	296,4	63,0
C (графит)	0	5,7	0	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\Gamma)$	-126,1	310,1	-17,2
$\text{C}_2(\Gamma)$	837,7	199,3	781,7	$\text{C}_5\text{H}_8(\Gamma)$	144,3	329,8	210,2
$\text{C}_2\text{F}_4(\Gamma)$	-659,5	—	—	пентин-2	128,9	331,8	194,2
$\text{CCl}_4(\Gamma)$	-102,9	309,9	-60,7	$\text{C}_5\text{H}_{10}(\Gamma)$	-20,9	345,8	79,1
$\text{C}_2\text{Cl}_4(\Gamma)$	-9,7	341,0	25,0	пентен-2, <i>цис</i>	-28,1	346,3	71,8
$\text{C}_2\text{Cl}_6(\Gamma)$	-142,3	369,6	-57,7	пентен-2, <i>транс</i>	-31,8	340,4	69,9
$\text{C}_6\text{Cl}_6(\Gamma)$	-33,9	441,2	44,2	$\text{C}_5\text{H}_{12}(\Gamma)$	-146,4	348,9	-8,4
$\text{CH}_3(\Gamma)$	143,2	193,3	144,7	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\Gamma)$	123,6	368,7	218,6
$\text{CH}_4(\Gamma)$	-74,8	186,3	-50,8	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\Gamma)$	-41,7	384,6	87,4
$\text{C}_2\text{H}_2(\Gamma)$	226,0	200,8	208,4	гексен-2, <i>цис</i>	-52,3	376,4	76,2
$\text{C}_2\text{H}_4(\Gamma)$	52,4	219,3	68,3	гексен-2, <i>транс</i>	-53,9	380,6	76,4
$\text{C}_2\text{H}_5(\Gamma)$	107,5	—	—	гексен-3, <i>цис</i>	-41,6	379,6	83,0
$\text{C}_2\text{H}_6(\Gamma)$	-84,7	229,4	-33,0	гексен-3, <i>транс</i>	-54,4	374,8	77,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\Gamma)$	-107,5	276,1	-55,9	$\text{C}_6\text{H}_6(\Gamma)$	82,9	269,2	129,7
COF_2	-639,0	—	—	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{Ж})$	49,0	173,3	124,3
$\text{COCl}_2(\Gamma)$	-220,9	283,7	-206,7	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\Gamma)$	-123,1	298,2	31,8
$\text{C}_3\text{H}_4(\Gamma)$	185,4	248,1	194,4	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\Gamma)$	-167,2	388,4	-0,3
$\text{C}_3\text{H}_6(\Gamma)$	20,4	266,9	62,7	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\Gamma)$	208,4	466,7	16,4
$\text{C}_3\text{H}_6(\Gamma)$ циклопропен	53,3	237,4	104,4	$\text{CO}(\Gamma)$	-110,5	197,5	-137,1

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
$\text{CH}_3\text{Br}_{(г)}$	-37,4	245,9	-28,0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2_{(к)}$	-332,7	104,6	-196,7
$\text{CH}_3\text{Cl}_{(г)}$	-86,2	234,4	-62,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2_{(р)}$	-317,4	175,6	-202,6
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_{4(г)}$	-146,4	362,8	-79,3	$\text{COS}_{(г)}$	-141,8	231,4	-169,1
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}_{(г)}$	22,6	264,0	38,5	$\text{CS}_{(г)}$	230,1	210,4	178,6
$\text{CH}_3\text{F}_{(г)}$	-246,9	222,8	-223,0	$\text{CS}_{2(ж)}$	87,8	151,0	—
$\text{CH}_3\text{I}_{(г)}$	14,6	253,8	16,4	$\text{CS}_{2(г)}$	116,1	237,8	65,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(г)}$	-8,4	296,3	21,3	$\text{Ca}_{(к)}$	0	41,6	0
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(к)}$	-1274,4	212,1	-910,5	$\text{Ca}^{2+}_{(р)}$	-543,1	-56,5	-552,8
$\text{CH}_2\text{O}_{(г)}$	-115,9	218,7	-109,9	$\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2_{(к)}$	-2326,0	114,2	—
$\text{CH}_3\text{CHO}_{(г)}$	-166,5	263,6	-133,3	$\text{CaC}_2_{(к)}$	-59,8	70,0	-64,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$	-234,6	282,4	-168,1	$\text{CaI}_2_{(к)}$	-536,8	145,3	-533,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}$	-276,9	161,0	-174,2	$\text{CaH}_2_{(к)}$	-177,0	41,0	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}_{(к)}$	-413,4	—	—	$\text{Ca}_3\text{N}_2_{(к)}$	-431,8	105,0	368,6
$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(р)}$	-485,6	87,6	-369,4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2_{(к)}$	-2344,0	155,0	—
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(ж)}$	-484,1	159,8	-389,4	$\text{CaCO}_3_{(к)}$	-1206,8	91,7	-1128,4
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(р)}$	-485,2	180,1	-396,5	$\text{CaBr}_{(к)}$	-685,8	130,1	-666,6
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(г)}$	-442,9	362,9	-327,4	$\text{CaCl}_2_{(к)}$	-795,9	108,4	-749,4
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(ж)}$	-469,9	256,9	-322,8	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(к)}$	-1109,6	156,9	-1008,0
$\text{CH}_3\text{OCH}_3_{(г)}$	-184,1	188,3	-112,8	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	-1396,6	200,8	1238,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5_{(г)}$	-237,7	349,4	109,9	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	-1998,3	288,7	-1727,6
$\text{CN}_{(г)}$	428,0	262,3	397,8	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	-2596,6	391,4	-2217,5
$\text{CN}^-_{(р)}$	150,6	96,4	171,6	$\text{CaCl}_2_{(р)}$	-877,3	56,6	-814,1
$\text{CNS}_{(р)}$	74,3	146,0	90,0	$\text{CaF}_2_{(к)}$	-1220,9	68,4	-1168,4
$\text{CO}^+_{(г)}$	1247,8	203,1	1213,3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2_{(к)}$	-939,0	193,0	—
$\text{CO}_2_{(г)}$	-393,5	213,7	-394,4	$\text{CaO}_{(к)}$	-635,1	38,1	-603,4

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
$\text{Ca(OH)}_2(\text{к})$	-985,1	83,4	-897,5	$\text{Co}(\text{к})$	0	30,0	0
$\text{CaHPO}_4(\text{к})$	-1808,6	111,4	-1675,4	$\text{Co}^{2+}(\text{р})$	-56,6	-110,5	-53,6
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-2403,0	189,0	—	$\text{Co}^{3+}(\text{р})$	94,1	-285,0	129,7
$\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2(\text{к})$	-1753,9	—	—	$\text{Co(OH)}_2(\text{к})$	541,4	83,7	-457,3
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})$	-4120,8	236,0	-3884,9	$\text{CoCl}_2(\text{к})$	-325,4	106,6	—
$\text{CaS}(\text{к})$	-477,0	57,0	—	$\text{CoSO}_4(\text{к})$	-867,9	113,3	—
$\text{CaSO}_4(\text{к})$	-1436,3	106,7	-1323,9	$\text{Cr}^0(\text{к})$	0	23,6	0
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-1578,9	130,5	-1438,9	$\text{Cr}^{2+}(\text{р})$	-138,9	41,9	-183,3
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-2024,8	194,1	-1799,5	$\text{Cr}^{3+}(\text{р})$	-236,0	-215,5	-223,1
$\text{CaSiO}_3(\text{к})$	-1635,0	81,0	—	$\text{CrF}_2(\text{к})$	-775,2	85,7	-733,3
$\text{Cd}(\text{к})$	0	51,8	0	$\text{CrF}_3(\text{к})$	-1159,0	94,14	-1089,3
$\text{Cd}^{2+}(\text{р})$	-75,3	-70,9	-77,7	$\text{CrCl}_3(\text{к})$	-570,3	124,7	-500,7
$\text{Cd(OH)}_2(\text{к})$	-561,5	93,0	-473,8	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1140,6	81,2	-1059,0
$\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1800	—	—	$\text{Cr(OH)}_3(\text{к})$	-1013,4	-248,0	-867,3
$\text{CeO}_2(\text{к})$	-1090	62,3	-1026	CrO_4^{2-}	-881,6	54,0	-729,4
$\text{Ce}^{3+}(\text{р})$	-700,8	-209,6	-675,4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-1490,9	270,4	-1304,6
$\text{Ce}^{4+}(\text{р})$	-538,1	-294,7	-506,7	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$	-3308,0	288,0	—
$\text{Cl}^-(\text{г})$	-233,6	153,2	-239,9	$\text{Cs}(\text{к})$	0	85,2	0
$\text{Cl}^-(\text{р})$	-167,1	56,5	-131,3	$\text{Cs}(\text{г})$	76,9	175,4	49,9
$\text{Cl}_2(\text{г})$	0	223,0	0	$\text{Cs}^+(\text{р})$	-258,1	132,2	-291,6
$\text{Cl}(\text{г})$	121,3	165,1	105,3	$\text{Cs}_2\text{O}_2(\text{к})$	-451,9	179,9	-393,7
$\text{Cl}^+(\text{г})$	1383,7	167,4	1360,8	$\text{CsO}_2(\text{к})$	-286,2	142,3	-241,1
$\text{ClF}_3(\text{г})$	-157,7	281,5	-117,8	$\text{CsO}_3(\text{к})$	-270,9	133,9	-193,8
$\text{ClO}^-(\text{р})$	-124,3	129,4	-79,6	$\text{Cs}_2\text{O}(\text{к})$	-346,0	146,9	-308,4
$\text{Cl}_2\text{O}(\text{г})$	75,7	266,3	—	$\text{CsOH}(\text{к})$	-416,0	102,5	-371,7

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
$\text{ClO}_2(\text{г})$	104,6	251,3	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-2279,4	300,4	-1879,9
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{к})$	-173,2	92,9	-150,5	$\text{F}_2(\text{г})$	0	202,7	0
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{к})$	-444,3	83,7	-359,4	$\text{F}^\circ(\text{г})$	79,5	158,6	62,4
$\text{CuS}(\text{к})$	-53,1	66,5	-53,6	$\text{F}^-(\text{г})$	259,7	145,4	-266,6
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{к})$	-79,4	120,9	-86,3	$\text{F}^-(\text{р})$	-331,4	-13,8	-277,7
$\text{CuSO}_4(\text{к})$	-770,9	109,2	-661,8	$\text{F}^+(\text{г})$	1766,9	161,6	1742,8
$\text{Cu}(\text{к})$	0	33,1	0	$\text{Fe}(\text{к})$	0	27,2	0
$\text{Cu}^+(\text{р})$	72,8	44,4	50,0	$\text{Fe}(\text{ж})$	13,1	34,3	—
$\text{Cu}^{2+}(\text{р})$	66,9	-92,7	65,6	$\text{Fe}^{2+}(\text{р})$	-87,1	-130,9	-78,9
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3(\text{к})$	-1048,0	222,0	—	$\text{Fe}^{3+}(\text{р})$	-46,4	-309,0	-4,5
$\text{CuBr}(\text{к})$	-103,4	96,1	-99,6	$\text{FeCl}_2(\text{к})$	-341,7	118,0	-302,4
$\text{CuBr}_2(\text{к})$	-142,7	146,4	-131,1	$\text{FeCl}_3(\text{к})$	-397,0	142,0	-332,0
$\text{CuCl}(\text{к})$	-137,3	87,0	-120,1	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{р})$	564,0	269,4	731,7
$\text{CuCl}_2(\text{к})$	-215,6	108,1	-171,4	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{р})$	457,7	97,9	696,0
$\text{CuF}(\text{к})$	-256,0	66,1	-235,6	$\text{FeO}(\text{к})$	-264,8	60,8	-244,3
$\text{CuF}_2(\text{к})$	-537,6	68,6	-487,8	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$	-822,2	87,4	-740,3
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}(\text{р})$	-36,9	17,9	15,7	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})$	-1117,1	146,2	-1014,2
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}(\text{р})$	-140,2	-117,7	-30,5	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{к})$	-561,7	87,9	-479,7
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}(\text{р})$	-244,0	204,2	-73,2	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{к})$	-826,6	104,6	-699,6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{р})$	-346,5	280,5	-115,5	$\text{FeS}(\text{к})$	100,4	60,3	-100,8
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}(\text{р})$	-448,2	309,4	-134,9	$\text{FeS}_2(\text{к})$	-163,2	52,9	-151,8
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{к})$	-310,0	192,0	—	$\text{FeSO}_4(\text{к})$	-927,6	107,5	-819,8
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-1085,1	149,8	-918,6	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$	-2580,3	282,8	-2253,1
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-1685,4	217,4	-1400,2	$\text{Ge}(\text{к})$	0	31,1	0
$\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{к})$	-756,2	—	—	$\text{GeO}(\text{к})$	-255,2	—	—

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
GeO _(г)	-30,7	223,8	-57,6	H ₂ CO _{3(р)}	-699,0	190,0	-623,3
GeO _{2(к)}	-580,2	39,7	-521,6	HCO _{3⁻(р)}	691,3	92,6	-586,6
H ^о _(г)	218,0	114,6	203,3	CO _{3²⁻(р)}	-676,6	-560,0	-527,6
H ⁺ _(г)	1536,2	108,8	1517,0	HO ^о _(г)	39,0	183,6	34,2
H ⁺ _(р)	0	0	0	HO _{2^о(г)}	20,5	227,4	33,3
H ⁻ _(г)	139,7	108,8	132,9	H ₂ O _(к)	-291,8	39,3	—
H _{2(г)}	0	130,5	0	H ₂ O _(ж)	-285,8	70,1	-237,2
D _(г)	221,7	123,2	206,5	H ₂ O _(г)	-241,7	188,7	-228,6
D _{2(г)}	0	144,9	0	H ₂ O _{2(г)}	-136,1	232,9	-105,5
T _(г)	223,3	128,3	207,9	H ₂ O _{2(ж)}	-187,8	109,5	-120,4
HBr _(г)	-36,3	198,6	-53,3	H ₃ PO _{4(к)}	-1279,0	110,4	-1119,1
HBr _(р)	-121,4	83,3	-104,1	H ₃ PO _{4(ж)}	-1271,9	200,8	—
HCl _(г)	-92,1	186,8	-95,3	H ₃ PO _{4(р)}	-1281,8	159,8	-1136,5
HCl _(ж)	-108,3	101,0	—	H ₂ PO _{4⁻(р)}	-1289,9	91,6	-1124,3
HCl _(р)	-167,1	56,5	-131,3	HPO _{4²⁻(р)}	-1286,2	-33,7	-1083,2
HF _(г)	-270,7	173,7	-272,8	PO _{4³⁻(р)}	-1271,5	-221,4	-1012,6
HF _(р)	318,5	91,7	296,2	H ₂ S _(г)	-20,9	205,7	-33,8
HI _(г)	26,6	206,4	1,8	H ₂ S _(р)	-39,7	123,6	-28,1
HI _(р)	-55,2	111,4	-51,7	HS ⁻ _(р)	17,2	65,2	11,8
<i>цис</i> -HNO _{2(г)}	-77,4	249,3	-42,6	S ²⁻ _(р)	32,6	-14,5	85,4
<i>транс</i> -HNO _{2(г)}	79,4	249,2	-44,6	H ₂ SO _{3(р)}	-613,4	217,0	-537,9
HNO _{2(р)}	-115,9	164,4	-55,8	HSO _{3⁻(р)}	629,6	129,0	-527,9
HNO _{3(г)}	-135,0	266,9	-74,8	SO _{3²⁻(р)}	641,0	-47,3	-486,8
HNO _{3(ж)}	-174,1	155,6	-80,8	H ₂ SO _{4(г)}	-743,9	300,8	—
HCN _(р)	107,2	127,3	119,0	H ₂ SO _{4(ж)}	-814,2	156,9	-690,3

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
$\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	-911,0	18,0	-745,7	$\text{KBr}(\text{p})$	-373,7	184,2	-386,6
$\text{HSO}_4^-(\text{p})$	-889,2	128,9	-757,0	$\text{KBrO}_3(\text{к})$	-376,1	149,2	-287,0
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-1128,5	211,5	-951,4	$\text{KCl}(\text{к})$	-436,6	82,6	-408,6
$\text{Hg}_{(ж)}$	0	76,1	—	$\text{KCl}(\text{p})$	-307,4	212,3	-334,2
$\text{HgBr}_2(\text{к})$	-169,4	162,8	—	$\text{KClO}_3(\text{к})$	-389,1	143,0	-287,5
$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{к})$	-206,8	-212,9	—	$\text{KClO}_4(\text{к})$	-433,0	151,0	—
$\text{HgCl}_2(\text{к})$	-230,1	144,3	—	$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{к})$	-1153,0	155,5	—
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{к})$	-264,8	195,8	—	$\text{KF}(\text{к})$	-566,1	66,5	-536,4
$\text{HgO}(\text{к})$	-90,4	73,2	—	$\text{KF}(\text{p})$	-583,8	87,1	-560,2
$\text{HgS}(\text{к})$	-58,2	81,6	—	$\text{KI}(\text{к})$	-327,7	106,1	-322,8
$\text{I}^0(\text{т})$	106,8	180,7	70,2	$\text{KI}(\text{p})$	-307,4	212,3	-334,2
$\text{I}_2(\text{к})$	0	116,15	0	$\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{к})$	-1383,0	200,0	—
$\text{I}_2(\text{т})$	62,4	260,6	19,4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{к})$	-2033,0	291,2	—
$\text{I}^-(\text{т})$	-195,0	169,1	-221,9	$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{к})$	-1159,0	135,0	—
$\text{I}^-(\text{p})$	-55,1	111,4	-51,7	$\text{KMnO}_4(\text{к})$	-833,9	171,7	-734,0
$\text{IO}^-(\text{p})$	-150,6	50,2	-98,2	$\text{K}_2\text{MnO}_4(\text{к})$	-1179,9	—	—
$\text{Ir}_2\text{S}_3(\text{к})$	-244,3	97,0	-223,5	$\text{K}_3\text{MnO}_4(\text{к})$	-1421,3	—	—
$\text{In}(\text{к})$	0	58,1	—	$\text{KO}_2(\text{к})$	-283,3	116,7	-237,6
$\text{In}_2\text{O}_3(\text{к})$	-926,7	112,9	—	$\text{K}_2\text{O}(\text{к})$	-362,3	96,2	-321,9
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$	-2907,9	280,8	—	$\text{K}_2\text{O}_2(\text{к})$	-445,6	117,2	-378,7
$\text{K}(\text{к})$	0	64,7	0	$\text{K}_2\text{O}_3(\text{к})$	-530,1	175,7	-452,2
$\text{K}(\text{т})$	88,9	160,2	60,4	$\text{KOH}(\text{к})$	-424,7	78,9	-378,9
$\text{K}^+(\text{т})$	513,9	154,4	480,9	$\text{KOH}(\text{p})$	-482,3	90,1	-439,8
$\text{K}^+(\text{p})$	-252,3	100,9	-282,5	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-753,5	90,1	-649,7
$\text{KBr}(\text{к})$	-393,4	95,9	-380,1	$\text{KNO}_2(\text{к})$	-370,6	152,1	-307,2

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
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 ⁺ (р)	-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
LiBr(р)	-399,9	93,7	-396,4	Mn ²⁺ (р)	-220,2	-62,3	-23,0
LiCl(р)	-445,6	67,0	-423,6	MnO(к)	-385,1	61,5	-363,3
Li ₂ CO ₃ (к)	-1215,0	90,2	-1132,7	MnO ₂ (к)	-521,4	53,1	-466,7
LiF(к)	-614,0	35,7	—	MnO ₄ ⁻ (р)	-538,1	196,2	-445,3
LiF(р)	-609,9	-3,4	-570,0	MnO ₄ ²⁻ (р)	—	—	-499,2
LiI(р)	-333,7	121,9	-344,0	Mn(OH) ₂ (к)	-700,0	94,9	-618,7
LiO ₃ (к)	-268,7	75,3	-190,8	Mn ₂ O ₃ (к)	-957,7	110,4	-879,9
Li ₂ O(к)	-597,9	37,6	-561,2	Mn ₂ O ₇ (ж)	-726,3	—	—
Li ₂ O ₂ (к)	-633,9	58,2	-572,7	Mn ₃ O ₄ (к)	-1387,6	154,8	-1282,9
LiOH(к)	-484,9	170,8	-439,0	MnS(к)	-205,0	78,2	—
LiOH(р)	-508,4	-0,4	-449,6	N(г)	472,7	153,2	455,6
LiNO ₃ (к)	-482,3	105,4	—	N ⁺ (г)	1882,1	159,7	1856,8
Li ₂ S(к)	-447,0	63,0	—	N ₂ (г)	0	191,4	0
Li ₂ SO ₄ (к)	-1437,2	114,0	—	NF ₃ (г)	-133	261	—
Mg(к)	0	32,7	0	NH(г)	339,6	181,2	333,6
Mg ²⁺ (р)	-468,1	-133,9	-457,3	NH ₂ (г)	174,1	194,6	183,4
MgAl ₂ O ₄ (к)	-2301,6	4,4	—	N ₂ H ₄ (г)	95,3	238,4	159,1

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
$\text{NH}_3(\text{г})$	-46,2	192,6	-16,7	$\text{Na}^+(\text{г})$	-240,4	58,9	-262,1
$\text{NH}_3(\text{ж})$	-69,5	95,3	—	$\text{NaAlO}_2(\text{к})$	-1133,0	70,7	—
$\text{NH}_4^+(\text{р})$	-132,3	114,3	-79,4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{к})$	-3290,0	189,5	—
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$	-314,2	95,8	-203,2	$\text{NaBr}(\text{к})$	-361,2	86,9	-349,1
$\text{NH}_4\text{OH}(\text{р})$	-366,2	181,7	-264,0	$\text{NaBr}(\text{р})$	-361,8	142,1	-366,2
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(\text{к})$	-1287,3	173,1	—	$\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{к})$	-708,7	124,3	-607,6
$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{к})$	-256,1	—	—	$\text{NaCl}(\text{к})$	-411,4	72,1	-384,4
$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{р})$	-236,9	—	—	$\text{NaCl}(\text{р})$	-407,5	115,4	-393,4
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$	-365,4	151,0	-183,9	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})$	-1129,4	135,0	-1045,7
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{р})$	-339,7	—	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{р})$	-1157,4	61,8	-1051,8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{к})$	-1179,3	220,3	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-1430,0	168,2	-1286,7
$\text{NO}(\text{г})$	90,2	210,6	86,6	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-3200,3	426,8	-2717,2
$\text{NO}_2(\text{г})$	33,4	240,2	51,5	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	-4080,0	564,0	-3429,4
$\text{NO}_2^-(\text{р})$	-104,6	139,5	-37,1	$\text{NaF}(\text{к})$	-572,8	51,2	-542,6
$\text{NO}_3^-(\text{р})$	-207,4	147,2	-111,6	$\text{NaF}(\text{р})$	-571,9	45,1	-539,8
$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	82,0	219,9	104,1	$\text{NaI}(\text{к})$	-288,1	98,6	-284,8
$\text{N}_2\text{O}_2(\text{г})$	168,6	—	—	$\text{NaI}(\text{р})$	-295,6	170,3	-313,8
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{г})$	83,3	307,1	140,4	$\text{NaO}_2(\text{к})$	-260,7	115,9	-218,8
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	9,6	303,8	98,4	$\text{NaO}_3(\text{к})$	-193,1	96,2	-114,8
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	13,3	355,6	117,1	$\text{Na}_2\text{O}(\text{к})$	-414,8	75,3	-376,1
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{к})$	-42,7	178,2	114,1	$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{к})$	-512,5	94,6	-449,0
$\text{NOCl}(\text{г})$	52,4	261,6	782,9	$\text{NaNH}_2(\text{к})$	-124,3	76,9	64,4
$\text{Na}(\text{к})$	0	51,3	0	$\text{NaNO}_2(\text{к})$	-359,0	121,0	—
$\text{Na}(\text{г})$	107,5	153,6	77,0	$\text{NaNO}_3(\text{к})$	-468,2	116,4	-367,4
$\text{Na}^+(\text{г})$	609,6	147,8	574,6	$\text{NaNO}_3(\text{р})$	-447,8	206,1	-373,7

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
NaOH _(к)	-425,9	64,4	-379,8	ОН ⁺ _(г)	1317,2	182,7	1306,5
NaOH _(р)	-470,4	48,1	-419,4	ОН ⁻ _(г)	-134,5	171,4	-129,4
Na ₂ HPO _{4(к)}	-1175,3	150,1	—	ОН ⁻ _(р)	-230,0	-10,9	-157,3
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O _(к)	-5297,0	—	—	Р(белый)	0	41,1	0
Na ₃ PO _{4(к)}	-1916,9	173,8	-1788,4	Р(красный)	-17,4	22,8	-11,9
Na ₄ P ₂ O _{7(к)}	-3166,1	269,9	—	Р(черный)	-38,9	22,7	-33,4
Na ₂ S _(к)	-389,1	94,1	—	Р _(г)	316,4	163,1	280,1
NaHCO _{3(к)}	-947,4	102,1	—	Р _{2(г)}	143,8	217,9	103,4
Na ₂ SO _{3(к)}	-1094,9	146,0	-1006,7	Р _{4(г)}	59,0	279,9	24,6
NaHSO _{4(к)}	-1132	125	—	РCl _{3(г)}	-277,0	311,7	—
Na ₂ SO _{4(к)}	-1389,5	149,6	-1271,7	РCl _{5(г)}	-369,4	362,9	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O _(к)	-4329,6	592,0	-3648,9	PO ₄ ³⁻ _(р)	-1271,5	-221,4	-1012,6
Na ₂ S ₂ O ₃ _(α)	-1117,0	225	—	Р ₂ O _{3(к)}	-820,0	173,5	—
Ni _(к)	0	29,9	0	Р ₂ O _{5(к)}	-1492,0	114,5	—
Ni ²⁺ _(р)	-53,1	-126,0	-45,6	Р ₄ O _{10(к)}	-2984,0	228,9	-2697,6
Ni(OH) _{2(к)}	-531,4	82,5	-447,0	Pb _(к)	0	64,8	0
NiO _(к)	-239,7	38,0	-211,6	Pb ²⁺ _(р)	-0,9	13,0	-24,4
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O _(к)	-2215	511	—	PbCO _{3(к)}	-799,6	130,9	-625,9
NiSO _{4(к)}	-873,5	104,0	—	Pb(NO ₃) _{2(к)}	-452,0	218,0	—
O _(г)	249,2	160,9	231,8	PbO _(к) (красный)	-219,3	66,1	-189,1
O ⁺ _(г)	1568,8	154,8	1547,0	PbO _(к) (желтый)	-217,6	68,7	-188,2
O ⁻ _(г)	101,4	157,7	91,2	PbO _{2(к)}	-276,6	71,9	-218,3
O _{2(г)}	0	205,0	0	Pb ₃ O _{4(к)}	-723,4	211,3	-606,2
O _{3(г)}	142,3	238,8	162,7	PbS _(к)	-94,3	91,2	—
OH _(г)	39,0	183,6	34,2	PbSO _{4(к)}	-920,6	148,6	813,8

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
$Pd_{(K)}$	0	37,7	0	$Si_{(K)}$	0	18,8	0
$Pd^{2+}_{(P)}$	173,2	-104,1	176,6	$SiO_{(T)}$	-103,3	211,4	-130,2
$Pt_{(K)}$	0	41,5	0	$SiO_{2(K)}$	-910,9	41,8	-856,7
$Pt^{2+}_{(P)}$	—	—	244,3	$Sn_{(K)}$	0	51,5	0
$Rb_{(K)}$	0	76,7	0	$Sn^{2+}_{(P)}$	-10,4	-22,7	-27,2
$Rb_{(T)}$	80,90	170,0	53,1	$Sn^{4+}_{(P)}$	-2,4	-225,9	2,4
$Rb^{+}_{(T)}$	490,2	120,4	457,9	$SnCl_{2(K)}$	-349,6	136,0	—
$Rb^{+}_{(P)}$	-251,0	120,4	-283,5	$SnCl_{4(K)}$	-544,9	258,5	—
RbO_2	-279,1	130,1	-233,8	$SnO_{(K)}$	-286,0	56,4	-256,9
RbO_3	-263,6	121,3	-185,2	$SnO_{2(K)}$	-580,8	52,3	-519,9
Rb_2O	-338,9	125,5	-300,0	$Sr_{(K)}$	0	55,7	0
Rb_2O_2	-451,9	159,0	-392,4	$Sr^{2+}_{(P)}$	-551,5	-33,1	-563,9
$RbOH_{(K)}$	-418,7	92,0	-373,3	$SrO_{(K)}$	-590,5	55,2	-559,8
$S_{(K)}$	0	31,9	0	$Sr(OH)_{2(K)}$	-964,8	93,7	-876,1
$S_{(T)}$	272,9	167,7	232,4	$SrCO_{3(K)}$	-1225,4	97,1	-1144,4
$S_2_{(T)}$	127,5	228,0	78,6	$Sr(NO_3)_{2(K)}$	-984,1	195,0	—
$SH_{(T)}$	-17,2	195,6	116,3	$SrSO_{4(K)}$	-1459,0	122,0	—
$SO_{(T)}$	0,4	221,8	-25,6	Ta	0	42	—
$SO_{2(T)}$	-296,9	248,1	-300,2	$TaCl_{5(K)}$	-858	236	—
$SO_{2(P)}$	-337,6	—	—	$Ti_{(K)}$	0	30,6	0
$SO_{3(T)}$	-395,8	256,7	-371,2	$TiCl_{4(T)}$	-761,1	352,1	-737,4
$SO_3^{2-}_{(P)}$	-641,0	-47,3	-486,8	$TiCl_{4(ж)}$	-804,2	252,4	-737,4
$SO_4^{2-}_{(P)}$	-911,0	+18,0	-745,7	$TiO_{2(K)}$	-943,9	50,3	-888,6
$S_2O_3^{2-}_{(P)}$	-665,3	3,8	-516,7	$Tl_{(K)}$	0	64,2	0
$SO_2Cl_{2(T)}$	-358,7	311,3	—	$Tl^{+}_{(P)}$	5,5	126,2	-32,4

Окончание приложения 1

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_f^{298} , кДж/моль
$Tl^{3+}_{(P)}$	201,3	-176,9	214,8	$YCl_{3(K)}$	-1000,0	113,0	-920,7
$TlCl_{(K)}$	-204,9	111,2	—	$Zn_{(K)}$	0	41,6	0
$TlCl_{3(K)}$	-314,9	325,2	—	$Zn^{2+}_{(P)}$	-153,6	-110,6	-147,2
$U_{(K)}$	0	50,3	—	$ZnCl_{2(K)}$	-415,1	111,4	-369,4
$UF_{4(K)}$	-1854,0	151,2	—	$ZnO_{(K)}$	-350,6	43,6	-320,7
$UF_{6(K)}$	-2163,0	227,8	—	$Zn(OH)_{2(K)}$	-644,6	75,3	-554,6
$UO_{2(K)}$	-1084,5	77,9	—	$ZnS_{(K)}$	-201,0	57,7	—
$V_{(K)}$	0	28,9	0	$ZnSO_{4(K)}$	-981,4	110,5	-870,1
$V^{2+}_{(P)}$	-221,8	-114,2	-218,0	$Zr_{(K)}$	0	38,9	0
$V^{3+}_{(P)}$	-257,7	-217,4	-242,7	$ZrO_{2(K)}$	-1094,0	50,3	—
$V_2O_{5(K)}$	-1552,0	131,0	-1421,0	$ZrCl_{2(K)}$	-404,6	110,0	—
$Y_{(K)}$	0	44,4	0	$ZrCl_{4(\alpha)}$	-982,0	186,1	—
$Y^{3+}_{(P)}$	-723,4	-267,8	-688,7	$ZrS_{3(K)}$	-611,0	—	—

Приложение 2

Схемы окислительно-восстановительных превращений

Окислители – восстановители	Условия окисления – восстановления	Продукты окисления – восстановления
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
	(сильный)	(H ₂ S ⁻²) ⁰ ; S ²⁻
HN ⁺⁵ O ₃ (конц.)	+ red	N ⁺⁴ O ₂
HN ⁺⁵ O ₃ (разб.)	+ red (при нагревании)	N ⁺² O; (N ₂) ⁰
HN ⁺⁵ O ₃ (оч. разб.)	+ red	(N ⁻³ H ₄) ⁺ ; N ⁺² O; (N ⁻³ H ₃) ⁰
HN ⁺⁵ O ₃	+ red (неметалл)	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 – 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 ⁰	+ red	CO ₂
- Анионы кислот или слабые кислоты		
2[Hal] ⁻	+ ox	[Hal] ₂

Окончание приложения 2

	+ ox (сильный)	$[\text{Hal}]\text{O}^-$, $[\text{Hal}]\text{O}_3^-$, $[\text{Hal}]\text{O}_4^-$
$(\text{H}_2\text{S}^{2-})^\circ$; S^{2-}	+ ox (сильный)	$(\text{S}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
	+ ox (средней силы)	S^{+4}O_2
	+ ox (слабый)	S°
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow (\text{S}^{+6}(\text{S}^{2-})\text{O}_3)^{2-}$	+ ox (сильный)	$(\text{S}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
	+ ox (средней силы)	S^{+4}O_2
	+ ox (слабый)	S°
- Катионы металлов в низшей степени окисления		
Mn^{2+}	+ ox (H^+)	$(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$
	+ ox (OH^-)	$(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
Cr^{3+}	+ ox (H^+)	$(\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7)^{2-}$
	+ ox (OH^-)	$(\text{Cr}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$

Продукт	Восстановитель	Вещество	Окислитель	Продукт
Вещества, обладающие двойственностью*				
H_2S° ; S^{2-}	$\leftarrow + \text{red}$	S°	$+ \text{ox} \rightarrow$	SO_4^{2-} ; SO_2
PH_3		$\text{P}^\circ \rightarrow$		PO_4^{3-}
$2[\text{Hal}]^-$		$\leftarrow [\text{Hal}]_2$		$[\text{Hal}]\text{O}^-$, $[\text{Hal}]\text{O}_3^-$ $[\text{Hal}]\text{O}_4^-$
NH_4^+ ; N_2O ; NO		$\leftarrow \text{NO}_2$		NO_3^-
NH_4^+ ; N_2O°		NO		NO_2 ; NO_3^-
H_2S ; S°		SO_2		SO_4^{2-}
H_2O ; OH^-		$\leftarrow \text{H}_2\text{O}_2$		O_2

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

Приложение 3
Значения стандартных потенциалов (φ° , В) реакций восстановления

Азот	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HNO}_2$	1,090	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,340
$3\text{N}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{N}_3^-$	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,116	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,440
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HN}_3$	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,520
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,297	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,590
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,360	Висмут	
$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,450	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	0,160
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,180
$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,766	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,215
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	Барий		$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,320
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2,905	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,371
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	Бериллий		Водород	
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_3$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1,847	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	-2,251
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,820	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4^+$	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,414
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	Бор		$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	$\text{BF}_4^- + 3\text{e}^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,040	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	$\text{HBO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,869	Германий	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
$2\text{NO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	Бром		$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,150
$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,450	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,130
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,500	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ge}$	0,000
$2\text{NO}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{NO}_2^-$	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,540	Железо	
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{N}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,610	$\text{FeS} + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,950
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,760	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{Br}^-$	1,050	$\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_{2(\text{ж.})} + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,065	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,560

Продолжение приложения 3

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440	$\text{HI} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,990	$\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$	1,511
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,150	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HI} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,140	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,057	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190	Кобальт	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,051	$2\text{HI} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,450	$\alpha\text{-CoS} + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,900
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,047	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,600	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037	Кадмий		$\text{CoCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,640
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,059	$\text{CdS} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,420
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,271	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,090	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,356	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,810	$\beta\text{-CoS} + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-1,070
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,095
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,980	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	0,166
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,005	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,170
Золото		$\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	0,063	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	0,330
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,610	Калий		$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,808
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Au}^+$	1,401	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,924	Кремний	
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498	Кальций		$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,700
Йод		$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,030	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,200
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,140	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{SiO}_2(\text{кварц}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,857
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,210	Кислород		$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{водн.}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,789
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,250	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,401	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,450	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{SiH}_4$	0,102
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,490	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,815	Литий	
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0,545	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,240	Магний	
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,560	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	1,360	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,690

Продолжение приложения 3

$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,053	$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{As}$	0,300
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{CuCl} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137	$\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,429
Марганец		$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,153	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
$\text{MnCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,480	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,156	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,648
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,179	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,190	Натрий	
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,727	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	0,203	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,520	Никель	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,600	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}$	0,538	$\gamma\text{-NiS} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1,040
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	0,640	$\alpha\text{-NiS} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,830
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,443	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,669	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{OH}^-$	-0,720
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	0,860	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,490
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,509	Молибден		$\text{NiCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,450
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,091	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,050	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,110
Медь		$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,200	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0,116
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,890	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072	Олово	
$\text{CuS} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,710	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154	$\text{SnS} + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,940
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,430	$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,320	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,250
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,606	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,220	Мышьак		$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,108
$\text{CuI} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,680	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,120	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,670	$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,070	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{AsH}_3$	-0,600	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,091
$\text{CuI}_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,000	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,250	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
$\text{CuBr} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,030	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,234		

Продолжение приложения 3

Палладий		$\text{HgI}_4^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,040	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,248
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,070	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\tilde{\text{e}} = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,041	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,277
$\text{PdI}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PdI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623	$\text{HgO}(\text{красная}) + \text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,280
$\text{PdI}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PdI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\tilde{\text{e}} = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,140	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	0,972
$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	0,896	$\text{HgBr}_4^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	0,210	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{PdCl}_6^{2-} + 4\tilde{\text{e}} = \text{Pd} + 6\text{Cl}^-$	0,960	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\tilde{\text{e}} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{Pd}^{2+} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pd}$	0,987	$\text{HgCl}_4^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,480	$\text{Pb}^{4+} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb}^{2+}$	1,694
$\text{PdBr}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,993	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\tilde{\text{e}} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615	Селен	
$\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$	1,283	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\tilde{\text{e}} = 2\text{Hg}$	0,788	$\text{Se} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Se}^{2-}$	-0,920
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288	$\text{Hg}^{2+} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg}$	0,850	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,400
Платина		$2\text{Hg}^{2+} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\tilde{\text{e}} = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
$\text{PtS} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt} + \text{S}^{2-}$	-0,950	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	0,926	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,050
$\text{PtS}_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{PtS} + \text{S}^{2-}$	-0,640	Рубидий		$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\tilde{\text{e}} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,150	$\text{Rb}^+ + \tilde{\text{e}} = \text{Rb}$	-2,925	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150
$\text{PtI}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,393	Свинец		Сера	
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,580	$\text{PbS} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,930	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
$\text{PtBr}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,590	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\tilde{\text{e}} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,760
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,720	$\text{PbCO}_3 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,750
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,730	$\text{PbI}_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\tilde{\text{e}} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,580
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,980	$\text{PbSO}_4 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356	$\text{S}_2^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = 2\text{S}^{2-}$	-0,524
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt}(\text{OH})_2$	1,045	$\text{PbF}_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + 2\text{F}^-$	-0,350	$\text{S} + 2\tilde{\text{e}} = \text{S}^{2-}$	-0,480
$\text{Pt}^{2+} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pt}$	1,188	$\text{PbBr}_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,280	$2\text{S} + 2\tilde{\text{e}} = \text{S}_2^{2-}$	-0,476
Ртуть		$\text{PbCl}_2 + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268	$\text{S} + \text{H}^+ + 2\tilde{\text{e}} = \text{HS}^-$	-0,065
$\text{HgS} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,690	$\text{Pb}^{2+} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Pb}$	-0,126	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\tilde{\text{e}} = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,006
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\tilde{\text{e}} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,370	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\tilde{\text{e}} = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,200	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\tilde{\text{e}} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149

Продолжение приложения 3

		Стронций		Углерод	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ (\text{конц}) + 2\bar{e} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,159	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,888	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,070
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,170	Сурьма		$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,231	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HCOOH}$	-0,200
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,290	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{SbH}_3$	-0,510	$\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{CH}_4$	-0,132
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,430	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,152	$\text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,145
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212	$\text{HCOO}^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0,167
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500	$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,353	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,190
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,705	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,671	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,197
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010	Теллур		$\text{HCOO}^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,199
Серебро		$\text{Te}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Te}$	-1,140	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,209
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,690	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,720	$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,227
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,290	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,570	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CH}_3\text{OH}$	0,232
$\text{AgI} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441
$\text{AgCN} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,040	Титан		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{C}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	0,460
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,010	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,630	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
$\text{AgBr} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071	$\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-1,306	$\text{CO}^+ + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,497
$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,190	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,590
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,344	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,666	Фосфор	
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$	0,600	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,502	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \bar{e} = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,05
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	0,799	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,368	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
$2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,398	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
Скандий		$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,100	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,94
$\text{Sc}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sc}$	-2,077			$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89

Окончание приложения 3

$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,510	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,187	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,654
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{P}(\text{бел.}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,502	$\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,351	$\text{Cr}^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,359	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,213
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{P}(\text{крас.}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,454	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\bar{\text{e}} = \text{P}(\text{бел.}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,411	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,390	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\bar{\text{e}} = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,249
$\text{HPO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,390	$\text{ClO}_2 + 5\text{H}^+ + 5\bar{\text{e}} = \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,436	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,366
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\bar{\text{e}} = \text{P}(\text{крас.}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,380	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,557
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,470	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{PH}_3$	0,060	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$	0,036	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,510	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
Фтор		$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,549	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,00	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,570	Цинк	
$\text{F}_2 + 2\bar{\text{e}} = 2\text{F}^-$	2,870	$2\text{HClO} + 6\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,630	$\text{ZnS} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
Хлор		$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,640	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,360	Хром		$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,400	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\bar{\text{e}} = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,400	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,560	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,300	$\text{ZnCO}_3 + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,060
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,620	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,200	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040
$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,850	$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn}$	-0,736
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,880	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}$	-0,744	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441

Приложение 4

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (298 К)

Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \text{ В}$	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \text{ В}$	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \text{ В}$
Li ⁺ /Li	−3,011	Mn ²⁺ /Mn	−1,179	Ge ²⁺ /Ge	0,000
Rb ⁺ /Rb	−2,982	Nb ³⁺ /Nb	−1,099	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,007
K ⁺ /K	−2,925	Cr ²⁺ /Cr	−0,913	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Cs ⁺ /Cs	−2,919	V ³⁺ /V	−0,876	Sb ³⁺ /Sb	+0,241
Ra ²⁺ /Ra	−2,916	Zn ²⁺ /Zn	−0,761	As ³⁺ /As	+0,302
Ba ²⁺ /Ba	−2,905	Cr ³⁺ /Cr	−0,744	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Sr ²⁺ /Sr	−2,888	Tl ³⁺ /Tl	−0,710	Te ²⁺ /Te	+0,400
Ca ²⁺ /Ca	−2,866	Ga ³⁺ /Ga	−0,531	Tc ²⁺ /Tc	+0,402
Na ⁺ /Na	−2,714	Ga ²⁺ /Ga	−0,456	Co ³⁺ /Co	+0,418
Ac ³⁺ /Ac	−2,602	Fe ²⁺ /Fe	−0,440	Cu ⁺ /Cu	+0,521
La ³⁺ /La	−2,522	Cd ²⁺ /Cd	−0,403	Rh ²⁺ /Rh	+0,601
Y ³⁺ /Y	−2,372	In ³⁺ /In	−0,343	Tl ³⁺ /Tl	+0,723
Mg ²⁺ /Mg	−2,363	Tl ⁺ /Tl	−0,338	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,784
Sc ³⁺ /Sc	−2,077	Mn ³⁺ /Mn	−0,283	2Hg ²⁺ /Hg	+0,788
Be ²⁺ /Be	−1,847	Co ²⁺ /Co	−0,277	Ag ⁺ /Ag	+0,799
U ³⁺ /U	−1,789	In ⁺ /In	−0,251	Rh ³⁺ /Rh	+0,802
Hf ⁴⁺ /Hf	−1,701	Ni ²⁺ /Ni	−0,250	Hg ²⁺ /Hg	+0,854
Al ³⁺ /Al	−1,663	Mo ³⁺ /Mo	−0,201	Pd ²⁺ /Pd	+0,987
Ti ³⁺ /Ti	−1,632	Sn ²⁺ /Sn	−0,136	Ir ³⁺ /Ir	+1,156
Zr ³⁺ /Zr	−1,529	Pb ²⁺ /Pb	−0,126	Pt ²⁺ /Pt	+1,188
U ⁴⁺ /U	−1,501	Fe ³⁺ /Fe	−0,037	Au ³⁺ /Au	+1,498
V ²⁺ /V	−1,182	H ⁺ /½H ₂	0,000	Au ⁺ /Au	+1,691

Таблица вариантов заданий

Вари- ант	Термодинамика				Кинетика	Равно- всие	ОВР						Электрохимия											
	1.1.1-1.1.3	1.1.4-1.1.5	1.2	1.3			2.3.1	2.3.2.1	2.3.2.2	2.3.2.3	2.3.3	2.3.4	3.1-3.4	3.5-3.6				3.7	4					
1	1	43	1	43	1	43	1	29	1	43	85	99	119	168	182	224	1	43	85	115	1	42	1	
2	2	44	2	44	2	44	2	30	2	44	86	100	120	167	183	225	2	44	86	116	2	41	2	
3	3	45	3	45	3	45	3	31	3	45	87	101	121	166	184	226	3	45	87	117	3	40	3	
4	4	46	4	46	4	46	4	32	4	46	88	102	122	165	185	227	4	46	88	118	4	39	4	
5	5	47	5	47	5	47	5	33	5	47	89	103	123	164	186	228	5	47	89	119	5	38	5	
6	6	48	6	48	6	48	6	34	6	48	90	104	124	163	187	229	6	48	90	120	6	37	6	
7	7	49	7	49	7	49	7	35	7	49	91	105	125	162	188	230	7	49	91	121	7	36	7	
8	8	50	8	50	8	50	8	36	8	50	92	106	126	161	189	231	8	50	92	122	8	35	8	
9	9	51	9	51	9	51	9	37	9	51	93	107	160	169	190	232	9	51	93	123	9	34	9	
10	10	52	10	52	10	52	10	38	10	52	94	108	159	170	191	233	10	52	10	124	10	33	10	
11	11	53	11	53	11	53	11	39	11	53	95	109	158	171	192	234	11	53	11	125	11	32	11	
12	12	54	12	54	12	54	12	40	12	54	96	110	157	172	193	235	12	54	12	126	12	31	12	
13	13	55	13	55	13	55	13	41	13	55	97	111	156	173	194	236	13	55	13	127	13	30	13	
14	14	56	14	56	14	56	14	42	14	56	98	112	155	174	195	237	14	56	14	144	14	29	14	
15	15	57	15	57	15	57	15	43	15	57	85	113	154	175	196	238	15	57	15	99	143	15	28	15
16	16	58	16	58	16	58	16	44	16	58	86	114	153	176	197	239	16	58	16	100	142	16	27	16
17	17	59	17	59	17	59	17	45	17	59	87	115	152	177	198	240	17	59	17	101	141	17	26	17
18	18	60	18	60	18	60	18	46	18	60	88	116	151	178	199	241	18	60	18	102	140	18	25	18
19	19	61	19	61	19	61	19	47	19	61	89	117	150	179	200	242	19	61	19	103	139	19	24	19
20	20	62	20	62	20	62	20	48	20	62	90	118	149	180	201	243	20	62	20	104	138	20	23	20
21	21	63	21	63	21	63	21	49	21	63	91	99	148	181	202	244	21	63	21	105	137	21	22	21
22	22	64	22	64	22	64	22	50	22	64	92	100	147	153	203	244	22	64	22	106	136	22	21	22
23	23	65	23	65	23	65	23	51	23	65	93	101	146	152	204	225	23	65	23	107	135	23	20	23
24	24	66	24	66	24	66	24	52	24	66	94	102	145	151	205	226	24	66	24	108	134	24	19	24
25	25	67	25	67	25	67	25	53	25	67	95	103	144	150	206	227	25	67	25	109	133	25	18	25
26	26	68	26	68	26	68	26	54	26	68	96	104	143	149	207	228	26	68	26	110	132	26	17	26
27	27	69	27	69	27	69	27	55	27	69	97	105	142	148	208	229	27	69	27	99	131	27	16	27
28	28	70	28	70	28	70	28	56	28	70	98	106	141	147	209	230	28	70	28	100	130	28	15	28
29	29	71	29	71	29	71	29	57	29	71	85	107	140	146	210	231	29	71	29	101	129	29	14	29
30	30	72	30	72	30	72	30	58	30	72	86	108	139	145	211	232	30	72	30	102	128	30	13	30
31	31	73	31	73	31	73	31	59	31	73	87	109	138	144	212	233	31	73	31	103	144	31	12	31
32	32	74	32	74	32	74	32	60	32	74	88	110	137	143	213	234	32	74	32	104	143	32	11	32
33	33	75	33	75	33	75	33	61	33	75	89	111	136	142	214	235	33	75	33	105	142	33	10	33
34	34	76	34	76	34	76	34	62	34	76	90	112	135	141	215	236	34	76	34	106	142	34	9	34
35	35	77	35	77	35	77	35	63	35	77	91	113	134	140	216	237	35	77	35	107	143	35	8	35
36	36	78	36	78	36	78	36	64	36	78	92	114	133	139	217	238	36	78	36	108	144	36	7	36
37	37	79	37	79	37	79	37	65	37	79	93	115	132	138	218	239	37	79	37	109	145	37	6	37
38	38	80	38	80	38	80	38	66	38	80	94	116	131	137	219	240	38	80	38	110	146	38	5	38
39	39	81	39	81	39	81	39	67	39	81	95	117	130	136	220	241	39	81	39	111	147	39	4	39
40	40	82	40	82	40	82	40	68	40	82	96	118	129	135	221	242	40	82	40	112	148	40	3	40
41	41	83	41	83	41	83	41	69	41	83	97	99	128	134	222	243	41	83	41	113	149	41	2	41
42	42	84	42	84	42	84	42	70	42	84	98	100	127	146	223	244	42	84	42	114	150	42	1	42

Учебное издание

**Луканина Татьяна Львовна
Ардашева Людмила Петровна**

Общая и неорганическая химия

**Основные закономерности химических процессов
Окислительно-восстановительные превращения
Основы электрохимии**

Учебное пособие

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2024 г., поз. 5149

Подписано к печати 07.05.2024.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ.л. 7,4.	Уч.-изд. л. 7,4.
Тираж 30 экз. (1 завод)	Изд. № 5149	Цена «С».
		Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.