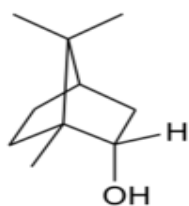


*П. Л. Луканина
И.С. Михайлова*

ОБЩАЯ ХИМИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСИНЫ

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

Учебное пособие



*Санкт-Петербург
2015*

УДК 676:728+54(075)
ББК 35.77я7
Л 840

Луканина Т. Л., Михайлова И.С. Общая химия в химической технологии древесины. Основные закономерности химических процессов. Окислительно-восстановительные превращения. Основы электрохимии: учебное пособие / под. ред. А.А. Комиссаренкова; СПб ГТУРП.-СПб., 2015. 124 с.- ISBN 978-5-91646-085-8.

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 перечнем индивидуальных заданий, для выполнения которых в Приложениях имеется перечень необходимых таблиц.

Учебное пособие предназначено для студентов химических специальностей, а также студентов всех специальностей, имеющих отношение к целлюлозно-бумажному производству.

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии Российского государственного педагогического университета им А.И. Герцена, Бойцова Т.Б.;

канд. техн. наук, научный сотрудник ФУПУ РНЦ «Прикладная химия», член-корр. МАНЭБ Пимкин В.Г.

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

Редактор и корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л.Я.Титова Темплан 2015 г., поз. 59

Подп. к печати 25.06.15. Формат 60х84/16.

Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Печ. л. 8,0. Уч.-изд. л. 8,0.

Тираж 150 экз. Изд. № 59. Цена «С» Заказ

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

ISBN 978-5-91646-085-8

© Санкт - Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2015

© Луканина Т. Л., Михайлова И.С., 2015

Учебное издание

Татьяна Львовна Луканина
Ирина Сергеевна Михайлова

Общая химия в химической технологии древесины.
Основные закономерности химических процессов.
Окислительно-восстановительные превращения. Основы электрохимии

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л.Я.Титова Темплан 2015 г., поз. 59

Подп. к печати 25.06.15. Формат 60х84/16.

Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Печ. л. 8,0. Уч.-изд. л. 8,0.

Тираж 150 экз. Изд. № 59. Цена «С» Заказ

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

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

Т.Л. Луканина, И.С. Михайлова

Общая химия в химической технологии древесины

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

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2015**

Оглавление

Введение.....	3
1. Основные закономерности химических процессов.....	4
1.1. Химическая термодинамика.....	-
1.1.1. Термины и понятия.....	5
1.1.2. Внутренняя энергия, теплота и работа.....	6
1.1.3. Энтальпия системы и ее изменение.....	7
Задания к разделам 1.1.1 – 1.1.3.....	12
1.1.4. Энтропия и ее изменение при химической реакции....	16
1.1.5. Энергия Гиббса и направленность химических реак- ций.....	19
Задания к разделам 1.1.4 – 1.1.5.....	23
1.2. Химическая кинетика.....	25
1.2.1. Скорость химических реакций.....	-
1.2.2. Закон действующих масс.....	26
1.2.3. Типы химических реакций.....	32
Задания к разделу 1.2	34
1.3. Химическое равновесие.....	41
1.3.1. Обратимость и необратимость химических реакций...	-
1.3.2. Константа равновесия химической реакции.....	-
1.3.3. Примеры решения задач на равновесие и расчеты кон- стант равновесия.....	43
Задания к разделу 1.3	45
2. Окислительно-восстановительные превращения.....	48
2.1. Понятие о степени окисления.....	-
2.2. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	49
2.3. Составление уравнений окислительно- восстановительных процессов методом полуреакций.....	-
Задание к разделу 2.3	52
2.3.1. Определение степени окисления центрального атома..	-
2.3.2. Составление окислительно-восстановительных урав- нений.....	53
2.3.2.1. Окислители – простые вещества.....	-
2.3.2.2. Окислители – оксиды, ионы и гидроксиды металлов	54
2.3.2.3. Окислители – кислоты, анионы кислородсодержа- ющих кислот	-
2.3.3. Окислительно-восстановительная двойственность, внутримолекулярное окисление-восстановление и диспропор- ционирование.....	56
2.3.4. Восстановители.....	-
3. Электрохимические процессы в технике.....	57
3.1. Общие закономерности электрохимических процессов....	-
3.2. Гальванический элемент.....	58
3.2.1. Двойной электрический слой и электродный потенциал.	59
3.2.2. Элемент Даниэля-Якоби.....	60

3.3. Стандартный водородный электрод.....	61
3.4. Расчет потенциала гальванического элемента.....	63
Задания к разделам 3.1 – 3.4	64
3.5. Типы гальванических элементов.....	67
3.6. Понятие об электрохимическом потенциале. Определе- ние направления протекания химических реакций.....	68
Задания к разделам 3.5 – 3.6	71
3.7. Электролиз.....	78
3.7.1. Электролиз расплавов.....	79
3.7.2. Электролиз водных растворов.....	-
Задания к разделу 3.7.....	81
4. Электрохимические процессы в технике.....	83
4.1. Коррозия металлов.....	-
4.1.1. Химическая коррозия.....	-
4.1.2. Электрохимическая коррозия в среде проводящих жид- костей.....	84
4.1.3. Электрохимическая коррозия в среде влажного газа....	85
4.2. Некоторые методы защиты металлов от коррозии.....	86
4.3. Методы электрохимической обработки металлов.....	88
4.4. Химические источники тока.....	89
Задания к разделу 4.....	90
Библиографический список.....	93
Алфавитный указатель со страницами.....	-
Приложения	97
Приложение 1. Термодинамические характеристики веществ.....	-
Приложение 2. Схемы окислительно-восстановительных пре- вращений.....	109
Приложение 3. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (φ°) в водных растворах (при 298 K).....	111
Приложение 4. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (при 298 K).....	122
Таблица вариантов заданий.....	123

Введение

В настоящее время химия неорганических соединений развивается особенно интенсивно в направлении производства наноматериалов и надмолекулярных (supramolecular) структур, обладающих различными multifunctional свойствами. Эти свойства позволяют использовать их в качестве мультиферроиков¹, спинтроников², магнитострикторов³, термоэлектриков, хемоэлектриков и т.п. в электронике, фотонике, сенсорике.

Таким образом, развитие современных химических технологий невозможно 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 необходимых 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 университета растительных полимеров, поскольку будущие бакалавры и магистры в области целлюлозно-бумажного производства, химической переработ-

¹ Мультиферроики - это материалы, которые проявляют хотя бы два из трех "железистых" свойств: ферромагнетизм (свойство железных деталей, намагнитившись, определенное время сохранять магнитные свойства), сегнетоэлектризм (или ферроэлектризм - возникновение спонтанного дипольного момента) или сегнетоэластизм (спонтанная деформация). «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. Awschalom D., Flatt M., Samarth N. Spintronics /Scientific American Magazine. www.scientificamerican.com/article.cfm?id=spintronics.

³ *Магнитостриктор* представляет собой сердечник, набранный из тонких пластин ферромагнитного материала. Он предназначен для преобразования электрических колебаний ультразвуковой частоты в упругие механические колебания. При этом используется эффект магнитострикции, который заключается в способности ферромагнитных материалов изменять свои линейные размеры при изменении напряженности магнитного поля. - Борисенко А.С. Технология и оборудование для производства микроэлектронных устройств: учебник для средних специальных учебных заведений - М.: Машиностроение, 1983, с. 320.

ки древесины и экологии непосредственно связаны с химической технологией и утилизацией промышленных отходов.

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. 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. Изучение окислительно-восстановительных процессов в курсе общей и неорганической химии связано не только с умением расставлять коэффициенты в окислительно-восстановительных (ОВ) уравнениях, но также с понятиями окислительно-восстановительного потенциала и направлением протекания химических реакций. Кроме того, в данный раздел общей химии входит тема, связанная с использованием ОВ процессов в технике, т.е. понятие о гальваническом элементе и электролизе.

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

В состав индивидуального задания входят задачи по разделам и темам. Для их решения требуется знание 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. Химическая термодинамика - основа физической химии, теплотехники и ряда других предметов.

1.1.1. Термины и понятия

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ – это реакция системы микрочастиц (протоны в ядре – электронная оболочка) на нарушение равновесия между ними, реакция, направленная на установление нового, энергетически выгодного состояния⁴. 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 излучении (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 реакции изучает наука, называемая **ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКОЙ** (ХТД). Она устанавливает возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания химических процессов.

Умение рассчитывать энергетические эффекты химических реакции позволяет заранее предсказать возможности их прохождения при заданных технологических параметрах. Этот факт играет существенную роль при разработке различных технологических процессов, в частности, *способов делигнификации древесины*⁵.

Как любая наука, химическая термодинамика оперирует определенными терминами и понятиями.

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

⁴ Фролов В.В. Химия: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1979. – 559 с.

⁵ Различные технологии удаления лигнина из древесины с целью получения технической целлюлозы.

гетерогенного состояния – имеется граница раздела: жидкость – газ; твердое – жидкость; твердое – газ (речной песок в воде, лимонад, активированный уголь и т.п.).

Системы характеризуются рядом параметров и функций.

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ – измеряемые физические величины, характеризующие состояние системы (Т - температура, Р - давление, V - объем, с - 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, кДж и A – работа, 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 - й 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:

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

ПРИМЕР 1.

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 станет 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 джоулях 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.**

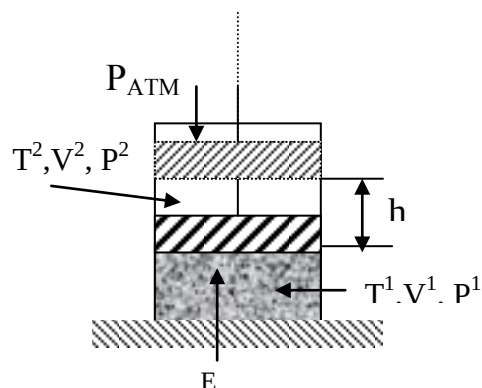


Рис. 1. Работа поршня

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 ведут при постоянном объеме (на производстве) или при постоянном (атмосферном) давлении (в колбе).

1. $V = \text{const}$, $A = P \cdot \Delta V$, тогда $\Delta V = 0$, а следовательно, применив I закон термодинамики, можно записать: $\Delta U_V = Q_V$ - **изменение внутренней энергии системы при постоянном объеме определяется количеством сообщенной или выделившейся теплоты, то есть тепловому эффекту химической реакции.**

2. $P = \text{const}$, $\Delta U_P = Q_P - P\Delta V$, тогда? представив изменение величин в виде разности

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P \cdot V_2 + P \cdot V_1 \text{ или}$$

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1), \text{ если принять,}$$

$$(U_2 + P \cdot V_2) = H_2, \text{ а } (U_1 + P \cdot V_1) = H_1,$$

где H_1 и H_2 – энтальпии начального и конечного состояний веществ, соответственно, получим, что $Q_p = \Delta H$. Энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/моль.

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

Таким образом тепловой эффект реакции при постоянном давлении определяется изменением энтальпии или теплосодержания. 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), например, для реакции горения термитной смеси



или $\Delta H^\circ_{298} = -418,4 \text{ кДж/моль Al}$, или $\Delta H^\circ_{298} = -1115,7 \text{ кДж/моль Fe}_3\text{O}_4$, или $\Delta H^\circ_{298} = -371,9 \text{ кДж/моль Fe}$, или $\Delta H^\circ_{298} = -836,8 \text{ кДж/моль Al}_2\text{O}_3$.

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 , например: $\Delta H^\circ_{298} = -1675,7 \text{ кДж/моль Al}_2\text{O}_3$.

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

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 ΔH°_f . Для любого простого вещества в стандартном состоянии $\Delta H^\circ_f = 0$. За нуль принимается также стандартная энтальпия образования катиона водорода H^+ в водном растворе.

Для сложного вещества, находящегося в стандартном состоянии, значения ΔH°_f 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°_f , тем более оно устойчиво.

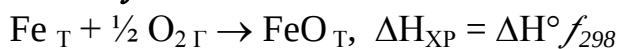
ПРИМЕР 3.

Состояние углерода в виде графита более устойчиво, чем в виде алмаза при стандартных условиях, $\Delta H^\circ_f(\text{C}_{\text{гр}}) = 0$, а $\Delta H^\circ_f(\text{C}_{\text{алм}}) = 2 \text{ кДж/моль}$. 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.

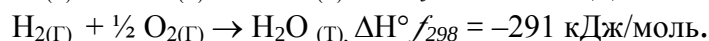
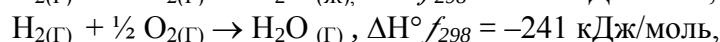
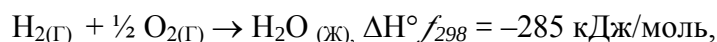
Тепловые эффекты могут характеризовать различные виды химических реакций.

1. Тепловой эффект, сопровождающий химическую реакцию получения сложного вещества из простых, называется **ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ**. Если условия протекания реакции отнесены к стандартным условиям, тепловой эффект называется **СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ΔH°_f** .



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.

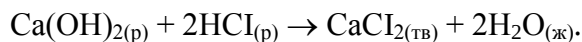


3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

рассчитываются по разности между суммами энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения.

$$\Delta H_{\text{ХР}} = \sum_{\text{продуктов реакции}} \Delta H^{\circ} f_{298} \cdot n_i - \sum_{\text{исходных веществ}} \Delta H^{\circ} f_{298} \cdot m_i.$$

ПРИМЕР 5.

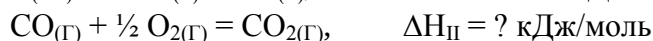


$$\Delta H_{\text{ХР}} = [\Delta H^{\circ} f_{298} \text{ CaCl}_{2(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H^{\circ} f_{298} \text{ H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] + [\Delta H^{\circ} f_{298} \text{ HCl}_{(\text{р})} + \Delta H^{\circ} f_{298} \text{ Ca(OH)}_{2(\text{р})}].$$

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.



В целом



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

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

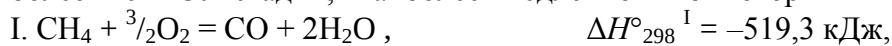
$$\Delta H_{\text{II}} = \Delta H_{\text{ХР}} - \Delta H_{\text{I}} = -393 + 110 = -283 \text{ кДж/моль}.$$

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 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^{\circ}_{298} = -802,3 \text{ кДж}$ осуществляется в более чем 80 стадий, наиболее медленной из которых является образование СО:



$$\Delta H^{\circ} f_{298} = \Delta H^{\circ} f_{298}^{\text{I}} + \Delta H^{\circ} f_{298}^{\text{II}} = (-519,3) + (-283,0) = -802,3 \text{ кДж}.$$

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 ($\Delta H^{\circ} f_{298} - \Delta H^{\circ} f_{298}^{\text{I}} - \Delta H^{\circ} f_{298}^{\text{II}} = 0$)⁶.

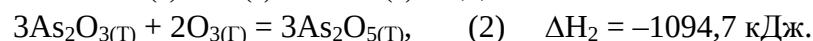
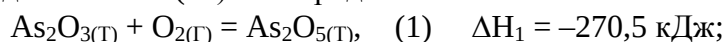
Процессы, в которых система после последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называются **КРУГОВЫМИ ПРОЦЕССАМИ**

⁶ 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.

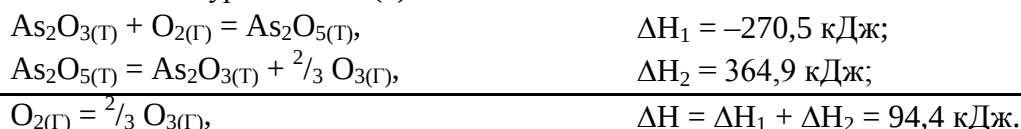
или **ЦИКЛАМИ**. Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах. В соответствии с законом Гесса, с термохимическими уравнениями можно проводить такие же операции, что и с алгебраическими уравнениями: сложение, вычитание и пр.

ПРИМЕР 8.

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

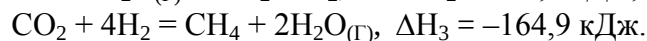
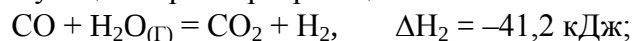


Решение. Для получения необходимого уравнения «перевернём» уравнение (2), затем разделим его на 3 и сложим с уравнением (1):



ПРИМЕР 9.

Используя метод циклов, рассчитать изменение энтальпии ΔH_1 реакции взаимодействия метана с водяным паром $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)} = \text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}, \quad \Delta H_1$, если известны соответствующие параметры реакций:

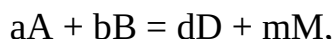


Решение. В результате этих трех реакций система вернулась в исходное состояние, поэтому,

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

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

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

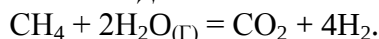


рассчитывается по уравнению:

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

ПРИМЕР 10.

Рассчитать стандартную энтальпию (стандартный тепловой эффект) реакции получения водорода из природного газа (**ПАРОКИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ**)



Решение. По следствию из закона Гесса составляем уравнение

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

Подставляя значения величин энтальпий образования из Приложения 1, получаем

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

Данная реакция является эндотермической, 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 $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$ равна $\Delta H^\circ_{298} = -2043,86 \text{ кДж/моль}.$

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

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

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

$$\Delta H^{\circ}_{f, 298} \text{C}_3\text{H}_8 = 3(-393,5) + 4(-241,7) - 5 \cdot 0 - (-2043,86) = -103,44 \text{ кДж/моль}.$$

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 $\text{CaO}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(т)}$.

Расчет теплового эффекта химической реакции:

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

Таким образом, при гашении водой 1 моль извести выделяется 64,2 кДж,

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

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

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ – это теплота сгорания 1 кг или 1 м³ топлива.

Задания к разделу 1.1.1-1.1.3

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

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

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

- | | |
|---|------------|
| 25. $2\text{Al}_2\text{O}_{3(т)} + 6\text{SO}_{2(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(т)}$; | –1750 кДж; |
| 26. $2\text{CuO}_{(т)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(т)}$; | –440 кДж; |
| 27. $4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{HNO}_{3(ж)}$; | –256 кДж; |

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

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

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

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

43.	I. $4\text{As}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})};$ II. $\text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})};$	–1328 кДж; –261 кДж;	As_2O_5
44.	I. $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})};$ II. $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})} = \text{COF}_{2(\text{г})};$	–220 кДж; –525 кДж;	COF_2
45.	I. $2\text{Cr}_{(\text{т})} + 3\text{F}_{2(\text{г})} = 2\text{CrF}_{3(\text{т})};$ II. $2\text{CrF}_{3(\text{т})} + \text{Cr}_{(\text{т})} = 3\text{CrF}_{2(\text{т})};$	–2224 кДж; –38 кДж;	CrF_2
46.	I. $2\text{P}_{(\text{т})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{PCl}_{3(\text{г})};$ II. $\text{PCl}_{5(\text{г})} = \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})};$	–574 кДж; +88 кДж;	PCl_5
47.	I. $2\text{Pb}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PbO}_{(\text{т})};$ II. $2\text{PbO}_{2(\text{т})} = 2\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})};$	–438 кДж; +116 кДж;	PbO_2
48.	I. $\text{Zr}_{(\text{т})} + \text{ZrCl}_{4(\text{г})} = 2\text{ZrCl}_{2(\text{г})};$ II. $\text{Zr}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{ZrCl}_{4(\text{г})};$	+215 кДж; –867 кДж;	ZrCl_2
49.	I. $2\text{As}_{(\text{т})} + 3\text{F}_{2(\text{г})} = 2\text{AsF}_{3(\text{г})};$ II. $\text{AsF}_{5(\text{г})} = \text{AsF}_{3(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})};$	–1842 кДж; +317 кДж;	AsF_5
50.	I. $2\text{ClF}_{5(\text{г})} = \text{Cl}_2\text{F}_{6(\text{г})} + 2\text{F}_{2(\text{г})};$ II. $\text{Cl}_{2(\text{г})} + 5\text{F}_{2(\text{г})} = 2\text{ClF}_{5(\text{г})};$	+152 кДж; –478 кДж;	Cl_2F_6
51.	I. $\text{Ce}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CeO}_{2(\text{т})};$ II. $3\text{CeO}_{2(\text{т})} + \text{Ce}_{(\text{т})} = 2\text{Ce}_2\text{O}_{3(\text{т})};$	–1090 кДж; –332 кДж;	Ce_2O_3
52.	I. $\text{CuCl}_{2(\text{т})} + \text{Cu}_{(\text{т})} = 2\text{CuCl}_{(\text{т})};$ II. $\text{Cu}_{(\text{т})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{CuCl}_{2(\text{т})};$	–56 кДж; –216 кДж;	CuCl
53.	I. $\text{HgBr}_{2(\text{т})} + \text{Hg}_{(\text{ж})} = \text{Hg}_2\text{Br}_{2(\text{т})};$ II. $\text{HgBr}_{2(\text{т})} = \text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{Br}_{2(\text{ж})};$	–38 кДж; +169 кДж;	Hg_2Br_2

54. I. $\text{Ir}_{(\text{T})} + 2\text{S}_{(\text{T})} = \text{IrS}_{2(\text{T})}$; II. $2\text{IrS}_{2(\text{T})} = \text{Ir}_2\text{S}_{3(\text{T})} + \text{S}_{(\text{T})}$;	-144 кДж; +43 кДж;	Ir_2S_3
55. I. $\text{C}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{2(\text{Г})}$; II. $\text{CH}_{4(\text{Г})} + 2\text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} + \text{CO}_{2(\text{Г})}$; III. $\text{H}_{2(\text{Г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$;	-393,5 кДж; -890,3 кДж; -285,8 кДж;	CH_4
56. I. $\text{Ca}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CaO}_{(\text{T})}$; II. $\text{H}_{2(\text{Г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$; III. $\text{CaO}_{(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{T})}$;	-635,6 кДж; -286 кДж; -65,0 кДж;	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
57. I. $\text{C}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{2(\text{Г})}$; II. $\text{H}_{2(\text{Г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$; III. $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{Г})} + 3\text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{CO}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$;	-393,5 кДж; -242 кДж; -1323 кДж;	C_2H_4
58. I. $\text{C}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{2(\text{Г})}$; II. $2\text{Mg}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{MgO}_{(\text{T})}$; III. $2\text{MgO}_{(\text{T})} + \text{CO}_{2(\text{Г})} = \text{MgCO}_{3(\text{T})}$;	-393,5 кДж; -1202 кДж; -117,7 кДж;	MgCO_3
59. I. $\text{Ca}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CaO}_{(\text{T})}$; II. $\text{CaO}_{(\text{T})} + 3\text{C}_{(\text{T})} = \text{CaC}_{2(\text{T})} + \text{CO}_{(\text{Г})}$; III. $\text{C}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{(\text{Г})}$;	-635,6 кДж; +460 кДж; -110 кДж;	CaC_2
60. I. $\text{MnO}_{2(\text{T})} + 2\text{C}_{(\text{T})} = \text{Mn}_{(\text{T})} + 2\text{CO}_{(\text{Г})}$; II. $\text{C}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{(\text{Г})}$;	+293 кДж; -110 кДж;	MnO_2
61. I. $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{T})} + 3\text{Mg}_{(\text{T})} = 2\text{B}_{(\text{T})} + 3\text{MgO}_{(\text{T})}$; II. $\text{Mg}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{MgO}_{(\text{T})}$;	-531 кДж; -601 кДж;	B_2O_3
62. I. $\text{SiO}_{2(\text{T})} + 2\text{Mg}_{(\text{T})} = \text{Si} + 2\text{MgO}_{(\text{T})}$; II. $\text{Mg}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{MgO}_{(\text{T})}$;	-290 кДж; -601 кДж;	SiO_2
63. I. $3\text{Mg}_{(\text{T})} + 2\text{NH}_{3(\text{Г})} = \text{Mg}_3\text{N}_{2(\text{T})} + 3\text{H}_2$; II. $\frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{Г})} + \frac{3}{2}\text{H}_{2(\text{Г})} = \text{NH}_{3(\text{Г})}$;	-369 кДж; -46 кДж;	Mg_3N_2
64. I. $2\text{Al}_{(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{S}_{(\text{Г})} = \text{Al}_2\text{S}_{3(\text{T})} + 3\text{H}_2$; II. $\text{H}_{2(\text{Г})} + \text{S}_{(\text{T})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{Г})}$;	-660 кДж; -21 кДж;	Al_2S_3
65. I. $2\text{Al}_{(\text{T})} + 2\text{NH}_{3(\text{Г})} = 2\text{AlN}_{(\text{T})} + 3\text{H}_{2(\text{Г})}$; II. $\frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{Г})} + \frac{3}{2}\text{H}_{2(\text{Г})} = \text{NH}_{3(\text{Г})}$;	-544 кДж; -46 кДж;	AlN
66. I. $8\text{Al}_{(\text{T})} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{T})} = 4\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})} + 8\text{Fe}$; II. $\text{Al}_{(\text{T})} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})}$;	-3346 кДж; -1675 кДж;	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{T})}$
67. I. $2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})} + 9\text{C}_{(\text{T})} = \text{Al}_4\text{C}_{3(\text{T})} + 6\text{CO}_{(\text{Г})}$; II. $\text{C}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{(\text{Г})}$; III. $\text{Al}_{(\text{T})} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})}$;	+2482 кДж; -110 кДж; -1675 кДж;	Al_4C_3
68. I. $\text{SO}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{Г})} = 3\text{S}_{(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$; II. $\text{S}_{(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SO}_{2(\text{Г})}$; III. $\text{H}_{2(\text{Г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$;	-234 кДж; -297 кДж; -286 кДж;	H_2S
69. I. $\text{PbO}_{2(\text{T})} + \text{H}_{2(\text{Г})} = \text{PbO}_{(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$; II. $\text{H}_{2(\text{Г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$; III. $\text{Pb}_{(\text{T})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{PbO}_{(\text{T})}$;	-183 кДж; -242 кДж; -219 кДж;	PbO_2
70. I. $2\text{ZnS}_{(\text{T})} + 3\text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{T})} + 2\text{SO}_{2(\text{Г})}$; II. $\text{SO}_{2(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SO}_{3(\text{Г})}$; III. $\text{ZnSO}_{4(\text{T})} = \text{ZnO}_{(\text{T})} + \text{SO}_{3(\text{Г})}$;	-890 кДж; -197 кДж; +234 кДж;	ZnSO_4

IV. $\text{Zn} + \text{S}_{(\text{T})} = \text{ZnS}_{(\text{T})}$;		–201 кДж;
71.	I. $4\text{NH}_{3(\text{Г})} + 5\text{O}_{2(\text{Г})} = 4\text{NO}_{(\text{Г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$; II. $4\text{NH}_{3(\text{Г})} + 3\text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{N}_{2(\text{Г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$;	–1169 кДж; NO –1530 кДж.
72.	Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды?	
73.	При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л (н.у.) оксида азота?	
74.	При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования жидкого этилового спирта.	
75.	При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования FeS .	
76.	При взаимодействии 5 г металлического натрия с водой выделилось 40,25 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделилось 36,46 кДж теплоты. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{f, 298}$ оксида натрия.	
77.	При взаимодействии 16 г CaC_2 с водой выделилось 31,3 кДж теплоты. Вычислите стандартную теплоту 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 объём выделившихся газов (н.у.) и количество теплоты при взрыве 1,5 кг гремучей ртути.	
82.	При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования FeS .	
83.	При взаимодействии 20 г оксида натрия с водой выделилось 72,92 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г металлического натрия с водой выделилось 80,5 кДж теплоты. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{f, 298}$ оксида натрия.	
84.	Вычислите стандартную теплоту 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 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.

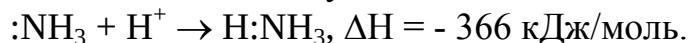
Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Практика показывает, что большинство экзотермических реакций протекают самопроизвольно. Однако существуют самопроизвольные химические реакции, у которых $\Delta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

Таким образом, 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) зависит от того, в какое место попадет ион водорода при столкновении с молекулой аммиака. Если столкновение произойдет с одним из атомов водорода а), столкновение окажется упругим и реакции не произойдет. Если же ион водорода столкнется с электронной парой аммиака, реакция осуществится по типу ДА связи б).

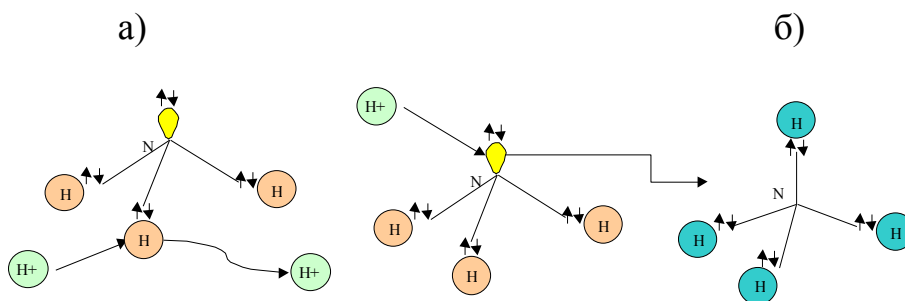


Рис.2. Вероятность прохождения реакции

Фактор, определяющий эти возможности, называется мерой беспорядка или **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 состояний⁷ и вероятностью расположения взаимодействующих частиц в пространстве (W). Таким образом, $S = f(W)$ или $S = R \ln W$, кДж/(моль·К), где

R – универсальная газовая постоянная, характеризующая работу 1 моля вещества, кДж/(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 13.

Если имеется 3 частицы: 1 2 3, то число их перестановок в пространстве можно определить, как 3! раз, то есть $1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$. Если же имеется N_A частиц, то число перестановок определится, как $6 \cdot 10^{23}!$ раз.

Понятно, что вероятность будет тем больше, чем ближе форма частиц к сферической, чем выше их кинетическая энергия. Таким условиям в большей степени удовлетворяют газообразные вещества, поэтому газы считают носителями энтропии.

Рост беспорядка в расположении частиц – процесс самопроизвольный. Этот факт подтверждают все процессы, происходящие в природе (жизнь – порядок, смерть – беспорядок; явления диффузии; поведение человека в транспорте и т.п.).

Если принять, что S_1 – энтропия исходного состояния системы, а S_2 – энтропия конечного состояния, то S_1 всегда стремится к S_2 . Поскольку S_2 – это максимальное превращение, то можно сказать, что при самопроизвольном процессе энтропия стремится к своему максимуму

$$S \rightarrow S_{\max}.$$

Таким образом **II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ** говорит о том, что в изолированной системе (при условии сохранения внутренней энергии) **самопроизвольный процесс сопровождается ростом энтропии**

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

В момент достижения максимального значения энтропии система достигла своего равновесия, и ее $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$.

⁷ Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс: учебное пособие. -М.: Агар, 1997. – С. 96.

В отличие от энтальпии образования, энтропия простого вещества может быть рассчитана по значениям Q и T . Эта зависимость выводится из понятия коэффициента полезного действия при работе тепловой машины⁸:

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

При стандартных условиях значения $S^\circ_{/298}$ для сложных веществ, приведены в справочных таблицах (см. Приложение 1). Для простых веществ, при н.у., $S^\circ_{/298}$ не равна 0, поскольку отсутствие теплового движения молекул можно наблюдать лишь при абсолютном нуле. В случае химических реакций изменение энтропии рассчитывается по разности между суммами энтропий образования с учетом коэффициентов уравнения.

$$\Delta S_{\text{ХР}} = \sum_{\text{продуктов реакции}} S^\circ_{/298} \cdot n_i - \sum_{\text{исходных веществ}} S^\circ_{/298} \cdot m_i.$$

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.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и, соответственно, энтропия вещества ($\Delta S_{\text{пл}}$). Особенно резко наблюдается рост энтропии при переходе вещества из жидкого в газообразное состояние ($\Delta S_{\text{кип}}$), а также при переходе вещества из кристаллического в аморфное состояние. К увеличению энтропии приводит и увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы.

ПРИМЕР 14.

$$S^\circ_{\text{O}, 298} = 160,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S^\circ_{\text{O}_2, 298} = 205,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S^\circ_{\text{O}_3, 298} = 238,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

ПРИМЕР 15.

В изолированной системе число моль газа увеличивается из 2-х в начале реакции до 4 в конце $\text{CH}_4 \text{ г} + \text{H}_2\text{O г} = \text{CO} + 3\text{H}_2 \text{ г}$, $\Delta S > 0$, реакция прямая.

То же показывает и расчет: в соответствии с уравнением и данными Приложения 1

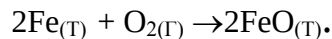
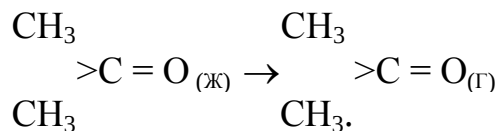
$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298} \text{ CO} + 3S^\circ_{298} \text{ H}_2 - S^\circ_{298} \text{ CH}_4 - S^\circ_{298} \text{ H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 197,5 + 3 \cdot 130,5 - 186,3 - 188,7 = 214,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

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.

⁸ Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: учебник. Для хим. и химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1994. – С. 126.

ПРИМЕР 16. 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.

Это приводит к выводу, что для оценки самопроизвольности процесса необходимо объединить оба этих параметра.

Параметр, объединяющий обе функции состояния и являющийся универсальным критерием самопроизвольности протекания химических реакций при постоянном давлении, называется **ЭНЕРГИЕЙ 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**⁹ 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 изменением энтропии большим, чем Q/T . Следовательно, $\Delta S > Q/T$, или $T \cdot \Delta S > Q$. Отсюда следует, что, согласно уравнению, для необратимых реакций должно выполняться соот-

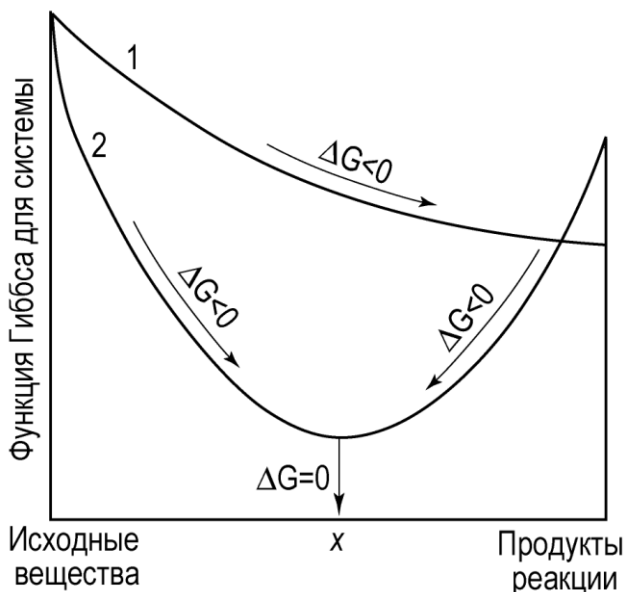


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса в закрытой системе для необратимой (1) и обратимой (2) химических реакций (x – равновесный состав смеси)

ношение $\Delta G < 0$.

Оба полученных результата можно объединить в общий вывод:

⁹ **Обратимая** реакция – реакция, идущая в прямом и обратном направлениях. Обратимая реакция, при которой скорость прямого и обратного процессов одинакова, называется **РАВНОВЕСНОЙ**.

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 рис. 3.

При $\Delta G_T^\circ = 0$ степень протекания прямой и обратной реакции не изменяется. В стандартных условиях существует одно значение температуры, при которой $\Delta G_T^\circ = 0$, при этом $\Delta H^\circ = T \cdot \Delta S^\circ$, откуда $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ – называется **ТЕМПЕРАТУРОЙ РАВНОВЕРОЯТНОСТИ**. При этой температуре оба направления реакции становятся равновозможными. При отклонении температуры от равновероятного значения стандартная энергия Гиббса примет либо отрицательное значение ($\Delta G_T^\circ < 0$) и будет преобладать прямая реакция, либо положительное ($\Delta G_T^\circ > 0$), тогда – обратная реакция.

Реакция считается самопроизвольной, если значение

$$\Delta G < 0, \text{ то есть } - \text{отрицательно.}$$

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.

$$\Delta G_{\text{ХР}} = \sum \Delta G_{f,i}^\circ \cdot n_i - \sum \Delta G_{f,j}^\circ \cdot m_j$$

продуктов реакции исходных веществ

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

$$\Delta G_{fT}^\circ = \Delta H_{f298}^\circ - T \cdot \Delta S_{f298}^\circ,$$

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

Определить энергию Гиббса для любой химической реакции можно по **УРАВНЕНИЮ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ¹⁰**:

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

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

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

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

Данное уравнение позволяет также определить значение константы равновесия химической реакции по величине изобарно-изотермического потенциала. Примеры расчетов констант равновесия по величинам ΔG также приведены в разделе 1.3.2.

Рассмотрим влияние изменения энтальпийного (ΔH_{f298}°) и энтропийного ($T \cdot \Delta S_{f298}^\circ$) факторов на направление процесса. Результаты анализа представлены в таблице.

¹⁰ Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. учебное пособие. – М.: Агар, 1997. – 416 с. (На с. 148 приведен вывод уравнения изотермы).

№	Знаки функций ($\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ} + T \cdot \Delta S^{\circ}$)			Направление самопроизвольного протекания реакции		Примеры реакций
	ΔH°	ΔS°	ΔG°_T	При низких Т, К	При высоких Т, К	При высоких Т, К
1	-	+	-	→	→	$\text{NH}_4\text{NO}_{3\text{т}} = \text{N}_2\text{O}_{\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$
2	+	-	+	Не протекает самопроизвольно		$\text{N}_{2\text{г}} + 2\text{O}_{2\text{г}} = 2\text{NO}_{\text{г}}$
3	+	+	±		→	$2\text{HgO}_{\text{т}} = 2\text{Hg}_{\text{т}} + \text{O}_{2\text{г}}$
4	-	+	±	→		$\text{Cl}_{2\text{г}} + \text{CO}_{\text{г}} = \text{COCl}_{2\text{г}}$

Для определения направления протекания многих химических реакций, достаточно оценить знак ΔG_f , так:

1. При $\Delta H^{\circ} < 0$ и $\Delta S^{\circ} > 0$ значение ΔG_f будет всегда < 0 как при низких, так при высоких температурах, поэтому экзотермическая реакция, идущая с увеличением беспорядка в системе, вероятна при всех температурах.

2. При $\Delta H^{\circ} > 0$ и $\Delta S^{\circ} < 0$ 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 $\Delta S^{\circ} > 0$ знак ΔG_f будет зависеть от соотношения величин энтропийного и энтальпийного факторов. Реакция возможна при $(\Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}) < 0$, что должно отвечать высоким температурам, т.е. проявляется преобладающее влияние энтропийного фактора. Движущая сила реакции – увеличение беспорядка. Реакция невозможна, если $(\Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}_T) > 0$ при низких температурах, так как в этих условиях проявляется преобладающее влияние энтальпийного фактора.

4. При $\Delta H^{\circ} < 0$ и $\Delta S^{\circ} < 0$ реакция возможна при низких температурах, что соответствует $(\Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}) < 0$. В этом случае движущая сила реакции – выделение энергии, то есть стремление системы к упорядочению. При этом реакция станет невозможной при высоких температурах, если $(\Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}) > 0$.

ПРИМЕР 17.

Для реакции

ДАНО:

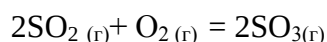
$$\Delta H^{\circ}_{298} = -198 \text{ кДж}$$

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

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

$$\Delta G^{\circ}_{1230\text{к}} = 32 \text{ кДж}$$

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



Решение:

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

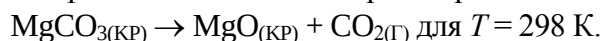
Значения ΔG°_{f298} приводятся в справочной литературе (см. Приложение 1). Если в таблицах нет значений ΔG°_{f298} для какого-либо сложного вещества, его можно вычислить по уравнению Гиббса, подставив значения ΔH°_{f298} и S°_{f298} из таблиц¹¹.

¹¹ Рассчитаем значение $\Delta G^{\circ}_{f298} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}}$, 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 $\Delta H^{\circ}_{f298} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} = -291,8 \text{ кДж/моль}$, рассчитаем отдельно $\Delta S^{\circ}_{f298} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} = S^{\circ}_{f298}$

ПРИМЕР 18.

Рассчитайте температуру равновесия 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



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

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

При термодинамическом равновесии в соответствии с:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{f298} - T \cdot \Delta S^\circ_{f298} = 0,$$

$$\text{отсюда } T_{\text{РАВН}} = \Delta H^\circ_{f298} / \Delta S^\circ_{f298} = 101000 / 175,7 \approx 574,8 \text{ К.}$$

Таким образом, данный пример соответствует третьему варианту анализа уравнения, т.е. при $T > 574,8 \text{ К}$, $\Delta G^\circ_T < 0$ 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 соединение¹² по отношению к распаду сложного вещества на простые [2].

ПРИМЕР 19.

	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.

Как было показано ранее, чем значение $\Delta G^\circ_{f298} \ll 0$ для реакции в данных условиях (P, T-const), тем быстрее 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 нереакционно-способными продуктами.

Считается, что при $\Delta G^\circ_{f298} > 0$ прямая реакция при заданных условиях - невозможна, но становится возможным самопроизвольное протекание обратной реакции. Поэтому продукты таких реакций обладают высокой реакционной способностью по сравнению с устойчивыми реагентами. Термодинамическая устойчивость веществ является, как правило, относительной, так как в одной реакции они более реакционно-способны по отношению к продуктам, а в другой наоборот.

Химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного течения химических реакций. С ее помощью можно также рассчитать равновесные концентрации

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} - (1/2 S^\circ_{f298} \text{ O}_{2\text{г}} + S^\circ_{f298} \text{ H}_{2\text{г}}) = 39,3 - (205,0 \cdot 1/2 + 130,5) = -193,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = -0,194 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К.}$$

Подставим полученные значения в уравнение Гиббса: $\Delta G^\circ_{f298} \text{ H}_2\text{O}_{\text{тв}} = -291,8 + 298 \cdot 0,194 = 239,2 \text{ кДж/моль.}$

¹² Общая химия и неорганическая. В 2-х т. Т.1 Теоретические основы химии/ под ред. А.Ф. Воробьева. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004 . С. 55.

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 разделу 1.1.4 -1.1.5

Определить критерий самопроизвольности протекания химической реакции (предварительно подберите коэффициенты):

- | | |
|---|--|
| 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. $\text{V}_{(\text{т})} + \text{CaO}_{(\text{т})} = \text{V}_2\text{O}_{5(\text{т})} + \text{Ca}_{(\text{т})}$ | 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. $\text{MgO}_{(\text{т})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} = (\text{MgAl}_2)\text{O}_{4(\text{г})}$ | 19. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_{4(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{FeO}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ |
| 8. $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ | 20. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_{4(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ |
| 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. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Fe}_{(\text{т})} = \text{H}_{2(\text{г})} + (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_{4(\text{т})}$ | 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. $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ |

По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтропию продуктов, если известны значения 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. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{CuO}_{(\text{т})} = (\text{Cu OH})_2\text{CO}_{3(\text{т})}$ | - 267 Дж/К |
| 30. $2\text{PbO}_{(\text{т})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}$ | - 871 Дж/К |
| 31. $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{NaHSO}_{4(\text{т})}$ | + 1 Дж/К |
| 32. $2\text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{SO}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ | - 610 Дж/К |
| 33. $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + 2\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{NaHCO}_{3(\text{т})}$ | - 369 Дж/К |
| 34. $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{т})} = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}_{(\text{т})}$ | - 130 Дж/К |
| 35. $4\text{KOH}_{(\text{т})} + \text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{т})}$ | - 145 Дж/К |
| 36. $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})} + \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ж})} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ | - 95 Дж/К |

По термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтропию реагентов (исходных веществ), если известно ΔS°_{f298} реакции:

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

Рассчитайте температуру равновесности протекания прямой и обратной реакции ($T_{\text{ПРЕД}}$) и температурный диапазон ($T_{\text{ПРЯМОЙ}} >$ или $< T_{\text{ПРЕД}}$) протекания прямой реакции, приняв стандартные значения энтальпии и энтропии реакции не зависящими от температуры.

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

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 различный температурный режим.

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

Понятие «скорость» характеризуется изменением, какой-либо величины в единицу времени. Чтобы определить скорость химической реакции, необходимо отметить количество реагирующего вещества в данном реакционном пространстве (c_1) в данный момент времени (τ_1), а затем, через определенный промежуток времени ($\Delta\tau$), определить, на какую величину изменилось это количество вещества (Δc).

Таким образом, $\Delta c = c_2 - c_1$ - изменение количества реагирующего вещества от c_1 до c_2 за промежуток времени от τ_1 до τ_2 , который определяется значением $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, где

τ_2 - конечное время, с;

c_2 - конечная концентрация, моль (рис.4).

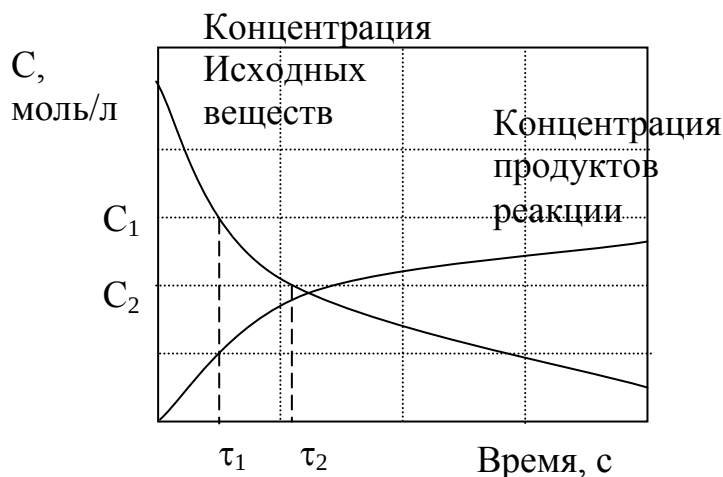


Рис. 4. Изменение концентрации компонентов с изменением времени

Отношение $\Delta c / \Delta \tau$ будет выражать среднюю скорость протекания химической реакции: $v_{\text{ср.}} = \pm \Delta c / \Delta \tau$. Значение средней скорости будет тем точнее, чем меньший промежуток времени $\Delta \tau$ будет выбран для расчета скорости. Истинное значение скорости химической реакции можно определить выражением, которое

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

представляет собой производную количества реагирующего вещества по времени. Полученная величина называется мгновенной скоростью.

Мгновенная скорость реакции v равна: $v = \pm dc / d\tau$.

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

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

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

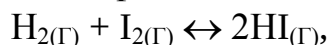
1.2. 2. Закон действующих масс

Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется **ПРОСТОЙ ОДНОСТАДИЙНОЙ ИЛИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ**. Большинство химических реакций являются **СЛОЖНЫМИ**, поскольку они протекают в несколько отличающихся друг от друга элементарных стадий с образованием промежуточных веществ.

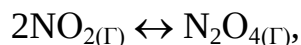
В сложных реакциях наряду с расходом реагентов и образованием продуктов на отдельных стадиях возможно образование и расходование *промежуточных веществ*, которые в случае достаточной химической устойчивости могут быть выделены и идентифицированы.

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

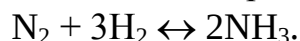
К кинетически обратимым процессам относятся, например, синтез иодоводорода из простых веществ в газовой фазе:



димеризация диоксида азота:

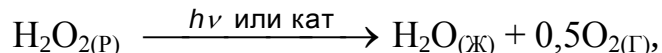


каталитический синтез аммиака из азота и водорода:



Примерами кинетически необратимых реакций являются распад пероксида

водорода под действием света или катализатора:



взаимодействие известняка с кислотой:



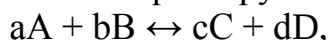
Следует отметить, что понятия кинетической и термодинамической обратимости не совпадают: двусторонние реакции, с точки зрения термодинамики, обратимы только вблизи состояния химического равновесия, когда скорости прямой $\vec{U}$ и обратной $\vec{U}$ реакций отличаются на бесконечно малую величину.

В общем случае, для статических условий скорость реакции зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ¹³, температуры, концентраций исходных веществ и продуктов, а также других факторов (катализатор, облучение и др.). Рассмотрим необратимую элементарную реакцию:

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 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 , c и d - стехиометрические коэффициенты данного уравнения. Для образования веществ С 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.

Вероятность столкновения реагирующих веществ будет определяться вероятностями их одновременного появления в данной точке, а, следовательно, она должна быть пропорциональна произведению этих вероятностей или произведению концентраций.

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

¹³ Некоторые реакции, например, взрывы, протекают мгновенно, другие (деструкция синтетических полимеров) могут идти годами.

где $\vec{v}$ - скорость прямой реакции, а и b - количество частиц А и В, соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место.

[А], [В] – равновесные концентрации исходных веществ А и В.

Аналогичное выражение можно вывести для прохождения обратной реакции:

$$\vec{v} \sim \frac{[C] \cdot [C] \dots [C]}{c} \cdot \frac{[D] \dots [D] \cdot [D]}{d} = \bar{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d,$$

где $\vec{v}$ - скорость обратной реакции, с и d - количество частиц С и D, соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место. [С], [D] - концентрации продуктов реакции С 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:

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \vec{k} [A]^a \cdot [B]^b - \text{для прямой реакции,} \\ \vec{v} &= \bar{k} [C]^c \cdot [D]^d - \text{для обратной реакции,} \end{aligned}$$

где $\vec{k}$, $\bar{k}$ - коэффициенты пропорциональности, соответственно, прямой и обратной реакций, называемые константами скоростей химических реакций. 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 и называют **РАВНОВЕСНЫМ**. Любое изменение расстояния между частицами выводит систему из равновесия и требует затрат энергии. Так, при сближении частиц повышается энергия сил отталкивания, а при удалении частиц друг от друга – возрастает энергия сил кулоновского притяжения.

Общая энергия системы, которая соответствует энергии связи и есть

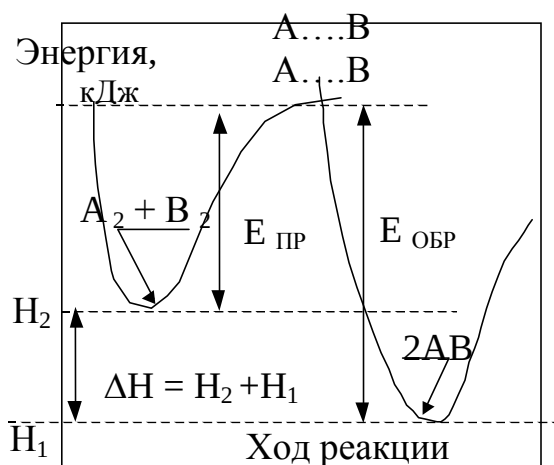


Рис. 5. Активированное состояние

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ данного вещества при н.у. (ΔH_f°). В общем случае, энтальпия – это энергетический запас вещества или смесей веществ при данных условиях.

Момент сближения частиц характеризуется **ПЕРЕХОДНЫМ ИЛИ АКТИВИРОВАННЫМ СОСТОЯНИЕМ** (рис.5).

Переходное состояние частицы неустойчиво и длится доли секунды. Это время необходимо частице для перехода в новое состояние равновесия. Если энергия молекулы АВ, определяемая, как энтальпия ее образования ($\Delta H_f^\circ_{AB}$), окажется меньше

затраченной (E_A), состояние нового равновесия будет устойчивым и АВ будет существовать. 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 устойчивого исходного состояния, то есть повысить свою энергию на величину разности между суммарными энергиями их конечного и исходного состояний, иначе говоря, на величину **ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ (E_A)**. **ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ** – это та минимальная энергия, которая необходима частицам для выведения их из равновесия и перехода в активное состояние.

Процесс образования продуктов реакции можно характеризовать изменением энтальпий исходного и конечного состояний с помощью графика. Пусть потенциальная энергия каждой системы: исходной, состоящей из молекул A_2 и B_2 , и конечной - $2AB$ описывается кривыми изменения суммарных потенциальных энергий.

Исходное состояние взаимодействующих молекул характеризуется определенным суммарным значением энтальпии образования H_2 , которое соответствует суммарной потенциальной энергии данной системы. На образование переходного состояния (т.н. «**АКТИВИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС**») требуется затрата энергии, равная величине энергии активации $E_A = E_{пр}$ - для прямой реакции. В результате превращения новое вещество АВ (продукт реакции) может обладать более низким значением энтальпии H_1 , которое также соответствует его суммарной потенциальной энергии, поэтому изменение энтальпий

исходного и конечного состояний (ΔH) называется энтальпией химической реакции и равно тепловому эффекту данной реакции с обратным знаком $\Delta H = -Q$.

Соответственно, если реакция обратима, как в большинстве производственных процессов, она может пойти в обратном направлении. В этом случае затраты энергии на образование активированного комплекса будут характеризоваться другой величиной энергии активации - $E_A = E_{\text{ОБР}}$, а изменение энтальпии равно по величине энтальпии прямой реакции, но обратно ей по знаку. По графику видно, что ΔH также можно рассчитать по разности величин энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H = E_{\text{ОБР}} - E_{\text{ПР}}.$$

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.

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 20.

При образовании HJ из молекул H_2 и J_2 , находящихся в газообразном состоянии при $T = 700 \text{ K}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$, 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.).

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, K , где $T_1 < T_2$; $E_{\text{ср}}^1$ и $E_{\text{ср}}^2$ - средние значения

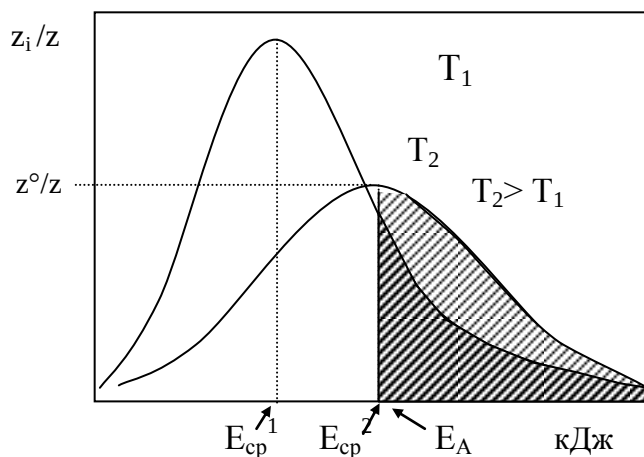


Рис. 6. Закон распределения Максвелла-Больцмана

энергии (кДж) частиц при данных значениях температуры, которым соответствует наибольшая доля реагирующих частиц.

На кривой распределения 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° 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:

$$z^\circ = z \cdot e^{-E_A/RT}.$$

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 (кДж) – 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 21.

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.

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. $k = f(z^\circ)$, то есть:

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

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

Данное уравнение носит название уравнения Аррениуса. Величина z° входит в значение константы скорости химической реакции, определяя ее зависимость от температуры для прямой и обратной реакции, соответственно в

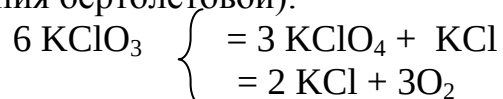
виде:
$$\vec{k} = \vec{k}_0 \cdot e^{-\vec{E}_A/RT}; \quad \bar{k} = \bar{k}_0 \cdot e^{-\bar{E}_A/RT}$$

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

1.2.3. 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):

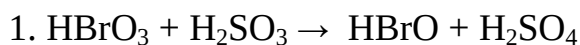


- **ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ**, где одна реакция, предшествует другой (реакции, лежащие в основе выплавки стали):



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

Примером сопряженной реакции 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 $\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HAsO}_2$. 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:



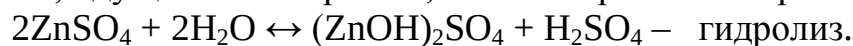
Образующееся в результате сложной химической реакции промежуточное вещество HBrO обладает настолько высокой реакционной способностью, что может окислять мышьяковистую кислоту до мышьяковой. В результате протекает суммарная реакция:



Прохождение подобного стадийного процесса легко доказывается с помощью расчета электрохимических потенциалов по стадиям¹⁴.

Цинк вступает в химическую реакцию с водой при нормальных условиях только в присутствии соли сульфата цинка, поскольку в результате гидролиза образуется серная кислота, которая взаимодействует с активным металлом, вытесняющим из нее водород.

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



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**.

При решении задач, следует учесть, что $C_{\text{исх}} = [C] + \Delta C$, где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация вещества; $[C]$ – равновесная концентрация вещества; ΔC – концентрация прореагировавшего вещества или ее изменение во времени, соответственно, моль/л.

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

ПРИМЕР 22.

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

Условие задачи:	Дано: Вступило в реакцию	Рассчитать:	Дано: Прореагировало	ΔC для H_2 и Cl_2 определяется по соотношению компонентов в уравнении реакции
	$C_{\text{исх}}$	$[C] = C_{\text{исх}} - \Delta C$	ΔC	
HCl	0,5	$0,5 - 0,1 = 0,4$	0,1	
H₂	0	$ 0,5 $	0,5	
Cl₂	0	$ 0,5 $	0,5	

¹⁴ http://studopedia.net/10_60349_sopryazhennie-reaktsii.html; <http://studopedia.org/>

ПРИМЕР 23.

Какова скорость реакции превращения $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, при 127°C и давлении 480 мм рт.ст., если $k_0 = 1,9 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 82 \text{ кДж/моль}$.

Решение: 1) Для решения задачи необходим перевод единиц измерения в систему СИ. $T = 127 + 273 = 400 \text{ К}$; $480 \text{ мм.рт.ст} = 480 \cdot 101300/760 = 63979 \text{ Па}$; $R = 8,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

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, $C_M = P/R \cdot T = 63979/8,3 \cdot 400 = 19,3 \text{ моль/л}$.

3) Далее, по уравнению Аррениуса, рассчитаем константу скорости прямой реакции:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \cdot e^{-E_A/RT} = \vec{k} = 1,9 \cdot 10^{11} \cdot 2,7^{-82000/8,3 \cdot 400} = 1,9 \cdot 10^{11} \cdot 1,87 \cdot 10^{-11} = 3,55 \text{ с}^{-1};$$

4) Расчет скорости реакции выполним, согласно закону действующих масс: $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3,55 \cdot 19,3 = 68,5 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$.

ПРИМЕР 24.

Во сколько раз нужно уменьшить концентрацию оксида азота (II) в реакции: $2\text{NO} + \text{O}_{2(\text{воздух})} \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, 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: $\vec{v} = \vec{k} \cdot (C_{\text{NO}})^2$. 2) Выразим концентрацию NO после изменения, как $C_{\text{NO}}^* = C_{\text{NO}}/x$, так мы еще не знаем, во сколько она уменьшилась (в x раз). 3) Скорость реакции после изменения концентрации: $\vec{v}^* = \vec{k} \cdot (C_{\text{NO}}^*)^2 = \vec{k} \cdot (C_{\text{NO}}/x)^2$. 4) Известно, что скорость уменьшилась в 2 раза, поэтому $\vec{v}^* = \vec{v}/2$, при этом константа скорости неизменна. 5) Выразив отношение скоростей, получим: $2 = \vec{v}/\vec{v}^* = (C_{\text{NO}})^2/(C_{\text{NO}}/x)^2 = x^2 \cdot (C_{\text{NO}})^2/(C_{\text{NO}})^2$, откуда $x = 2^{1/2} \cong 1,41$.

Задания к разделу 1.2

1. Константа скорости реакции $2\text{A}_\Gamma + \text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ равна 0,8. $C_{\text{исх,А}}$ и $C_{\text{исх,В}}$ равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $1,5 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции при $\tau \neq 0$, $[\text{B}]$ оказалась равной $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна $[\text{A}]$ и $v_{\tau \neq 0}$.
2. В системе $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ $C_{\text{исх NO}}$ и Cl_2 равны $0,4 \text{ моль/л}$ и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать 50% NO?
3. Скорость химической реакции $2\text{NO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\Gamma}$ при $C_{\text{исх NO}} = 0,3 \text{ моль/л}$ и $\text{O}_2 = 0,15 \text{ моль/л}$ равна $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Найти значение k скорости реакции.
4. При 508°C k скорости реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ равна 0,16, $C_{\text{исх H}_2}$ и J_2 равны $0,04 \text{ моль/л}$ и $0,05 \text{ моль/л}$, соответственно. Определить v_0 реакции и скорость $v_{\tau \neq 0}$, когда $C_{\text{исх водорода}}$ уменьшилась вдвое.
5. В сосуд емкостью 10 л ввели 3,2 г паров серы и 6,4 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $\text{S}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \rightarrow \text{SO}_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?

6. Во сколько раз необходимо увеличить C_A , чтобы при уменьшении C_B в 4 раза скорость реакции $2A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ не изменилась?
7. Константа скорости реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ равна 0,8. $C_{\text{исх}} (\text{моль/л})$, $N_2 = 0,049$, $C_{\text{исх}} O_2 = 0,01$. Определить их концентрацию в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось $0,005 \text{ моль/л } NO$, и v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
8. Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. Концентрации исходных веществ были: $NO - 0,03 \text{ моль/л}$, $O_2 - 0,05 \text{ моль/л}$. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию O_2 до $0,1 \text{ моль/л}$ и концентрацию NO до $0,06 \text{ моль/л}$?
9. Окисление серы и оксида серы(IV) идут по уравнениям: $S_{\text{К}} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow SO_{2\Gamma}$; $2SO_{2\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2SO_{3\Gamma}$. Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза.
10. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \leftrightarrow C$, концентрация вещества А равна 6 моль/л , а вещества В – 5 моль/л . Константа скорости реакции равна 0,5. Вычислить скорость химической реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 45 % вещества В.
11. Константа скорости реакции $A_{\Gamma} + 2B_{\Gamma} \leftrightarrow 3C_{\Gamma}$ равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации А и В равны $1,0 \text{ моль/л}$ и $3,0 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на $0,8 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
12. Начальные концентрации веществ в реакции $CO + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow CO_2 + H_2$ были равны (моль/л): $CO = 0,5$; $H_2O_{\Gamma} = 0,6$; $CO_2 = 0,4$; $H_2 = 0$. Вычислить концентрации всех веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O и скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,2$.
13. В процессе реакции $3A + 4B \leftrightarrow C$ концентрация вещества А уменьшилась на $0,06 \text{ моль/л}$. Как изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $C_{O,A}$ и $C_{O,B}$ были равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $4,5 \text{ моль/л}$, соответственно, а $\vec{k} = 0,3$.
14. $C_{\text{исх}} (\text{моль/л})$ реагентов N_2 и H_2 равны 1,2 и 2,2, соответственно. Определить концентрации N_2 и H_2 в момент достижения продукта реакции NH_3 концентрации $0,4 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,4$.
15. Рассчитать скорости прямой реакции $CO_{\Gamma} + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow H_{2\Gamma} + CO_{2\Gamma}$ $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$, если $\vec{k} = 0,4$. В при τ_1 концентрации (моль/л) веществ равны: $CO = 0,24$; $H_2O_{\Gamma} = 0,4$; $CO_2 = 0,3$; $H_2 = 0,1$. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 40 % CO .
16. Рассчитать $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$ прямой реакции $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$, если $\vec{k} = 0,4$. В момент времени τ_1 $C (\text{моль/л})$ были: $H_2 - 0,049$; $J_2 - 0,024$ и $HJ - 0,01$. Найти концентрации всех участвующих в реакции веществ при τ_2 , когда концентрация водорода уменьшится на $0,012 \text{ моль/л}$.
17. При некоторой температуре константа скорости ($\vec{k}$) реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$

- 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 $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,4 \text{ моль/л}$ и $0,4 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
 19. Скорость образования HI из H_2 и I_2 при 443°C равна $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$, когда $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1 \text{ моль/л}$. Скорость распада HI при той же температуре и при $[\text{HI}] = 1 \text{ моль/л}$ равна $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Вычислить K равновесное при данной температуре.
 20. Средняя скорость реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$ $0,04 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Каковы концентрации H_2 и Cl_2 через 20 с после начала реакции, если их начальные концентрации были 2 моль/л и 3 моль/л , соответственно?
 21. Во сколько раз следует увеличить концентрацию окиси углерода(II) в системе $2\text{CO}_\Gamma \leftrightarrow \text{CO}_{2\Gamma} + \text{C}_{\Gamma\text{B}}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?
 22. Рассчитать для $2\text{CO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\Gamma}$ значение константы скорости реакции, если при концентрации веществ CO и O_2 равных, соответственно $0,02 \text{ моль/л}$ и $0,0065 \text{ моль/л}$, скорость реакции равна $6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$.
 23. Для прямой реакции $2\text{A}_\Gamma + \text{B}_\Gamma \leftrightarrow 2\text{C}_\Gamma$ $k = 0,8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{\text{о,А}} = 0,3$ и $C_{\text{о,В}} = 0,5$. В результате реакции концентрация вещества A уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
 24. Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_{3\Gamma} + 5\text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 4\text{NO}_\Gamma + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. Как изменить скорость прямой реакции, если увеличить давление в 2 раза?
 25. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{CO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\Gamma}$, если концентрацию CO увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества O_2 уменьшить в 2 раза?
 26. Для прямой гомогенной реакции $\text{A}_\Gamma + 2\text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ $k = 0,3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{\text{о,А}} = 2$ и $C_{\text{о,В}} = 2,5$. В результате реакции концентрация вещества B оказалась равной $0,8 \text{ моль/л}$. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
 27. В системе $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,2 \text{ моль/л}$ и $0,2 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
 28. В сосуд емкостью 1,25 л ввели 0,4 г паров серы и 0,8 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $\text{S}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \rightarrow \text{SO}_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости в момент, когда прореагировало 20 % серы?
 29. Реакция между веществами A и B протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$. Константа скорости реакции равна 0,3. Вычислить скорости химической реакции в начальный момент, когда концентрации вещества A

- равна 3 моль/л , а вещества В – 2 моль/л , и в момент, когда в реакционной смеси останется 60 % вещества В.
30. В процессе реакции $3A + 4B \leftrightarrow C$ концентрация вещества А уменьшилась на $0,1 \text{ моль/л}$. Как при этом изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ были равны $2,0 \text{ моль/л}$ и $3,0 \text{ моль/л}$, соответственно, а $\vec{k} = 0,2$.
 31. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны 1,0 и 2,0, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH_3 концентрации $0,2 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,3$.
 32. Рассчитать скорости прямой реакции $CO_{г} + H_2O_{г} \leftrightarrow H_{2г} + CO_{2г}$ $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$, если $\vec{k} = 0,3$. В некоторый момент времени (τ_1) концентрации (моль/л) веществ равны: $CO = 0,3$; $H_2O_{г} = 0,5$; $CO_2 = 0,1$; $H_2 = 0,2$. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 20 % CO .
 33. Для реакции $2NO_{г} + Cl_{2г} \leftrightarrow 2NOCl_{г}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,2 \text{ моль/л}$ и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 30 % оксида азота?
 34. Константа скорости реакции $2A_{г} + B_{г} \leftrightarrow 2C_{г}$ равна $0,4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. $C_{0,A} = 0,2$ и $C_{0,B} = 0,4$. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
 35. Константа скорости реакции $2A_{г} + 3B_{г} \leftrightarrow C_{г}$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ равны $1,0 \text{ моль/л}$ и $1,5 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В оказалась равной $1,0 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
 36. Константа скорости реакции $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ равна $0,16 \text{ л}^3 \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, начальные концентрации H_2 и N_2 равны $0,09 \text{ моль/л}$ и $0,03 \text{ моль/л}$, соответственно. Определить начальную скорость (v_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 $S_{г} + O_{2г} \rightarrow SO_{2г}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
 38. Константа скорости реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ равна $0,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. $C_{исх}$ (моль/л) $C_{0,N_2} = 0,08$, $C_{0,O_2} = 0,02$. Определить концентрацию этих веществ в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось $0,01 \text{ моль/л}$ NO , и скорости (v_0 и $v_{\tau \neq 0}$) реакции.
 39. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \leftrightarrow C$, начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 3$, а $C_{0,B} = 2$. Константа

- скорости реакции равна $0,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислить скорости реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 30 % от исходного количества вещества В.
40. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны 0,6 и 1,1, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH_3 концентрации $0,2 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,5$.
 41. Для реакции $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,3 \text{ моль/л}$ и $0,2 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 40 % оксида азота?
 42. Константа скорости реакции $2\text{A}_\Gamma + 3\text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации $\text{C}_{\text{о,А}}$ и $\text{C}_{\text{о,В}}$ равны 0,1 и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорости реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$.
 43. Известно, что константа скорости реакции первого порядка имеет следующие значения: при $T_1 = 280 \text{ К}$ $K_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при $T_2 = 390 \text{ К}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить во сколько раз изменится скорость при повышении температуры от 280 К до 290 К. Соблюдается ли правило Вант-Гоффа?
 44. $E_A = 249 \text{ кДж/моль}$, $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Определить значение k реакции $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{C}$ 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 $E_A = 581,6 \text{ кДж/моль}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
 46. Определить константу скорости реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при 27°C , если $K_0 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 54,4 \text{ кДж/моль}$. 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 $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ при 862 К и 718 К, если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 39,45 \text{ кДж/моль}$.
 49. Определить E_A процесса $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, если известно, что при изменении t от 0°C до 35°C скорость реакции увеличилась в 200 раз.
 50. При $t = 27^\circ\text{C}$ протекает реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, энергия активации которой равна 45 кДж/моль , $K_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при $t = 127^\circ\text{C}$?
 51. Какова скорость прямой реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при 227°C и давлении 380 мм.рт.ст., если $K_0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 58,6 \text{ кДж/моль}$?

52. $K_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 22,88 \text{ кДж/моль}$. 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 393 К реакция заканчивается за 20 мин. За какое время эта реакция закончится при 443 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 константу скорости этой реакции при 670 К, если при 650 К константа скорости равна $9 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
62. Константа скорости некоторой реакции равна $1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 273 К, а при 303 К $6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции.
63. При 373 К некоторая реакция заканчивается за 10 минут. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитать, через какое время заканчивается эта реакция, если проводить ее: а) при 573 К; б) при 300 К ?
64. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении T от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
65. Вычислить энергию активации реакции $2NO_{2Г} \leftrightarrow 2NO_{Г} + O_{2Г}$, если константы скорости этой реакции при 600 К и 640 К соответственно равны $64 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $407 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
66. Энергия активации реакции $N_2O_{5Г} \leftrightarrow N_2O_{4Г} + \frac{1}{2} O_{2Г}$ 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 константу скорости реакции $CO_{Г} + H_2O_{\text{пар}} \leftrightarrow CO_{2Г} + H_{2Г}$ при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 К и 313 К равны, со-

ответственно $3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

68. Энергия активации реакции $\text{NO}_\Gamma + \text{O}_{3\Gamma} \leftrightarrow \text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$ равна 10 кДж/моль . Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 К до 310 К?;
69. Константы скорости некоторой реакции при 303 К и 306 К соответственно равны $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации этой реакции.
70. Энергия активации реакции $2\text{HJ}_\Gamma \leftrightarrow \text{H}_{2\Gamma} + \text{J}_{2\Gamma}$ равна 186 кДж/моль . Рассчитайте константу скорости реакции при 700 К, если константа скорости этой реакции при 456 К равна $9,4 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
71. Каково значение 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. $k = 3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 20 °С и $4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ 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 $125,5 \text{ кДж/моль}$.
80. Во сколько раз возрастет v реакции при повышении температуры с 27 °С до 47 °С, если E_A равна $83,7 \text{ кДж/моль}$.
81. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции при повышении температуры от 300 К до 400 К, если $E_A = 111 \text{ кДж/моль}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
82. Определите энергию активации реакции, константа скорости которой увеличилась в 10^5 раз при повышении температуры от 330 К до 400 К.
83. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 6,5 при температуре 400 К и 300 при 450 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 500 К.
84. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 0,1 при температуре 25 °С и 0,6 при 35 °С. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 70 °С.

1.3. Химическое равновесие

1.3.1. Обратимость и необратимость химических реакций

Все химические процессы можно подразделить на обратимые, если они протекают в гомогенной среде или в *закрытой системе*, и необратимые, если они гетерогенны и происходят в *открытой системе*. Однако в промышленных реакторах это деление весьма условно, так как большинство реакторов является закрытыми системами, в которых продукты реакции сравнительно долгое время вынуждены находиться вместе в одном сосуде. Теоретически продукты реакции могут снова вступать в реакцию с образованием исходных веществ, поэтому абсолютно необратимых реакций не существует

НЕОБРАТИМЫМИ называются 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:
$$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

ОБРАТИМЫМИ называются химические реакции, которые могут идти как в прямом, так и обратном направлении с близкими значениями скоростей. К ним относятся многие реакции, идущие в гомогенных средах (в газовой фазе, растворах и расплавах):

- реакции гидролиза: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
- реакции растворения: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- некоторые реакции разложения: $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$

1.3.2. Константа равновесия химической реакции

Если какая-либо химическая реакция: $a\text{A} + b\text{B} \leftrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ 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: $\vec{v} = \bar{v}$. Величины же констант скоростей (*интенсивность прямой и обратной реакций*) постоянны, но не равны друг другу: $\vec{k} \neq \bar{k}$.

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).

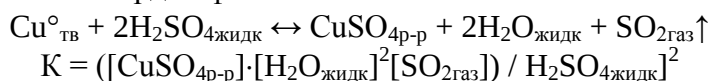
Разделив обе части равенства $\bar{k}[A]^a \cdot [B]^b = \bar{k}[C]^c \cdot [D]^d$ на $\bar{k}[C]^c \cdot [D]^d$, получим отношение констант скоростей, то есть постоянную величину, которая называется **КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ (K)**: $K = \bar{k} / \bar{k}$.

В отличие от скорости реакции и ее константы, константа равновесия:

- 1) не зависит от механизма протекания химического процесса;
- 2) может быть рассчитана непосредственно из значений равновесных концентраций и определяется соотношением произведений равновесных концентраций реагентов, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции: $K = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$;
- 3) зависит от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции.

ПРИМЕР 25.

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.



- 4) определяет условия смещения этого равновесия, а также полноту протекания химической реакции.

ПРИМЕР 26.

Если значение $K = 1$, можно считать, что химическая реакция полностью обратима, поскольку продукты реакции и исходные вещества находятся в эквимольных 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 существуют не ионы, а молекулы кислоты.

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

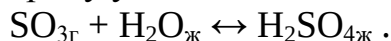
- 5) характеризует состояние равновесия всего процесса. Это означает, что поскольку при постоянных термодинамических параметрах *константа равновесия - величина постоянная*, изменение хотя бы одной из концентраций реагирующих веществ, необходимо влечет за собой изменение всех других равновесных концентраций, 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.

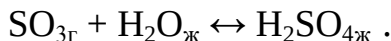
Существует принцип, согласно которому при изменении внешних условий происходит сдвиг равновесия, называемый **ПРИНЦИПОМ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ**.

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

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



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



3. *Увеличение концентрации* одного из веществ (например H_2O) сдвигает процесс в сторону его уменьшения $\text{SO}_{3\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}.$

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 первом случае при повышении температуры реакция системы будет направлена в сторону уменьшения температуры, то есть в сторону эндотермической реакции.

Во втором случае при повышении температуры реакция системы будет направлена также в сторону уменьшения температуры, но в сторону экзотермической реакции.

ПРИМЕР 27.

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 на равновесие и расчеты констант равновесия

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

ПРИМЕР 28.

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 29.

В систему $\text{SO}_{2\text{г}} + \text{NO}_{2\text{г}} = \text{NO}_{\text{г}} + \text{SO}_{3\text{г}}$, находящуюся в состоянии равновесия ($[\text{SO}_{2\text{г}}] = 0,2$ моль/л; $[\text{NO}_{2\text{г}}] = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_{\text{г}}] = 0,4$ моль/л; $[\text{SO}_{3\text{г}}] = 0,2$ 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 30.

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:

Условие задачи:	Рассчитать: Вступило в реакцию	Дано:	Прореагировало
	$C_{\text{исх}}$	$[C] = C_{\text{исх}} - \Delta C$	$ \Delta C = C_{\text{исх}} - [C] $
$\text{N}_{2\Gamma}$	3+2=5	3	2
$\text{H}_{2\Gamma}$	9+6=15	9	6
$\text{NH}_{3\Gamma}$	0	4	4

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

Задания к разделу 1.3

1. При смешении А и В протекает реакция $2A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow 2C_{\Gamma} + D_{\Gamma}$. Через некоторое время после начала реакции наступило равновесие и концентрации (моль/л) веществ составили: $[A] = 2$; $[B] = 1$; $[C] = 1,6$. Вычислить $C_{\text{исх}}$ А и В.
2. Константа равновесия реакции: $FeO_{\text{К}} + CO_{\Gamma} \leftrightarrow Fe_{\text{К}} + CO_{2\Gamma}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации СО и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли СО – $0,05 \text{ моль/л}$, CO_2 – $0,01 \text{ моль/л}$.
3. Равновесие реакции $CO_{\Gamma} + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow H_{2\Gamma} + CO_{2\Gamma}$ 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 СО по сравнению с начальной в 3 раза. В какую сторону сместится равновесие?
4. $4HCl_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2H_2O_{\Gamma} + 2Cl_{2\Gamma}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации (моль/л) веществ стали: $[HCl] = 0,25$; $[O_2] = 0,2$; $[Cl_2] = 0,1$. Определить начальные концентрации исходных веществ.
5. В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс диссоциации $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$. Начальная концентрация PCl_5 равна $2,4 \text{ моль/л}$. Равновесие установилось после того, как 33,3% PCl_5 диссоциировало. Вычислить К равновесия.
6. Равновесие в системе $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ установилось при концентрациях H_2 – $0,25 \text{ моль/л}$; J_2 – $0,05 \text{ моль/л}$ и HJ – $0,09 \text{ моль/л}$. Определить константу равновесия и начальные концентрации H_2 и J_2 .
7. Вычислить изменение ΔG^0_{T} в реакции димеризации оксида азота при температурах 0°C и 100°C . Определить К равновесия при температурах 0°C и 100°C . Реакция: $2NO_{2\Gamma} \leftrightarrow N_2O_{4\Gamma}$.
8. Найти К реакции $N_2O_{4\Gamma} \leftrightarrow 2NO_{2\Gamma}$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла $0,08 \text{ моль/л}$, а к моменту наступления равновесия прореагировало 50 % N_2O_4 .
9. Константа равновесия реакции $A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma} + D_{\Gamma}$ равна 1. Сколько процентов вещества А подвергнется превращению, если смешать 3 моль А и 5 моль В?
10. В реакции $H_{2\Gamma} + \frac{1}{2}O_{2\Gamma} \leftrightarrow H_2O_{\Gamma}$ $\Delta G^0_{298} = -54,6 \text{ ккал/моль}$. Вычислить $K_{\text{равн}}$ при комнатной температуре.
11. Для реакции $H_{2\Gamma} + Br_{2\Gamma} \leftrightarrow 2HBr_{\Gamma}$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав смеси (в % по объему) равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 моль H_2 и 2 моль Br_2 .
12. $K_{\text{равн}}$ реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна 1. Начальная концентрация А равна 2 моль/л . Сколько процентов вещества А подвергается превращению, если начальные концентрации В равны 2; 10; 20 моль/л ?

13. Для реакций $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$; $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ константы равновесия и начальные концентрации, соответственно, равны $K_{\text{C1}} = 5,45$; $C_{\text{исх}} = 0,74 \text{ моль/л}$; $K_{\text{C2}} = 2,45$; $C_{\text{исх}} = 1,65 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации всех веществ.
14. Для гомогенной реакции с заданными $K_{\text{равн.}}$ и начальной концентрацией реагентов рассчитайте равновесные концентрации всех веществ: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$, $K_{\text{C}} = 0,27$, $C_{\text{исх}} = 0,64 \text{ моль/л}$.
15. Для реакции: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ константа равновесия $K_{\text{C}} = 0,54$, начальные концентрации реагентов $C_{\text{исх}} = 0,37 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
16. Для гомогенной реакции с заданными $K_{\text{равн.}}$ и начальной концентрацией реагентов рассчитайте равновесные концентрации всех веществ: $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ $K_{\text{C}} = 0,36$ $C_{\text{исх}} = 0,44 \text{ моль/л}$.
17. Для гомогенной реакции: $2\text{NO} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$, $K_{\text{C}} = 0,29$, начальная концентрация реагентов $C_{\text{исх}} = 0,27 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
18. Для реакции $\text{FeO}_{\text{Г}} + \text{CO}_{\text{Г}} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{Г}}$ заданы константа равновесия и начальные концентрации газообразных реагентов, соответственно, $K_{\text{C}} = 13,64$; $C_{\text{исх}} = 2,05 \text{ моль/л}$. 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 $K_{\text{равн.}} = 18,67$ 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 $0,05 \text{ моль/л}$, $\text{H}_2\text{O} - 0,04 \text{ моль/л}$, 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 $\text{A}_2 + \text{B}_2 \leftrightarrow 2\text{AB}$ при 298 К равно 8 кДж/моль . Начальные концентрации A_2 и B_2 равны по 1 моль/л . Найти K реакции и равновесные концентрации всех веществ.
24. В системе $\text{N}_{2\text{Г}} + 3\text{H}_{2\text{Г}} \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, $\Delta H^0 = -92,4 \text{ кДж}$ 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 рос-

том температуры.

25. В замкнутом сосуде протекает реакция $AB_{\Gamma} \leftrightarrow A_{\Gamma} + B_{\Gamma}$. $K_{\text{равн}} = 0,4$, а $[B] = 0,9 \text{ моль/л}$. Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось?
26. $K_{\text{равн}}$ реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна 1, объем системы 4 л. Сколько процентов вещества А прореагировало к моменту равновесия, если в начале реакции система содержала 12 моль А и 8 моль В?
27. На основании принципа Ле Шателье установить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении давления ($t = \text{const}$):
а) $CO_{2\Gamma} + 2N_{2\Gamma} \leftrightarrow C_K + 2N_{2O_{\Gamma}}$; б) $CH_{4\Gamma} + 4S_K \leftrightarrow CS_{2K} + 2H_2S_{\Gamma}$
28. На основании принципа Ле Шателье установить, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах:
а) $CO_{2\Gamma} + 2N_{2\Gamma} \leftrightarrow C_K + 2N_{2O_{\Gamma}}$; б) $CH_{4\Gamma} + 4S_K \leftrightarrow CS_{2K} + 2H_2S_{\Gamma}$.

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

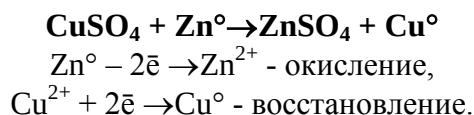
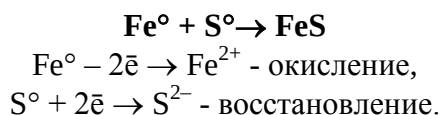
29	$H_{2\Gamma} + J_{2\Gamma} \leftrightarrow 2HJ_{\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$	36	$2SO_{3\Gamma} \leftrightarrow 2SO_{2\Gamma} + O_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
30	$N_{2O_{4\Gamma}} \leftrightarrow 2NO_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$	37	$6HF_{\Gamma} + N_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NF_{3\Gamma} + 3H_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
31	$C_K + CO_{2\Gamma} \leftrightarrow 2CO_{\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$	38	$2C_{\Gamma} + 2NO_{2\Gamma} \leftrightarrow 2CO_{2\Gamma} + N_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
32	$2NH_{3\Gamma} \leftrightarrow N_{2\Gamma} + 3H_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$	39	$2CO_{\Gamma} \leftrightarrow 2C_{\Gamma} + O_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
33	$C_K + 2Cl_{2\Gamma} \leftrightarrow CCl_{4\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} < 0$	40	$C_K + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow CO_{\Gamma} + H_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
34	$2O_{3\Gamma} \leftrightarrow 3O_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} < 0$	41	$2NO_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NO_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
35	$C_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow CO_{2\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} < 0$	42	$2H_2S_{\Gamma} + 2J_{2\Gamma} \leftrightarrow S_{2K} + 4HJ_{\Gamma}$	$\Delta H^{\circ} > 0$

2. Окислительно-восстановительные превращения

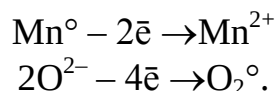
2.1. Понятие о степени окисления

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

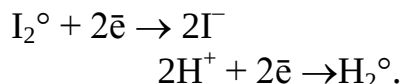
ПРИМЕР 1.



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:



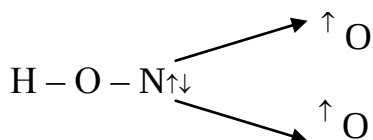
Принятие электронов снижает степень окисления в сторону отрицательного заряда:



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.

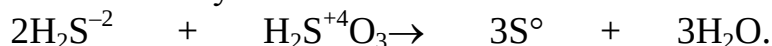
Азот в молекуле HNO_3 может образовать лишь четыре электронных пары: три – за счет обменной связи с атомами кислорода и одну общую между имеющейся электронной парой азота и двумя не спаренными электронами, оставшимися у атомов кислорода.

Аналогичное несовпадение встречается и у других атомов, например, атом углерода в молекулах $C_2^{-2}H_5OH$, $C_6^0H_{12}O_6$ (степень окисления -2 и 0, соответственно) и имеет валентность IV, характерную для всех атомов углерода в органических соединениях.

2.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

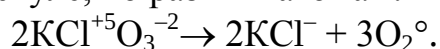
Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций (ОВР):

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



восстановитель окислитель

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



окислитель

восстановитель

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



окислитель

восстановитель

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: $KMnO_4 + C_6H_{12}O_6 + H^+ + \dots \rightarrow \dots$

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

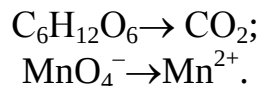
Чаще всего кислая среда создается за счет молекул серной кислоты, так как H_2SO_4 не проявляет сильного окислительного воздействия в присутствии других окислителей и не нарушает желаемый ход процесса.

Если в реакции стоит гидроксильная группа OH^- , 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 $KMn^{+7}O_4$ – типичный

окислитель, а $C_6H_{12}O_6$ – восстановитель, так как содержит альдегидную группу¹⁵.

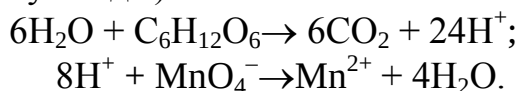
3) Согласно упрощенной схеме окислительно-восстановительных переходов (см. Приложение 2) или таблице электрохимических потенциалов (Приложение 3), определяется *характер превращений*¹⁶ восстановителя и окислителя с учетом среды.



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:

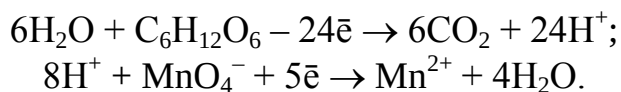
- количество атомов самого окислителя и восстановителя,
- недостаток кислорода (в кислой среде за счет молекул воды, а в щелочной – за счет гидроксильных групп),
- число атомов водорода (в кислой среде за счет H^+ , в щелочной среде за счет молекул воды).



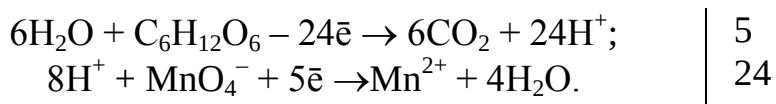
5) Определяется количество электронов, участвующих в полуреакциях. Для этого рассчитывается общий заряд ионов отдельно в левой и правой частях полуреакций. Разница соответствует числу отданных или полученных электронов.

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

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



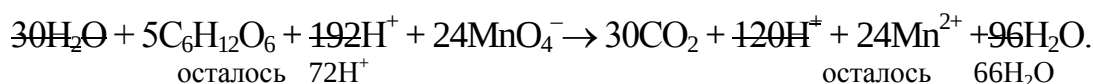
6) Определяется общий множитель для каждой полуреакции, поскольку число отданных электронов должно соответствовать числу полученных:



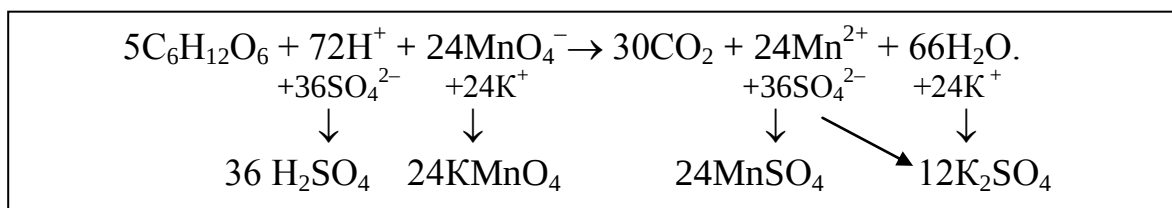
С учетом этих коэффициентов составляем сокращенное ионно-молекулярное уравнение

¹⁵ 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.

¹⁶ Практически все органические соединения в присутствии сильного окислителя (в частности, $KMnO_4$) способны окисляться до CO_2 .



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.

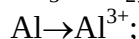
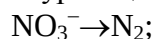
В соответствии с вышеприведенными правилами и данными (Приложения 2):

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



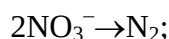
2) определяем, что азотная кислота выступает как окислитель, одновременно выполняя функцию солеобразователя и среды, а алюминий – как восстановитель;

3) составляем предварительную схему полуреакций:

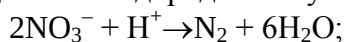


4) подводим материальный баланс первой полуреакции по атомам в следующей последовательности:

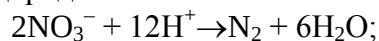
а) уравниваем число атомов азота в правой и левой частях уравнения полуреакций:



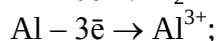
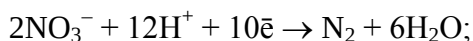
б) уравниваем число атомов кислорода, связывая его в молекулы воды в правой части и, поскольку среда кислотная, вводя ионы водорода в левую часть уравнения полуреакций:



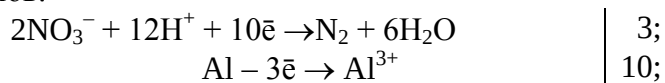
в) уравниваем число атомов водорода за счет ионов H^+ :



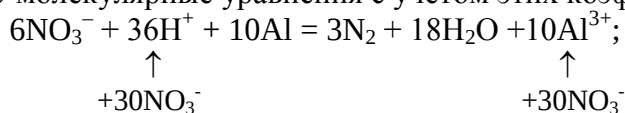
5) уравниваем заряды прибавлением или вычитанием электронов в ионно-молекулярных уравнениях полуреакций:



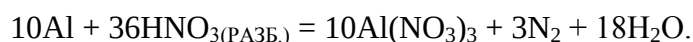
6) путем подбора основных коэффициентов по правилу наименьшего кратного устанавливаем баланс электронов:



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



7) полученное уравнение в правой и левой части дополняем одинаковым числом ионов (+3NO₃⁻), не участвующих в процессе восстановления, и получаем итоговое уравнение:



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. H₄P₂O₇; KCrO₂; CuSO₄; PH₃;
2. H₃AsO₄; K₂Cr₂O₇; NaNO₂; NH₃;
3. NaBiO₃; KI; Fe(OH)₃; K₂Cr₂O₇;
4. CrO₃; HCl; HClO₃; PbO₂;
5. N₂H₄; H₂SO₄; H₂S; Cr₂(SO₄)₃;
6. NH₂OH; K₂MnO₄; KNO₂; SnCl₂;
7. NH₃; CuI; KCrO₂; SO₂;
8. HClO₄; MgCl₂; PCl₃; H₂S;
9. Co(OH)₃; HNO₃; FeCl₂; N₂;
10. H₂O₂; SO₂; HPO₃; MnO₂;
11. SO₃; Cl₂; SnCl₄; H₂SeO₄;
12. FeCl₃; MnSO₄; I₂; H₂Cr₂O₇;
13. H₃PO₃; CoCl₂; S; HClO₃;
14. Na₂S₂O₃; KClO₃; Na₂MnO₄; HI;
15. NH₃; (NH₄)₂Cr₂O₇; HNO₃; NO₂;
16. MnO₂; NH₂(OH); Fe(OH)₂; Al;
17. H₂SO₄; SO₂; H₂S₂O₇; SO₃;
18. H₂O₂; H₂O; HIO; Hg₂(NO₃)₂;
19. P; H₂PbO₂; PbO; PbO₂;
20. Cu; Cu₂O; HAlO₂; NaNO₃;
21. SnO; Sn; H₂SnO₃; (NH₄)₂SO₃;
22. K₂SO₃; NiCl₂; NaPO₃; SO₂Cl₂;
23. SCl₄; KHSO₃; F₂; ZnSO₄;
24. K₂MnO₄; K₂S₂O₃; KBr; S;
25. NaHSO₄; Cu(OH)₂; HAlO₂;
26. GeH₄; K₂O; NaNO₃; PH₄I;
27. NaI; NaNO₃; K₂S₂; MnO₂;
28. KNO₂; KBrO₃; NO; Pb(NO₃)₂;
29. Na₂S₂; C; Al₂O₃; Al(OH)₃;
30. KF; NH₂Cl; NaNH₂; Cr₂S₃;
31. NH₂OH; Na₂ZnO₂; P₂O₅; Br₂;
32. Ca(H₂PO₂)₂; NaHS; P; SbH₃;
33. H₃PO₄; Cu₂O; HNO₃; HClO₄;
34. AlCl₃; K₃[Fe(CN)₃]; FeS₂; S;
35. HClO₃; H₄P₂O₇; SnO₂; MnO₂;
36. K₂FeO₄; N₂; Na[Cr(OH)₄]; O₂;
37. K₂S₂O₃; GeO₂; N₂O₃; NaFeO₂;
38. Cr(OH)₂; PH₃; Sb₂O₃; NaCrO₂;
39. Pb₃O₄; NO₂; Fe₂(SO₄)₃; P; NaI;
40. NaClO; HN₃; Cr₂(SO₄)₃; PI₃;
41. Cr₂O₃; NH₄NO₃; Sn(NO₃)₂;
42. K₂S; KClO₂; CuSO₄; NaClO₄.

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

43.	MnO ₄ ²⁻ → Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻ → H ₂ S	NO ₂ ⁻ → NO ₃ ⁻
44.	ClO ₃ ⁻ → Cl ⁻	NO ₂ ⁻ → NO	P → H ₂ PO ₂ ⁻
45.	Mn ²⁺ → MnO ₂	SO ₃ ²⁻ → SO ₄ ²⁻	Mn → MnO
46.	2S ₂ O ₃ ²⁻ → S ₄ O ₆ ²⁻	S ²⁻ → SO ₂	N ₂ H ₄ → NH ₃
47.	NH ₃ → NO	Cr ₂ O ₇ ²⁻ → 3Cr ³⁺	NO ₃ ⁻ → NH ₄ ⁺
48.	SO ₂ → SO ₄	MnO ₄ ⁻ → MnO ₄ ²⁻	I ₂ → 2IO ⁻
49.	H ₃ PO ₃ → H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₃ → PH ₃	IO ⁻ → I ⁻
50.	CrO ₄ ²⁻ → Cr ₂ O ₇ ²⁻	H ₂ S → H ₂ SO ₄	2I ⁻ → I ₂
51.	MnO ₂ → Mn ²⁺	MnO ₂ → MnO ₄ ²⁻	I ₂ → 2I ⁻
52.	H ₂ SO ₃ → H ₂ S	NO ₂ ⁻ → NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ → NO
53.	SO ₄ ²⁻ → S ²⁻	H ₂ O ₂ → O ₂	H ₂ O ₂ → 2OH ⁻

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.	$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{AsH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
57.	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$	$\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$	$2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$
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.	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
60.	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO}_2^{2-}$	$\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
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.	$\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\text{Pt} \rightarrow [\text{PtCl}_6]^{2-}$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Pb}^{2+}$
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.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{P} \rightarrow \text{PH}_3$	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
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.	$\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}$	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}$	$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}^-$
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.	$\text{P} \rightarrow \text{PCl}_3$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$

2.3.2. Составление окислительно–восстановительных уравнений

2.3.2.1. Окислители – простые вещества

- | | | |
|--|--|---|
| 1. $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$ | 11. $\text{Te} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 21. $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ |
| 2. $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 12. $\text{H}_2 + \text{Se} \rightarrow$ | 22. $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 3. $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 13. $\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 23. $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 4. $\text{P} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 14. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ | 24. $\text{Al} + \text{S} \rightarrow$ |
| 5. $\text{SiO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow$ | 15. $\text{Au} + \text{F}_2 \rightarrow$ | 25. $\text{HI} + \text{S} \rightarrow$ |
| 6. $\text{N}_2 + \text{F}_2 \rightarrow$ | 16. $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 26. $\text{S} + \text{C} \rightarrow$ |
| 7. $\text{Ca} + \text{C} \rightarrow$ | 17. $\text{Te} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 27. $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 8. $\text{Ba} + \text{S} \rightarrow$ | 18. $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 28. $\text{P}_{(\text{кр})} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 9. $\text{C} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 19. $\text{P} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 29. $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 10. $\text{Cl}_2 + \text{NaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 20. $\text{Cl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 30. $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag} +$ |

- | | | |
|--|---|---|
| 31. $\text{Cl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \dots$ | 35. $\text{I}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \dots$ | 39. $\text{Br}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ |
| 32. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 36. $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 40. $\text{Br}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ |
| 33. $\text{O}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \dots$ | 37. $\text{PbO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 41. $\text{H}_2\text{S} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{S} + \dots$ |
| 34. $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 38. $\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 42. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \dots$ |

2.3.2.2. Окислители – оксиды, ионы и гидроксиды металлов

- | | |
|--|--|
| 43. $\text{PbO}_2 + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + \dots$ | 64. $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ |
| 44. $\text{MnO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 65. $(\text{NO}_2)\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 45. $\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$ | 66. $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \downarrow + \dots$ |
| 46. $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 67. $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$ |
| 47. $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 68. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} \rightarrow \dots$ |
| 48. $\text{FeSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 69. $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 49. $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \dots$ | 70. $\text{FeCl}_3 + \text{CuS} \rightarrow \text{S} \downarrow + \dots$ |
| 50. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + \dots$ | 71. $\text{AuCl}_3 + \text{FeSO}_4 \xrightarrow{t} \text{Au} + \dots$ |
| 51. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \dots$ | 72. $\text{FeCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \dots$ |
| 52. $\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 73. $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \dots$ |
| 53. $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \dots$ | 74. $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$ |
| 54. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{AsO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \dots$ | 75. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ |
| 55. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \dots$ | 76. $\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \dots$ |
| 56. $\text{OsCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Os} \downarrow + \dots$ | 77. $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ |
| 57. $\text{Bi}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \dots$ | 78. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$ |
| 58. $\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + \dots$ | 79. $\text{FeCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 59. $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \dots$ | 80. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ |
| 60. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Bi} + \dots$ | 81. $\text{SnCl}_4 + \text{KI} \rightarrow \dots$ |
| 61. $\text{MnO}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 82. $\text{OsCl}_3 + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Os} \downarrow + \dots$ |
| 62. $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$ | 83. $\text{PbO}_2 + \text{FeO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ |
| 63. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \dots$ | 84. $\text{FeCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |

2.3.2.3. Окислители – кислоты, анионы кислородсодержащих кислот

- | | |
|---|--|
| 85. $\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ | 102. $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 86. $\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ | 103. $\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 87. $\text{Bi} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ | 104. $\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 88. $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ | 105. $\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 89. $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ | 106. $\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 90. $\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ. } t^\circ) \rightarrow \dots$ | 107. $\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 91. $\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 108. $\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ. } t^\circ) \rightarrow \dots$ |
| 92. $\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 109. $\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 93. $\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 110. $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 94. $\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 111. $\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 95. $\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 112. $\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 96. $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 113. $\text{Cr} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 97. $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 114. $\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 98. $\text{Hg} + \text{HNO}_3(\text{К. } t^\circ) \rightarrow \dots$ | 115. $\text{Ni} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 99. $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 116. $\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 100. $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 117. $\text{Co} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$ |
| 101. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$ | 118. $\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$ |

119. $\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \dots$
120. $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \text{SnO}_2 + \dots$
121. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K., K})} \rightarrow \dots$
122. $\text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \dots$
123. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \dots$
124. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \dots$
125. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K., t}^\circ)} \rightarrow \dots$
126. $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K., t}^\circ)} \rightarrow \dots$
127. $\text{Ge} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{GeO}_2 \downarrow + \dots$
128. $\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
129. $\text{P} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
130. $\text{Mo} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{MoO}_2 \downarrow + \dots$
131. $\text{I}_2 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
132. $\text{As} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
133. $\text{C} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
134. $\text{Sb} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + \dots$
135. $\text{Se} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \dots$
136. $\text{Te} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{TeO}_2 + \dots$
137. $\text{Po} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{Po}(\text{NO}_3)_4 + \dots$
138. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \dots$
139. $\text{Sn} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \dots$
140. $\text{NiS} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
141. $\text{PH}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
142. $\text{FeO} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
143. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
144. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
145. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
146. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
147. $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
148. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
149. $\text{Na}_2\text{Se} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \dots$
150. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
151. $\text{CuS} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
152. $\text{ZnS} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
153. $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
154. $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
155. $\text{MnS} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
156. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
157. $\text{CoS} + \text{HNO}_{3(\text{K.})} \rightarrow \dots$
158. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
159. $\text{Hg} + \text{HNO}_{3(\text{PA3B.})} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \dots$
160. $\text{Mn} + \text{HNO}_{3(\text{OЧ. PA3B.})} \rightarrow \dots$
161. $\text{Sb} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \downarrow + \dots$
162. $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{K.})} \rightarrow \text{H}_2(\text{H}_2\text{PO}_3) + \dots$
163. $\text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$
164. $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
165. $\text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
166. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
167. $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$
168. $\text{KMnO}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
169. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
170. $\text{HNO}_{3(\text{K.})} + \text{HCl}_{(\text{K.})} + \text{Pd} \rightarrow \text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \dots$
171. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
172. $\text{KMnO}_4 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
173. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
174. $\text{HNO}_{3(\text{K.})} + \text{HCl}_{(\text{K.})} + \text{Au} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \dots$
175. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
176. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
177. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
178. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
179. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
180. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
181. $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
182. $\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
183. $\text{KClO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
184. $\text{NaClO} + \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
185. $\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
186. $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
187. $\text{NaClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
188. $\text{HClO}_2 + \text{HI} \rightarrow \dots$
189. $\text{HClO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
190. $\text{HClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
191. $\text{HClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
192. $\text{HBrO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
193. $\text{HBrO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
194. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
195. $\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
196. $\text{HIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$
197. $\text{NaIO}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
198. $\text{HClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
199. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
200. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
201. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 \uparrow + \dots$
202. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \dots$
203. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
204. $\text{HClO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
205. $\text{HNO}_{3(\text{K.})} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \dots$
206. $\text{HNO}_{3(\text{K.})} + \text{HCl}_{(\text{K.})} + \text{Pt} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + \dots$
207. $\text{HNO}_{3(\text{K.})} + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \dots$
208. $\text{KMnO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
209. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \dots$
210. $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

2.3.3. Окислительно–восстановительная двойственность, внутримолекулярное окисление-восстановление и диспропорционирование

- | | |
|---|---|
| 211. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 253. $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_5\text{IO}_6 + \dots$ |
| 212. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 254. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{KIO}_3 + \dots$ |
| 213. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \dots$ | 255. $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \dots$ |
| 214. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 256. $\text{SrSO}_4 \rightarrow \text{SrO} + \text{SO}_2 + \dots$ |
| 215. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 257. $\text{HClO}_4 + \text{C}_{\text{ГПАФ}} \rightarrow + \dots$ |
| 216. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$ | 258. $\text{KClO}_3 + \text{P}_{\text{KP}} \rightarrow \dots$ |
| 217. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_3] \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$ | 259. $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \dots$ |
| 218. $\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \dots$ | 260. $\text{Li}_2\text{NH} \rightarrow \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3 + \dots$ |
| 219. $\text{P} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{PH}_3 + \dots$ | 261. $\text{HBrO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2 + \dots$ |
| 220. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + \dots$ | 262. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \dots$ |
| 221. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AgCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{Ag} + \dots$ | 263. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ |
| 222. $\text{H}_2\text{O}_2 + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 264. $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \dots$ |
| 223. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 265. $\text{RbNO}_3 \rightarrow \text{RbNO}_2 + \dots$ |
| 224. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Au}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Au} + \dots$ | 266. $\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2 + \dots$ |
| 225. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ | 267. $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ |
| 226. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 268. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{NO}_2 + \dots$ |
| 227. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ | 269. $\text{Te}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Te}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \dots$ |
| 228. $\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 270. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} + \dots$ |
| 229. $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ | 271. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \dots$ |
| 230. $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 272. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ |
| 231. $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 273. $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \dots$ |
| 232. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 274. $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \dots$ |
| 233. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 275. $(\text{NO})\text{Cl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2 + \dots$ |
| 234. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ | 276. $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2 + \dots$ |
| 235. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \dots$ | 277. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{NO}_2 + \dots$ |
| 236. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 278. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 237. $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2 + \dots$ | 279. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \dots$ |
| 238. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + \dots$ | 280. $\text{NH}_4\text{ReO}_4 \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{N}_2 + \dots$ |
| 239. $\text{BaSO}_4 \xrightarrow{t} \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \dots$ | 281. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiO} + \dots$ |
| 240. $\text{CsNO}_3 \rightarrow \text{CsNO}_2 + \text{O}_2 + \dots$ | 282. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \dots$ |
| 241. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_2 \rightarrow \dots$ | 283. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \dots$ |
| 242. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \dots$ | 284. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \dots$ |
| 243. $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 285. $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \dots$ |
| 244. $\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ | 286. $\text{KIO}_3 \rightarrow \text{KI} + \text{O}_2 + \dots$ |
| 245. $\text{Cl}_2 + \text{NaOH}_{(\text{гор})} \rightarrow \dots$ | 287. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 246. $\text{KClO}_3 + \text{HCl}_{(\text{к})} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \dots$ | 288. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \dots$ |
| 247. $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \dots$ | 289. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \dots$ |
| 248. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + \dots$ | 290. $\text{As}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{As} + \text{NO}_2 + \dots$ |
| 249. $\text{Cl}_2 + \text{NaOH}_{(\text{хон})} \rightarrow \dots$ | 291. $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$ |
| 250. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HI} \rightarrow \dots$ | 292. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ |
| 251. $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BeO} + \dots$ | 293. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \dots$ |
| 252. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO} + \dots$ | 294. $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2 + \dots$ |

2.3.4. Восстановители

- | | |
|---|--|
| 295. $\text{Te} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + \dots$ | 298. $\text{Fe} + \text{OH}^- + \text{KNO}_3 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_4] + \dots$ |
| 296. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 \downarrow + \text{S} \downarrow + \dots$ | 299. $\text{P}_4 + \text{NaOH} + \dots \rightarrow (\text{HPO}_3)^{2-} + \dots$ |
| 297. $\text{Po} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{PoI}_4 \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \dots$ | 300. $\text{P}_4 + \text{NaOH} + \dots \rightarrow (\text{H}_2\text{PO}_2)^- + \dots$ |

- | | |
|---|---|
| 301. $\text{As} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAsO}_2 + \dots$ | 319. $\text{As} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$ |
| 302. $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^{3-} + \dots$ | 320. $\text{Zn} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Zn}_3\text{N}_2 + \dots$ |
| 303. $\text{Te} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{Na}_2\text{Te} + \dots$ | 321. $\text{Zn} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{ZnHPO}_4 + \dots$ |
| 304. $\text{Te} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_6\text{TeO}_6 + \dots$ | 322. $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 305. $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$ | 323. $\text{Hg} + \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \dots$ |
| 306. $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$ | 324. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |
| 307. $\text{Fe} + \text{OH}^- + \text{NaNO}_3 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_4] + \dots$ | 325. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg} + \dots$ |
| 308. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$ | 326. $\text{Ge}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + \dots$ |
| 309. $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ | 327. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \dots$ |
| 310. $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Bi}^{\circ} + \dots$ | 328. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S} + \dots$ |
| 311. $\text{Sb} + \text{KOH} + \text{KCO}_3 \rightarrow \text{KSbO}_3 + \dots$ | 329. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \dots$ |
| 312. $\text{P}_4 + \text{NaOH}_{(\text{op})} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \dots$ | 330. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} + \text{I}_2 \rightarrow \dots$ |
| 313. $\text{Po} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}[\text{Po}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] + \dots$ | 331. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$ |
| 314. $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{KBiO}_3 + \dots$ | 332. $\text{Sb} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SbO}_3^- + \dots$ |
| 315. $\text{Sb} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{SbCl}_4] + \dots$ | 333. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \dots$ |
| 316. $\text{P} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \dots$ | 334. $\text{Si} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \dots$ |
| 317. $\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 335. $\text{As} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$ |
| 318. $\text{Ge} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$ | 336. $\text{Pb} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ |

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 данным¹⁷:

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

$$m = \mathcal{E}_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau / F.$$

2. Массы различных веществ, образовавшихся в ходе электрохимического процесса пропорциональны их массам электрохимических эквивалентов.

Оба закона можно описать следующими выражениями:

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_{\text{э}1} / \mathcal{E}_{\text{э}2},$$

где m (m_1 , m_2) – масса вещества, г;

I – сила тока, А;

τ – время, с;

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

¹⁷ Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов/под ред. А.И. Ермакова. – Изд. 30-е, исправленное – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – с. 285.

В электрохимических процессах частицами, несущими единичный заряд, являются электроны, 1 моль которых равен числу Авогадро N_A или $6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Каждый из них имеет единичный заряд ($q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), следовательно, 1 моль e^- несет количество электричества, определяемое числом Фарадея (F): $F = q_e \cdot N_A = 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500$ Кл/моль.

$\mathcal{E}_e$ – **МОЛЯРНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА**¹⁸, передающих n_e электронов от окислителя или восстановителя, поэтому она рассчитывается, как $\mathcal{E}_e = M / n_e$.

Согласно 1 закону Фарадея, масса вещества (m) пропорциональна количеству электричества (q): $m = (\mathcal{E}_e / F) \cdot q$, поэтому коэффициентом пропорциональности является величина $\mathcal{E}_e / F$ – называемая **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЭКВИВАЛЕНТОМ**. M – молярная масса вещества, г / моль. Поскольку реакция идет с участием электронов, то их эквивалентное число n_e – определяется по электронному балансу в окислительно-восстановительной реакции.

ПРИМЕР 1.

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

ПРИМЕР 2.

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: $4\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, откуда $\mathcal{E}_e = M / n_e = (39+55+64)/3 = 52,7$ 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 целью используется устройство, называемое **ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ЭЛЕМЕНТОМ** (рис. 7) и состоящее из сосуда, разделенного на две части полупроницаемой мембраной, либо имеются два сосуда, объединенных электролитическим ключом.

В каждое из пространств налит раствор электролита (M^1Cl_2 и M^{11}Cl_2) и опущены металлические пластины (электроды M^{o1} и M^{o11}), соединенные между

¹⁸ Понятие «молярная масса электрохимических эквивалентов вещества» иногда в литературе подменяется понятием «эквивалентная масса окислителя или восстановителя» Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: учеб. для хим. И химико-технол. спец. вузов. – М.: Высшая Школа., 1994. – с. 10.

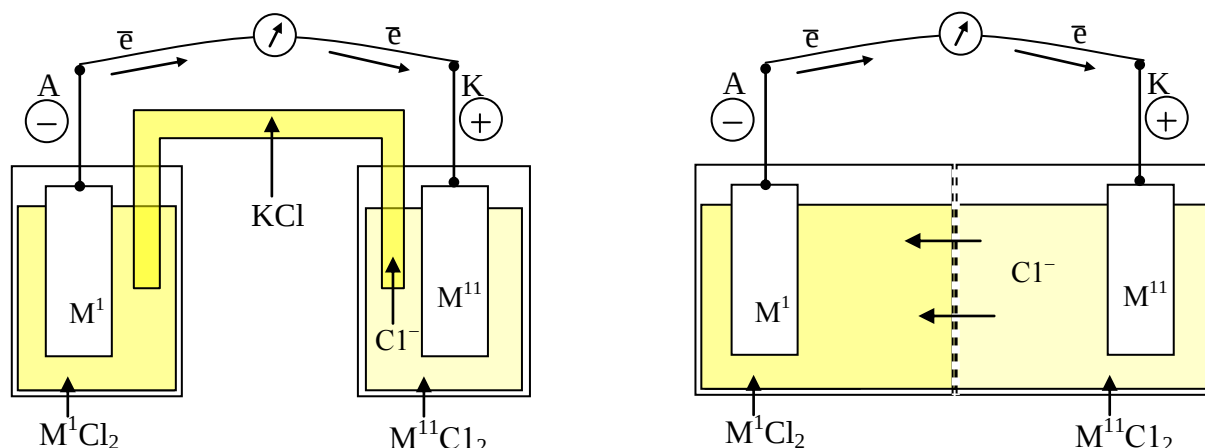


Рис. 7. Схема гальванического элемента

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 $A \ll - \gg M^{\circ 1} | M^1 Cl_2 || M^{11} Cl_2 | M^{\circ 11} \ll + \gg K$,
с мембраной $A \ll - \gg M^{\circ 1} | M^1 Cl_2 | \text{---} M^{11} Cl_2 | M^{\circ 11} \ll + \gg K$.

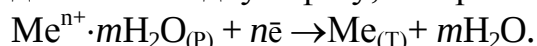
Один из электродов способен отдавать электроны во внешнюю цепь, а другой – принимать их из внешней цепи. Процессы принятия или отдачи электронов обусловлены микропроцессами, протекающими на границе раздела двух фаз (металл – электролит).

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 малорастворимых веществ рассмотрены ранее¹⁹. Поскольку растворение сопровождается изменением агрегатного состояния веществ (твердое вещество → 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:

$$Me_{(T)} + mH_2O \leftrightarrow Me^{n+}_{(P)} \cdot mH_2O_{(P)} + n\bar{e}.$$

Равновесие сопровождается отрывом положительно заряженных ионов (катионов) металла с помощью полярных молекул воды, находящихся на его поверхности и переходом их в жидкую фазу, и обратным процессом



В случае *прямого процесса* на поверхности металла возникает избыток электронов и накопление гидратированных катионов в прилегающем к поверх-

¹⁹ Луканина Т. Л., Овчинникова Т.Т. Общая химия в комплексной химической переработке древесины. Классификация неорганических соединений. Строение вещества. Растворы (для самостоятельной работы студентов I курса): учебное пособие / СПб ГТУРП. - СПб., 2013. - 150 с.

ности 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. 8). Он состоит из двух электродов – цинкового и медного, погруженных в растворы сульфатов цинка и меди, соответственно.

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

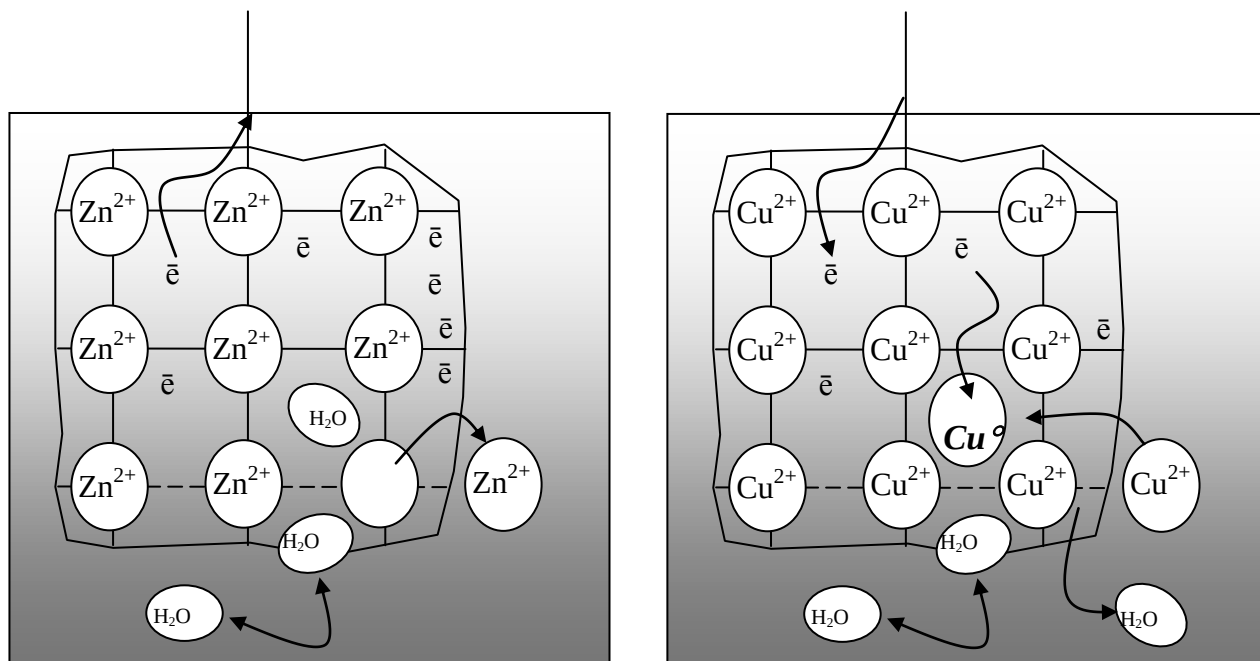


Рис.8. Микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе

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**²⁰.

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

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}},$$

где $\varphi_{\text{К}}$ – потенциал катода или потенциал окислителя, В;

$\varphi_{\text{А}}$ – потенциал анода или потенциал восстановителя, В.

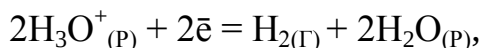
В качестве известной величины используется потенциал **СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА**²¹ (рис. 9), который условно принято считать равным нулю ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$).

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, кото-

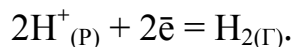
²⁰ Названия электродов соответствуют тому, стекают с них электроны или, наоборот, поступают к ним из внешней части системы. С медного электрода электроны стекают в раствор в процессе восстановления, поэтому данный электрод называется катодом («ката» означает «прочь, долой», как в слове «катапульта»). На цинковый электрод, наоборот, электроны в процессе окисления поступают как бы из раствора, поэтому он называется анодом («ана» означает «назад»).

²¹ Стандартный водородный электрод называют электродом сравнения.

рый, осаждаясь на платине, частично распадается на атомы. Атомарный водород играет роль металла, и на границе раздела платина – электролит устанавливается равновесие:



которое в упрощенном виде записывается как



Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ и активность частиц, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, со-

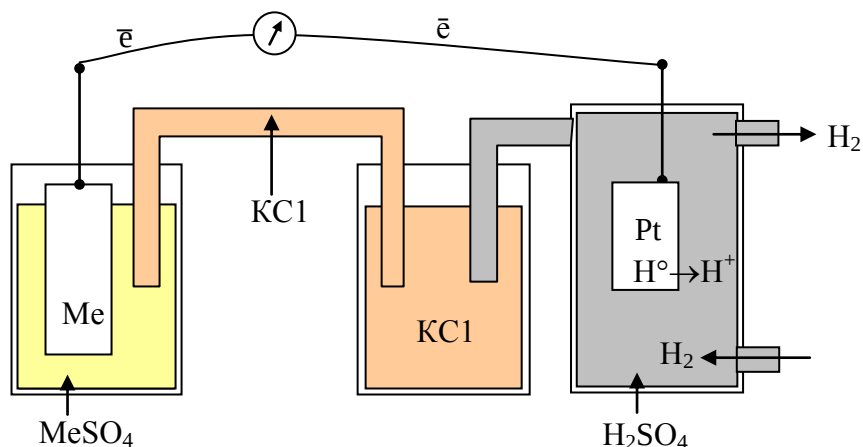
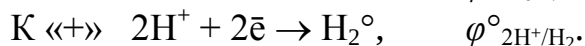
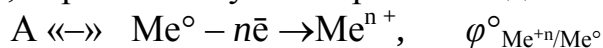


Рис.9. Стандартный водородный электрод

ставляет 1 моль/л), называются **СТАНДАРТНЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ**.

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



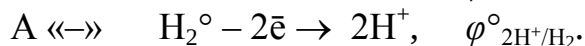
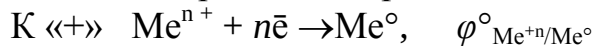
В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь отрицательный знак, так как

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

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 4), которые фактически представляют собой ряд активности, эмпирически установленный Н.Н. Бекетовым по взаимному вытеснению металлов.

Все активные металлы в стандартных условиях имеют отрицательные значения электродного потенциала, а все малоактивные – положительные значения. Стандартные электродные потенциалы являются потенциалами восстановления, и их знак характеризует процесс 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 $E = -\Delta G / (n_\text{э} F)$.

Учитывая, что уравнение изотермы химической реакции отражает зависимость энергии Гиббса от свойств среды, температуры химической реакции и константы равновесия²² (см. раздел 1.1.5), можно записать

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

откуда

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

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

$$E = E^\circ + (RT / (n_\text{э} F)) \cdot \ln(1/K).$$

Данное выражение называется **УРАВНЕНИЕМ НЕРНСТА**.

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

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

где $[\text{Cu}^{2+}] = a_{\text{Cu}^{2+}}$, $[\text{Zn}^{2+}] = a_{\text{Zn}^{2+}}$ – 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.

²² $\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$, [кДж/моль], где ΔG_T – изменение энергии Гиббса при заданных условиях протекания химических реакций, ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса, K – константа равновесия химической реакции.

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

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

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

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

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

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

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

получим $0,0592/n_e \cdot \lg [...]$.

В этом случае уравнение Нернста принимает вид:

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

или для расчета потенциалов

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

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

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 разделу 3.1 - 3.4

Определить молярные массы электрохимических эквивалентов соединений в следующих процессах:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$. | 10. $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. |
| 2. $\text{P} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{PH}_3$. | 11. $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$. |
| 3. $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. | 12. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$. |
| 4. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$. | 13. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$. |
| 5. $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3$. | 14. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2$. |
| 6. $\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$. | 15. $\text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_2$. |
| 7. $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$. | 16. $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$. |
| 8. $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$. | 17. $\text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$. |
| 9. $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl}$. | 18. $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HNO}_3$. |

19. $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.
 20. $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2$.
 21. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$.
 22. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S}^{2-}$.
 23. $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$.
 24. $\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO}_3$.
 25. $\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$.
 26. $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_4^-$.
 27. $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$.
 28. $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}$.
 29. $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3$.
 30. $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$.
 31. $\text{HIO} \rightarrow \text{I}_2$.
 32. $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$.
 33. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$.
 34. $\text{HIO}_4 \rightarrow \text{I}_2$.
 35. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_4^{2-}$.
 36. $\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_4^- + \text{I}^-$.
 37. $\text{H}_2\text{TeO}_4 \rightarrow \text{Te}$.
 38. $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.
 39. $\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$.
 40. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Ni} + \text{NO}_2$.
 41. $\text{Sn} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3$.
 42. $\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$.
43. Вычислить молярную массу электрохимических эквивалентов ($\mathcal{E}_e$) 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 $\mathcal{E}_e$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 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 .
 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 $\mathcal{E}_e$ сульфата железа (II) при окислении его перманганатом калия в кислой среде.
 52. Вычислить C_n , экв/л ионов в реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.
 53. Вычислить $\mathcal{E}_e$ 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 $\mathcal{E}_e$ 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 $\mathcal{E}_e$ 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 $\mathcal{E}_e$ 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 E° 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 E° 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 E° 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 E° 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 E° 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 . На титрование избытка сульфата железа (II) пошло 28 мл 0,05 н. раствора KMnO_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 . На последующее титрование избытка FeSO_4 пошло 42,0 мл 0,05 н. раствора KMnO_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 . На титрование избытка FeSO_4 пошло 14,0 мл 0,05 н. раствора KMnO_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

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

- 1) **ОБЫЧНЫЕ**, образующиеся за счет разности стандартных потенциалов, то есть в случае использования различных металлических пластин, находящихся в равных условиях (при одинаковых концентрациях ионов в растворе и одинаковой температуре катодного и анодного пространства).

$$E = E^\circ \neq 0; T = \text{const и } [\text{окисл}] = [\text{восст}].$$

- 2) **КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ**, образующиеся за счет разных концентраций ионов в растворе, даже при равной температуре.

$$E^\circ = 0, T = \text{const, но } [\text{окисл}] \neq [\text{восст}],$$

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

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

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

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

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

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

Любая окислительно-восстановительная реакция, протекающая в гальваническом элементе, может служить источником электрического тока.

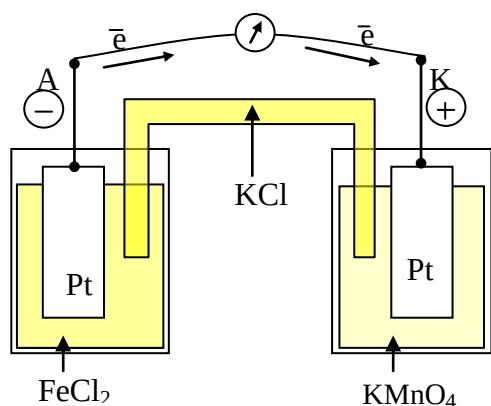
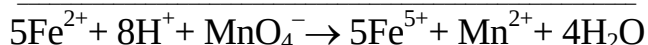
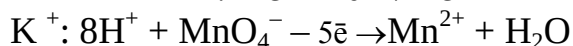
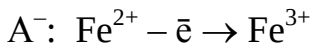


Рис. 10. Гальванический элемент на инертных электродах

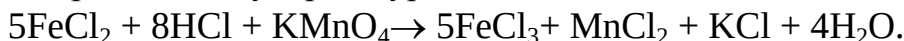
Рассмотрим пример гальванической пары элементов, состоящей из двух инертных одинаковых электродов, каждый из которых опущен в раствор электролита, содержащий окислитель или восстановитель (рис. 10). Такие электроды называют **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ ИЛИ РЕДОКСИ-ЭЛЕКТРОДАМИ**.

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:

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

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

Выражение $(0,0592 / 5) \cdot \lg (a_{H^+}^8 \cdot a_{MnO_4^-} / a_{Mn^{2+}})$ при условиях, когда зна-

чения $a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = 1$ моль/л, $a_{\text{H}^+} \neq 1$ моль/л, можно преобразовать к виду

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

$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$
 -8pH 1 1

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 направлении²³, 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).

ПРИМЕР 3.

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

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

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

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

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

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

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

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

на катоде: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$.

Схема гальванического элемента – $\text{A} \ll - \text{Mo}^{3+} | \text{Mo} || \text{Ni} | \text{Ni}^{2+} \gg \text{K}$.

ПРИМЕР 4.

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, $\text{Cu}^{\circ} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

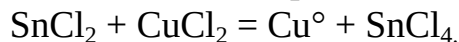
²³ До тех пор пока E не станет равным 0 из-за того, что по мере расходования окислителя и накопления его восстановленной формы, потенциал восстанавливаемой сопряженной пары будет уменьшаться, а потенциал окисляемой сопряженной пары будет увеличиваться. При равновесии потенциалы обеих сопряженных пар становятся одинаковыми, а ЭДС – равной нулю.

- 2) Выписываем из таблиц электродных потенциалов (см. **Приложения 3 и 4**) значения стандартных φ° для полуреакций окислителя и восстановителя в сторону восстановления:

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

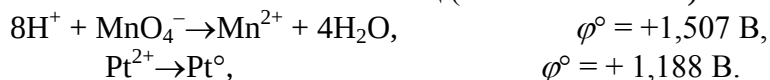


ПРИМЕР 5.

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 3**):



- 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 6.

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

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

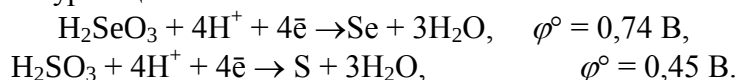
По условию задачи $E(\text{pH})$ должно быть > 0 , откуда $0,1 \text{ pH} < 0,319$, а следовательно, pH должно быть $< 3,19$.

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 7.

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

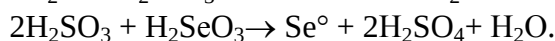
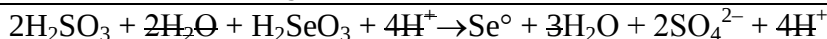
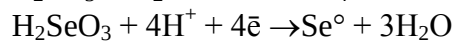
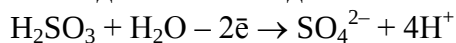
- 1) По справочным данным находим, что сернистая и селенистая кислоты характеризуются одинаковыми полуреакциями восстановления:



- 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 $\varphi^\circ = +0,17$ 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

Расчеты окислительно-восстановительных потенциалов.

Схемы гальванических элементов

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

- | | |
|--|--|
| 1. а) $\text{Sc}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sc}$ $\text{Be}^{2+}(10^{-2}) / \text{Be}$ | б) $\text{Al}^{3+}(10^{-2}) / \text{Al}$ $\text{Ti}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ti}$ |
| 2. а) $\text{Be}^{2+}(10^{-4}) / \text{Be}$ $\text{Ac}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ac}$ | б) $\text{La}^{3+}(10^{-1}) / \text{La}$ $\text{Mg}^{2+}(10^{-7}) / \text{Mg}$ |
| 3. а) $\text{Sc}^{3+}(10^{-2}) / \text{Sc}$ $\text{Ti}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ti}$ | б) $\text{Al}^{3+}(10^{-6}) / \text{Al}$ $\text{Hf}^{4+}(10^{-2}) / \text{Hf}$ |
| 4. а) $\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}$ $\text{Ti}^{2+}(10^{-6}) / \text{Ti}$ | б) $\text{Al}^{3+}(10^{-4}) / \text{Al}$ $\text{Mn}^{2+}(10^{-3}) / \text{Mn}$ |
| 5. а) $\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}$ $\text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti}$ | б) $\text{Al}^{3+}(10^{-3}) / \text{Al}$ $\text{Mg}^{2+}(10^{-2}) / \text{Mg}$ |
| 6. а) $\text{Mn}^{2+}(10^{-4}) / \text{Mn}$ $\text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti}$ | б) $\text{Be}^{2+}(10^{-4}) / \text{Be}$ $\text{Nb}^{3+}(10^{-3}) / \text{Nb}$ |
| 7. а) $\text{Nb}^{3+}(10^{-8}) / \text{Nb}$ $\text{V}^{2+}(10^{-1}) / \text{V}$ | б) $\text{Co}^{2+}(10^{-2}) / \text{Co}$ $\text{Ga}^{3+}(10^{-4}) / \text{Ga}$ |
| 8. а) $\text{Nb}^{3+}(10^{-1}) / \text{Nb}$ $\text{Cr}^{2+}(10^{-8}) / \text{Cr}$ | б) $\text{Co}^{2+}(10^{-3}) / \text{Co}$ $\text{In}^{3+}(10^{-5}) / \text{In}$ |
| 9. а) $\text{V}^{3+}(10^{-6}) / \text{V}$ $\text{Cr}^{2+}(10^{-1}) / \text{Cr}$ | б) $\text{Nb}^{3+}(10^{-2}) / \text{Nb}$ $\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}$ |
| 10. а) $\text{V}^{3+}(10^{-2}) / \text{V}$ $\text{Zn}^{2+}(10^{-6}) / \text{Zn}$ | б) $\text{Cd}^{2+}(10^{-2}) / \text{Cd}$ $\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}$ |
| 11. а) $\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}$ $\text{Zn}^{2+}(10^{-1}) / \text{Zn}$ | б) $\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}$ $\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$ |
| 12. а) $\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$ $\text{Ga}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ga}$ | б) $\text{V}^{3+}(10^{-1}) / \text{V}$ $\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}$ |
| 13. а) $\text{Fe}^{2+}(10^{-3}) / \text{Fe}$ $\text{Ga}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ga}$ | б) $\text{Zr}^{3+}(10^{-2}) / \text{Zr}$ $\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}$ |
| 14. а) $\text{Cd}^{2+}(10^{-5}) / \text{Cd}$ $\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}$ | б) $\text{Ga}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ga}$ $\text{Zr}^{3+}(10^{-3}) / \text{Zr}$ |
| 15. а) $\text{Al}^{3+}(10^{-3}) / \text{Al}$ $\text{Tl}^{2+}(10^{-6}) / \text{Tl}$ | б) $\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}$ $\text{Sc}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sc}$ |
| 16. а) $\text{Al}^{3+}(10^{-2}) / \text{Al}$ $\text{Zn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Zn}$ | б) $\text{In}^{3+}(10^{-6}) / \text{In}$ $\text{Cd}^{2+}(10^{-1}) / \text{Cd}$ |
| 17. а) $\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$ $\text{In}^{3+}(10^{-3}) / \text{In}$ | б) $\text{Be}^{2+}(10^{-2}) / \text{Be}$ $\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}$ |
| 18. а) $\text{Tl}^{+}(10^{-5}) / \text{Tl}$ $\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$ | б) $\text{Zr}^{3+}(10^{-3}) / \text{Zr}$ $\text{Cd}^{2+}(10^{-4}) / \text{Cd}$ |
| 19. а) $\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}$ $\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$ | б) $\text{Tl}^{+}(10^{-6}) / \text{Tl}$ $\text{Ga}^{2+}(10^{-3}) / \text{Ga}$ |
| 20. а) $\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}$ $\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$ | б) $\text{Ti}^{3+}(10^{-3}) / \text{Ti}$ $\text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn}$ |
| 21. а) $\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$ $\text{Cd}^{2+}(10^{-3}) / \text{Cd}$ | б) $\text{Sb}^{3+}(10^{-5}) / \text{Sb}$ $\text{Sn}^{4+}(10^{-2}) / \text{Sn}$ |
| 22. а) $\text{Mn}^{3+}(10^{-7}) / \text{Mn}$ $\text{Tl}^{+}(10^{-1}) / \text{Tl}$ | 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) $\text{Sn}^{4+}(10^{-5}) / \text{Sn}$ $\text{Ni}^{2+}(10^{-3}) / \text{Ni}$
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.
44. Сравнить окислительные свойства ряда кислородных соединений марганца, используя значения стандартного электрохимического потенциала φ° : а) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \dots$ б) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$ в) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$ г) $\text{MnO}_4^- + \dots \rightarrow \text{MnO}_2^{2-} + \dots$
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) $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ и б) $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ и указать в них функции каждого полуэлемента. Составить анодные и катодные полуреакции.
48. Составить схемы гальванических элементов: а) Pt , H_2 / H^+ $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ и б) Pt , H_2 / H^+ Ag^+ / Ag и указать в них функции каждого полуэлемента. Составить анодные и катодные полуреакции.
49. Укажите в каждой паре полуэлементов: а) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} / \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^-$ и $\text{S} + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{S}$ б) $\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{S} + \text{H}^+ / \text{H}_2\text{S}$ более сильный окислитель.
50. Доказать, какая из приведенных ОВР будет протекать самопроизвольно при стандартных условиях (ст.у.): а) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$; б) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_3$.
51. Доказать, можно ли в качестве окислителя использовать KMnO_4 при н.у. в следующих процессах: а) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$; б) $\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+$.
52. Показать, как влияет характер среды (рН) на окислительно-восстановительную способность кислорода. Построить график зависимости $\varphi^\circ = f(\text{pH})$ для полуреакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$, при

следующих значениях pH: 1, 4, 7, 10, 14.

53. Показать, при каком значении pH (17 или 14) сильнее выражены окислительные свойства кислорода, если $\varphi^\circ = 0,401$ В для полуреакции $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.
54. Показать, можно ли при ст.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 $a(Al^{+3}) = 1 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4}$ моль/л.
56. Выбрать восстановитель и среду для превращения ионов: а) Sn^{4+} в Sn^{2+} ; б) $Cr_2O_7^{2-}$ в Cr^{3+} .
57. Показать, можно ли перманганатом калия окислить Br^- -ионы, если концентрация ионов в растворе составляет $[H^+] = [MnO_4^-] = [Mn^{+2}] = 1$ (моль/л).
58. Составить таблицу величин электродных потенциалов цинка в растворах с $[Zn^{2+}] = 1 \cdot 0,1 \cdot 0,001 \cdot 0,0001$ и $0,00001$ моль/л.
59. Как влияет характер среды (pH) 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^- .
61. Сравнить окислительные свойства соединений железа: $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$.
62. Показать, можно ли в качестве окислителя для превращения $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ использовать O_2 в щелочной среде при ст.у.
63. Показать, какая из приведенных реакций будет протекать самопроизвольно при ст.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 ст.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 и ионы: 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 ст.у.
68. Показать, можно ли использовать перманганат калия в качестве окислителя для осуществления при следующих процессах ст.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 ст.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 ст.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 ст.у.
72. В кислый раствор, содержащий смесь солей NaI , KCl , NaBr и KF , добавлено достаточное количество KMnO_4 . Какой галогенид ион будет окисляться до свободного состояния, а какой нет.
73. Показать, можно ли использовать дихромат калия в качестве окислителя для осуществления следующих процессов: $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+}$; $[\text{Hal}]_n^- \rightarrow [\text{Hal}]_2^0$ при ст.у. Привести примеры.
74. В кислый раствор, содержащий смесь солей KI , KCl , KBr и KF , добавлено достаточное количество KNO_3 . Какой галогенид будет окисляться до свободного галогена, а какой нет.
75. Показать, можно ли использовать S^{2-} и Cl^- в качестве восстановителей для осуществления следующего процесса при ст.у.: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
76. Показать, можно ли использовать азотную кислоту и бихромат калия в качестве окислителей для осуществления следующих процессов: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{3+}$ при ст.у.
77. На примере полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от рН среды (рН = 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 ст.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 рН среды (рН = 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 рН среды (рН = 10, 11, 12 концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
81. Как влияет снижение кислотности раствора (рН = 7, 5, 3, 1) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 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) $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 +$

83. $\text{HCl} \rightarrow \text{S}^\circ + \text{H}_2\text{O} + \dots$; б) $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \dots$
84. 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 $\text{pH} = 3$ и концентрации ионов соответственно 0,001; 0,01; 1; 1,2 моль/л.
85. Как влияет снижение pH раствора ($\text{pH} = 7, 5, 3, 1$) 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.
86. Показать, можно ли для осуществления процессов: а) $\text{Cu} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$; б) $\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{FeSO}_4$ при н.у. использовать Cu° и Cl^- в качестве восстановителей.
87. Определить значения электродных потенциалов системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$, при $\text{pH} = 2, 4, 10, 11$ и концентрациях 1 М. Построить график зависимости $\varphi^\circ = f(\text{pH})$.
88. Как объяснить, что окислительная способность MnO_4^- в растворе с $\text{pH} = 6$ выше, чем при $\text{pH} = 3$?
89. Определить значения электродных потенциалов Pb в растворах при $a_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-2} \ 2 \cdot 10^{-3} \ 5 \cdot 10^{-4} \ 8 \cdot 10^{-5}$ (М). Построить график $\varphi^\circ = f(a_{\text{Pb}^{2+}})$.
90. Определить окислительно-восстановительную функцию пероксида водорода в следующих процессах при ст.у.: а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
91. Определить вероятность протекания следующего процесса: $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
92. Какой продукт наиболее вероятен при окислении хлором иона Mn^{2+} в кислой среде при 1 М концентрации ионов в растворе?
93. На примере полуреакции $\text{Br}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды ($\text{pH} = 5, 3, 1$, концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
94. На примере полуреакции $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH среды ($\text{pH} = 7, 10, 11$ концентрация ионов в растворе составляет 1 моль/л).
95. Показать, как влияет на величину φ системы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ снижение кислотности раствора ($\text{pH} = 6, 5, 4, 3$), при 1 М концентрации ионов в растворе.
96. Показать, можно ли использовать O_2 и Br_2 в качестве окислителей для осуществления следующих процессов при ст.у.: а) $\text{CuS} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \dots$; б) $\text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \dots$
97. Как влияет снижение pH раствора ($\text{pH} = 6, 4, 2, 1$) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы: $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, при 1 М концентрации ионов в растворе?

98. Показать, можно ли для осуществления процессов: а) $\text{Sn} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$; б) $2\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{FeSO}_4$ при ст.у. использовать Sn° и Cl^- в качестве восстановителей.
99. Определить окислительно-восстановительную функцию пероксида водорода в следующих процессах при ст.у.: а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HIO} + 4\text{H}_2\text{O}$.
100. Определить вероятность протекания следующего процесса: $\text{CdS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
101. Какой продукт наиболее вероятен при окислении иона Mn^{2+} в нейтральной среде, если условия стандартные? Доказать.
102. 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 $\text{Se}^\circ + \text{H}^+/\text{H}_2\text{Se}$.
103. 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 $\text{Se}^\circ + \text{H}^+/\text{H}_2\text{Se}$.

Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций и константы равновесия

104. Вычислить константу равновесия и оценить, будет ли обратимым данный процесс: $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, если его E составляет 1,18 В.
105. Вычислить значения $K_{\text{РАВН.}}$ следующих реакций: а) $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pb}$; б) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ при ст.у.
106. Вычислить значение $K_{\text{РАВН.}}$ 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 стандартных условиях.
107. 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.
108. Вычислить значение константы равновесия и изобарно-изотермический потенциал реакции, происходящей в гальваническом элементе $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ при стандартных условиях.
109. Определить вероятность протекания следующего процесса: $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
110. 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.
111. Вычислить значение $K_{\text{РАВН.}}$ и оценить, будет ли обратимым данный процесс $\text{Cr}^{2+} + \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$, если его $E = 1,17$ В.
112. 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 $\text{pH} = 1$.
113. Вычислить значение константы равновесия следующей реакции: $2\text{HNO}_3 + \text{S} \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_3$ при стандартных условиях.
114. Вычислить значение $K_{\text{РАВН.}}$ следующей реакции: $2\text{KJ} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{J}_2$ при стандартных условиях, если $[\text{KJ}] = [\text{Cl}_2] = 1$ моль/л.

115. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ реакции и значение ΔG° реакции $5\text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
116. 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.
117. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ 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 ст.у.
118. 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.
119. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ реакции: $2\text{Co}^{3+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$ при ст. у.
120. 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).
121. 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.
122. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ следующей реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$ при ст.у. и определить ΔG .
123. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ реакции $\text{MnSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ при ст.у. и определить ΔG .
124. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ 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 ст.у.
125. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ 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 ст.у.
126. Определить обратимость следующих ОВ реакций, используя значения стандартных электродных потенциалов: а) $\text{Fe} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} + \text{FeSO}_4$; б) $\text{Zn} + \text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnSO}_4$.
127. Вычислить $K_{\text{равн.}}$ следующей реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ при ст.у.
128. 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.
129. 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?
130. Определить направление процесса в гальваническом элементе: $6\text{Br}^- + \text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + \text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, если концентрации ионов составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$, $[\text{JO}_3^-] = 0,001$, $[\text{Br}_2] = 1$, $[\text{J}^-] = 0,1$ (М), а $\text{pH} = 1$.
131. 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.
132. 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.
133. Определить направление процесса: $2\text{Cd}^{4+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$, если $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-2}$, $[\text{Pb}^{4+}] = 10^{-2}$ моль/л.

134. Определить направление 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 составляют: $[\text{Br}^-] = 0,1$, $[\text{JO}_3^-] = 0,001$, $[\text{Br}_2] = 1$, $[\text{J}^-] = 0,1(\text{M})$, а $\text{pH} = 1$.
135. Определить направление процесса при ст.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) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2^0$.
136. Определить направление протекания ОВ процесса при ст.у.: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+}$ и б) $\text{Au}^0 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Au}^{3+} + \text{NO}_2$.
137. Определить направление процесса при ст.у.: $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$.
138. Определить направление процесса при ст. у.: а) $\text{Cu}^0 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}^0$; б) $2\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{FeSO}_4$.
139. Определить значения электродных потенциалов Pb в растворах при $a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001$ моль/л.
140. Вычислить К 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.
141. Вычислить Е гальванического элемента $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$, если $[\text{Sn}^{2+}] = 0,02$, $[\text{Ag}^+] = 0,001$ М. Составить анодные и катодные реакции.
142. Определить величину Е гальванического элемента, составленного на инертных электродах: $\text{H}_2\text{S}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{S}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если величина $\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ ж}) = -538,41$ кДж/моль.
143. Вычислить значение Е и ΔG реакции, происходящей в гальваническом элементе: $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, при ст. у.
144. Вычислить Е гальванического элемента: $\text{Ni}/\text{NiSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}$, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01\%$ и $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1\%$ ($\rho = 1$ г/см³).
145. 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. На электроды подается из внешней цепи постоянный электрический ток. При этом **положительный полюс источника постоянного тока подсоединен к аноду, а отрицательный – к катоду**. Знаки электродов противоположны знакам электродов в гальваническом элементе, поскольку их функции сохраняются (анод – окислитель, а катод – ис

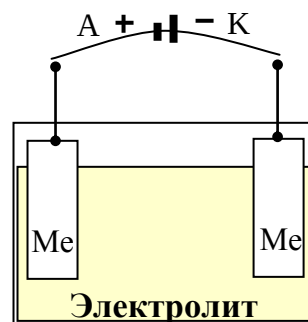


Рис. 11. Электролизер

точник электронов из внешней цепи, восстановитель).

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

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

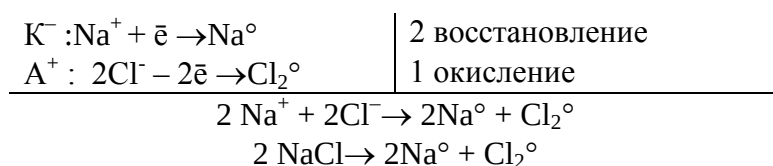
Различают электролиз растворов и расплавов соединений.

3.7.1. Электролиз расплавов

При электролизе расплавов в электролитической ванне (рис. 11) 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.

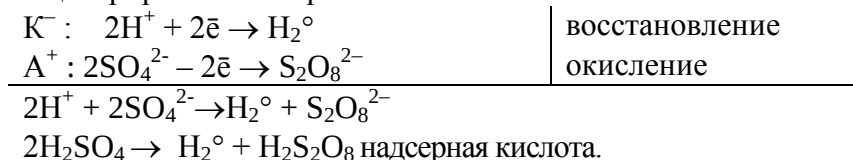
ПРИМЕР 8.

Электролиз расплава соли NaCl характеризуется следующими процессами:



ПРИМЕР 9.

Электролиз концентрированной серной кислоты:



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 pH среды, концентрации ионов или температуры. В результате может измениться площадь поверхности самого металлического электрода, и, как следствие, величина его потенциала. В реальных процессах порядок разряда частиц на инертном электроде зависит не только от окислительно-восстановительного потенциала системы, но и от перенапряжения.

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 В, а практически это происходит только при напряжении более + 1,5 В.

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

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ:

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

- восстановление молекул воды в нейтральных и щелочных растворах:

$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{OH}^-$ или H^+ в кислых растворах: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$. Все окислители (ионы металлов), которые восстанавливаются на катоде, по величине их стандартных электродных потенциалов делятся на три группы:

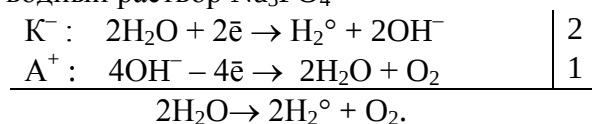
- 1) катионы металлов от Li^+ до Al^{3+} включительно, стандартный электродный потенциал которых $\leq -1,67$ В. Восстановление этих катионов при электролизе не происходит. На катоде возможно только восстановление молекул воды, либо ионов водорода до H_2° .
- 2) катионы металлов, чей стандартный электродный потенциал лежит в пределах от $-1,67$ В до 0 В (металл в ряду напряжений стоит между алюминием и водородом). На катоде параллельно происходит восстановление Me° и H_2° .
- 3) катионы металлов, чей стандартный электродный потенциал > 0 В. Восстанавливаются сами Me° . 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.

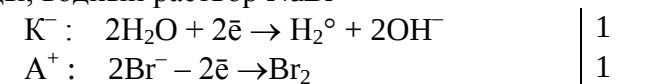
ПРИМЕР 10.

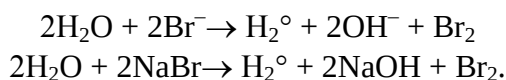
Инертные электроды, водный раствор Na_3PO_4



ПРИМЕР 11.

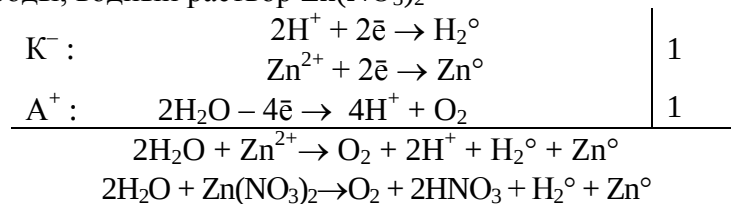
Инертные электроды, водный раствор NaBr





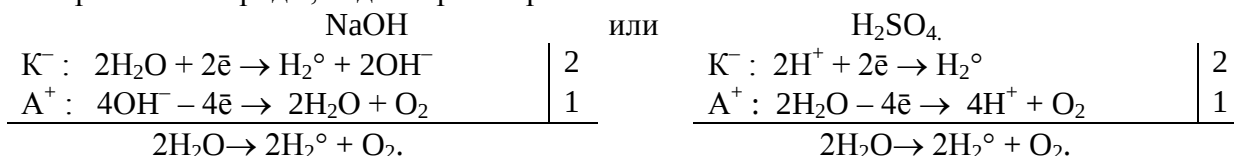
ПРИМЕР 12.

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



ПРИМЕР 13.

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 , KJ ?
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 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 С 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 $\text{C}_{\text{ГРАФ}}$ 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 $\text{Fe} +$

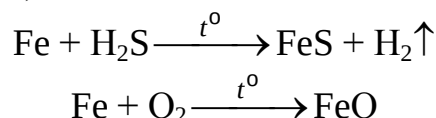
$S \rightarrow FeS$.

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.

83

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, на-

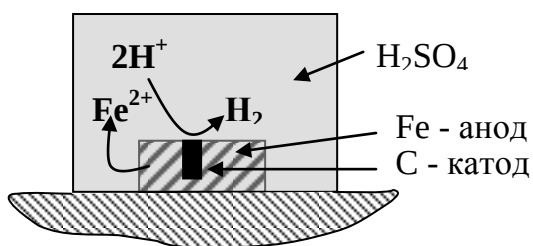


Рис.12. Электрохимический процесс коррозии железа в среде электролита

пример, железо в виде различных марок сталей, всегда может содержать углерод, марганец, никель, медь или другие включения.

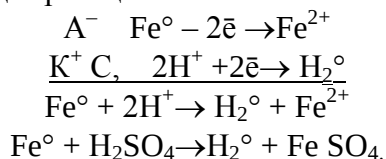
ПРИМЕР 3.

Коррозия железа в кислой среде (рис.12). 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 6. 2) 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 $\varphi^{\circ} 2H^+/H_2 = 0$.

84

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

В результате происходят реакции:



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

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. 13).

В каплю воды со стороны атмосферы проникают молекулы кислорода, которые растворяются в ней: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

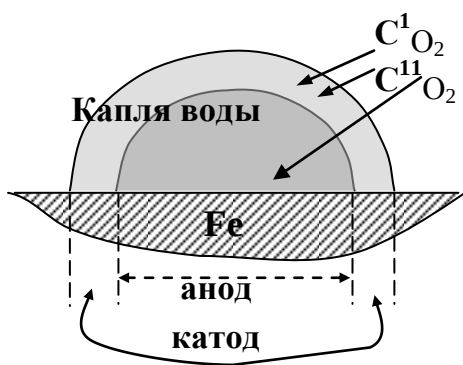
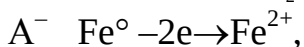


Рис. 13. Атмосферная коррозия железа

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 (так называемый концентрационный гальванический элемент). По разные стороны границ

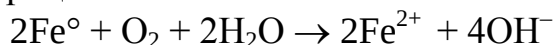
раздела железо выступает *анодом* – *внутри* и *катодом* – *снаружи*.

При этом происходят следующие электродные процессы: само железо окисляется на аноде, поскольку его потенциал оказывается меньше потенциала кислородного полуэлемента $\varphi^\circ_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} > \varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^\circ}$:

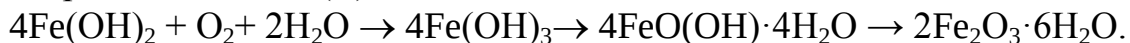


а на катоде происходит восстановление кислорода из воды по той же причине (см. Раздел 6.7. Общие правила окислительно-восстановительных процессов на электродах) $\text{К}^+ \text{Fe}^\circ, \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Суммарный процесс:



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



На поверхности металла, находящегося длительное время под открытым воздухом, появляются точечные образования в виде желто-бурых пятен. Всю смесь продуктов окисления железа выражают общей формулой $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и называют **РЖАВЧИНОЙ**.

4.2. Некоторые методы защиты металлов от коррозии

Все методы защиты можно подразделить на

электрохимические

и

неэлектрохимические



- гальваностегия (нанесение защитных покрытий)
- анодное оксидирование
- протекторная защита



- легирование металлов (повышение коррозионной стойкости)
- нанесение неметаллических покрытий (лакирование, эмалирование, крашение)
- 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.14.). *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.

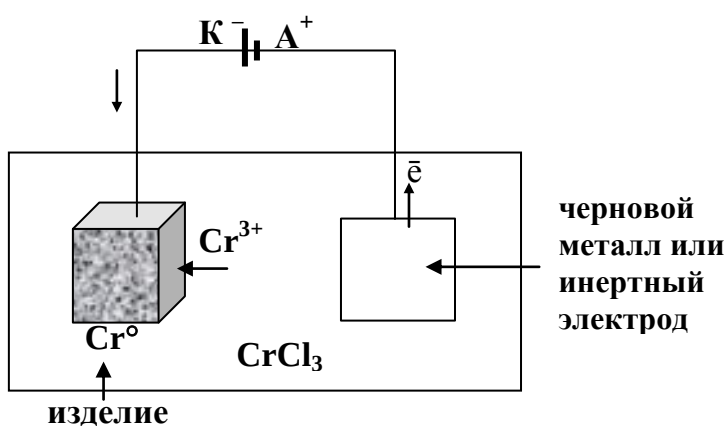
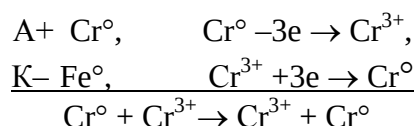


Рис.14. Процессы передачи ионов при гальваностегии

иона $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{0}} = +1,35 \text{ В}$ (в случае CrCl_3). Соли конструкционных металлов при гидролизе дают чаще кислотную реакцию.

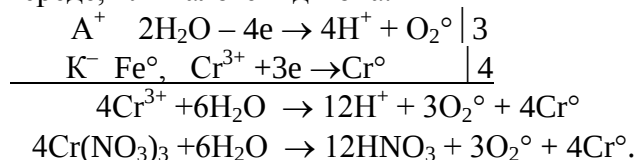
ПРИМЕР 4.

Хромирование стального изделия (рис. 14). Если в качестве анода выбирается черновой металл (Cr), на аноде происходит его окисление, так как стандартный потенциал активного металла всегда меньше, чем потенциал кислородного полуреакции в кислой среде $\varphi_{\text{O}_2} + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O} = +1,23 \text{ В}$ (если в растворе соль кислородсодержащей кислоты — $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) или галогенид-



ПРИМЕР 5.

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 – Ni, Cr, Al, Zn.

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

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

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

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

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

Суть протекторной защиты заключается в следующем: к изделию подсоединяется более активный металл – протектор и искусственно соз

дается гальваническая пара с помощью постоянного источника тока.

Отрицательный полюс (К) подсоединяют к самой конструкции, положительный полюс (А) – к металлу протектора. При этих условиях на металле конструкции будет восстанавливаться водород из воды, а протектор постепенно разрушается.

АНОДНОЕ 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).

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

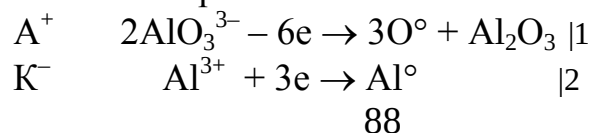
Под электрохимической обработкой металлов подразумевают изменение формы изделия, поверхности, создание слепков, электрохимическую выплавку.

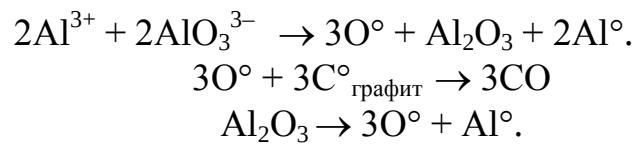
Некоторые из них: *гальванопластика, размерная обработка, выплавка алюминия.*

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВЫПЛАВКА АЛЮМИНИЯ. Выплавка алюминия из оксида алюминия (Al_2O_3 глинозем) – энергоемкий процесс. Он требует создания высоких температур $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. С целью снижения энергозатрат электролиз оксида алюминия производят в расплаве криолита – гексафтороалюмината натрия ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). При этом оксид алюминия диссоциирует по схеме $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{AlO}_3^{3-}$.

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.15) применяется при обработке изделий из металлов высокой твердости и кислотоупорных сталей, не поддающихся обычному шлифованию и фрезерованию, а также для

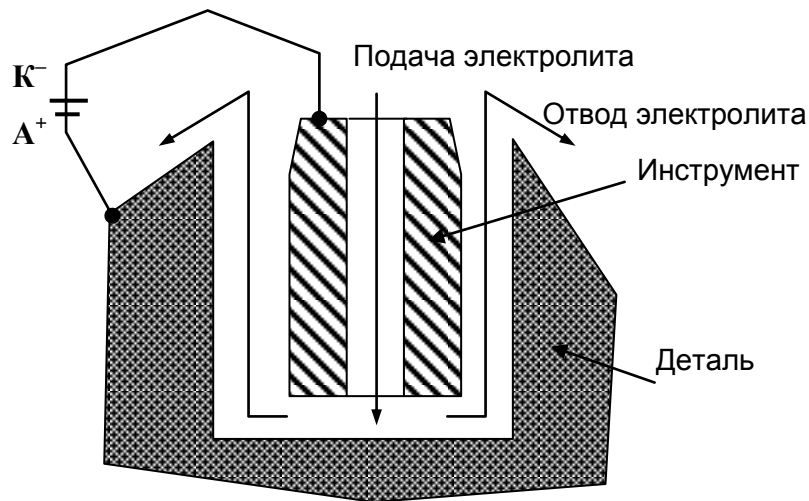


Рис.15. Схема размерной обработки металла

изготовления отверстий сложной конфигурации. Такой тип обработки называется анодной, так как металл изделия служит анодом, а инструмент – катодом.

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

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 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 %.

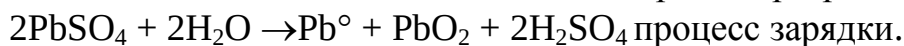
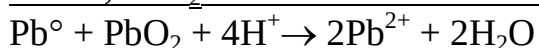
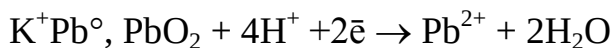
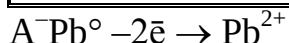
К химическим источникам тока относят:
первичные – гальванические элементы одноразового действия;
вторичные – аккумуляторы – элементы многоразового действия.

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

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

КИСЛОТНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ – типичным кислотным аккумулятором является свинцовый аккумулятор. Представляет собой систему, состоя-

щую 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.

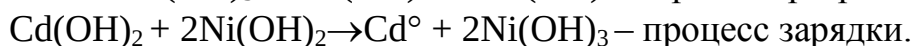
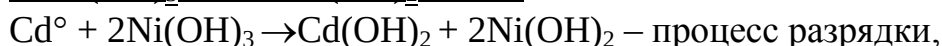
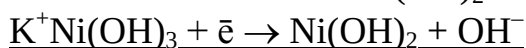
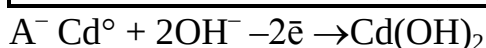
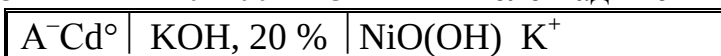


Характеристики процесса:

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

Используют в автомобилях, самолетах, в производстве.

ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ – никеле-кадмиевый и железо-никелевый.



Характеристики процесса:

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

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

Задания к разделу 4

1. Как происходит коррозия *луженого*²⁴ и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронное уравнение анодного и катодного процессов.
2. Если к медной пластине, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, 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.

²⁴ *Лужение* – процесс покрытия металлов оловом.

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.
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 °C?
20. Написать уравнение анодного и катодного процессов системы Sn-Fe, погруженной в H₂SO₄.
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 °C?
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_2SO_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 кerosина, 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.

Библиографический список

1. Коровин Н.В. Общая химия: учебник. – 12-е изд., испр. - М.: Высшая школа, 2010.- 557 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник для бакалавров / под ред. В.А.Попкова, А.В.Бабкова; -18-е изд., перераб. и доп. - М.: Юрайт, 2012.- 898 с.
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие. Изд. стер. – М.;КНОРУС, 2012. – 240 с.
4. Луканина Т.Л. , Овчинникова. Т.Т. Химический минимум. Классы неорганических соединений. Строение вещества. Растворы : учебное пособие / СПбГТУРП, - СПб. , 2010. – 125 с.
- 5.Луканина Т.Л., Овчинникова. Т.Т. Общая химия в комплексной химической переработке древесины. Классификация неорганических соединений. Строение вещества. Растворы: учебное пособие / СПбГТУРП,- СПб. , 2013. – 150 с.

Алфавитный указатель со страницами

АКТИВИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС 29
АКТИВИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ 29
АНОД 61
АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ 87
АНОДНОЕ ПОКРЫТИЕ 86
АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ 80
АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ 84
ВАЛЕНТНОСТЬ 48
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ 6
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ 46
ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД 61
ВОССТАНОВЛЕНИЕ 48
ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ 83

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ 58, 68, 80, 84
- ОБЫЧНЫЙ 67
- НА ИНЕРТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ 68
ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА 87
ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ 86
ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ 57, 60
ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА – БОЛЬЦМАНА 30
ИНГИБИТОРЫ 32
ИНЕРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ 85, 86
КАТАЛИЗАТОРЫ 32
КАТОД 61
КАТОДНОЕ ПОКРЫТИЕ 86
КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ 79
КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ 79
КИСЛОТНЫЙ АККУМУЛЯТОР 89
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА 20, 42, 43
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ 67
КОРРОЗИЯ 83
КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 16
КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ 10
МОЛЯРНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА 58, 78
ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ 19
ОКИСЛЕНИЕ 48
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ
- ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ 49
- ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ 49
- МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ 49
ОСНОВНОЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ 28
ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 25, 32
ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ 5
ПАРО-КИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ 11
ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ 29
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 25, 32
ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА 30
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ 43
ПРОСТЫЕ ОДНОСТАДИЙНЫЕ РЕАКЦИИ 25, 32
ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ 106
РАБОТА 6
РАВНОВЕСИЕ 28
РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ 28
РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ 42
РАВНОВЕСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ 19
РАВНОВЕСНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ 81

РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛА 108
РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ 46
РЕДОКСИ-ЭЛЕКТРОДЫ 85
РЖАВЧИНА 105
СИСТЕМА 5
СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ 32
СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 9
СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА 8
СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД 81
СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ 82
СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ 45
ТЕМПЕРАТУРОЙ РАВНОВЕРОЯТНОСТИ 20
ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ 85
ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ 7
ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ 9, 10
ТЕПЛОТА 6
ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ 11
ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ 11
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ 7
ТЕРМОХИМИЯ 4
ТИПИЧНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬ 46
ТИПИЧНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ 46
УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ 20
УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА 83
УРАВНЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ 7
УЧЕНИЕ О РАВНОВЕСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ 33
ФАЗА 5
ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА 5
ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ 5
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА 25
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ 102
- В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ 103
- ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ 103
ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ 4, 19
- ОБРАТИМЫЕ 33, 41
- ОДНОСТОРОННЯЯ 25
- ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ 32
- ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ 32
- ПРОСТАЯ, ОДНОСТАДИЙНАЯ 25, 32
- СЛОЖНАЯ 25, 32
- СОПРЯЖЕННЫЕ 32
- ЭЛЕМЕНТАРНАЯ 25
- НЕОБРАТИМЫЕ 32, 41
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА 4

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА 108
ЦИКЛЫ 10
ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ 109
ЭКВИВАЛЕНТНАЯ МАССА ОКИСЛИТЕЛЯ ИЛИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ 55, 78
ЭЛЕКТРОДЫ
- **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ 85**
- **РЕДОКСИ 85**
ЭЛЕКТРОЛИЗ 54, 88
- **РАСПЛАВОВ 88**
- **ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 89**
ЭЛЕКТРОЛИЗЕР 88
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВЫПЛАВКА АЛЮМИНИЯ 107
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ 102
- **В СРЕДЕ ПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ 103**
- **В СРЕДЕ ВЛАЖНОГО ГАЗА 104**
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ 55
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ РЯДОМ НАПРЯЖЕНИЙ 83
ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА 19
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ 29, 31
ЭНТАЛЬПИЯ 7
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 9, 29
ЭНТРОПИЯ 17

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 _(K)	0	42,6	0	As ₂ S _{3(K)}	–723,8	96,0	—
Ag ⁺ _(P)	105,5	72,6	77,1	Au _(K)	0	47,4	0
AgBr _(K)	–100,7	107,1	–97,2	Au ⁺ _(P)	222,0	128,0	179,0
AgCl _(K)	–127,1	96,1	–109,8	HAuO ₃ ^{2–} _(P)	—	—	–174,9
AgF _(K)	–205,9	83,7	–188,2	B _(k)	0	5,87	—
AgI _(K)	–61,9	115,4	–66,4	B ₂ O _{3(k)}	–1264,0	53,9	—
AgNO _{3(α)}	–120,7	140,9	—	BF _{3(k)}	–1110,0	254,2	—
Ag ₂ O _(K)	–30,6	121,7	—	Ba _(K)	0	62,4	0
Ag ₂ S _(α)	–33,2	140,6	—	Ba ²⁺ _(P)	–524,0	8,4	–546,8
Al _(K)	0	28,3	0	BaCO _{3(K)}	–1210,8	112,1	–1132,2
Al ₄ C _{3(K)}	–208,8	89,0	–196,4	BaF _{2(K)}	–1192	96	—
Al(CH ₃ COO) _{3(K)}	–1890,7	—	—	BaCl _{2(K)}	–859,8	125,5	—
AlCl _{3(K)}	–707,2	109,3	–628,6	Ba(NO ₃) _{2(K)}	–979,0	213,8	—
AlN	–318,1	20,2	—	BaO _(K)	–548,1	72,0	–520,4
Al ₂ O _{3(K)}	–1675,7	50,9	–1582,3	Ba(OH) _{2(K)}	–941,4	108,8	–855,2
Al(OH) _{3(K)}	–1294,3	70,1	–1156,7	BaSO _{4(K)}	–1459,0	132,2	—
Al ₂ S _{3(K)}	–723,8	—	—	Be _(K)	0	9,5	0
Al ₂ (SO ₄) _{3(K)}	–3441,8	239,2	–3100,9	Be ²⁺ _(P)	–377,4	–126,6	–375,7
As	0	35,1	—	BeCO _{3(K)}	–1046,0	51,9	–965,2
AsCl ₃	–299,2	327,2	—	BeO _(K)	–609,2	13,8	–579,9
As ₂ O _{3(K)}	–656,8	107,1	—	Br _(Г)	111,8	174,9	82,4
As ₂ O _{5(K)}	–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)	$\Delta H_f, 298,$ 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
$\text{Br}^-_{(\Gamma)}$	–218,9	163,4	–238,7	$\text{C}_4\text{H}_{6(\Gamma)}$ бутин-1	165,2	290,8	202,6
$\text{Br}^-_{(\text{P})}$	–121,4	83,3	–104,1	бутин-2	146,3	283,3	185,4
$\text{Br}_{2(\Gamma)}$	30,9	245,4	3,1	$\text{C}_4\text{H}_{8(\Gamma)}$			
$\text{Br}_{2(\text{Ж})}$	0	152,2	0	бутен-1	–0,1	305,6	71,3
				бутен-2, <i>цис</i>	–4,4	300,8	65,9
$\text{C}_{(\Gamma)}$	715,1	158,0	669,7	бутен-2, <i>транс</i>	–11,2	296,4	63,0
C (алмаз)	1,8	2,4	2,8	$\text{C}_4\text{H}_{10(\Gamma)}$	–126,1	310,1	–17,2
C (графит)	0	5,7	0	$\text{C}_5\text{H}_{8(\Gamma)}$			
$\text{C}_{2(\Gamma)}$	837,7	199,3	781,7	пентин-1	144,3	329,8	210,2
$\text{CCl}_{4(\Gamma)}$	–102,9	309,9	–60,7	пентин-2	128,9	331,8	194,2
$\text{C}_2\text{Cl}_{4(\Gamma)}$	–9,7	341,0	25,0	$\text{C}_5\text{H}_{10(\Gamma)}$			
$\text{C}_2\text{Cl}_{6(\Gamma)}$	–142,3	369,6	–57,7	пентен-1	–20,9	345,8	79,1
$\text{C}_6\text{Cl}_{6(\Gamma)}$	–33,9	441,2	44,2	пентен-2, <i>цис</i>	–28,1	346,3	71,8
$\text{CH}_3(\Gamma)$	143,2	193,3	144,7	пентен-2, <i>транс</i>	–31,8	340,4	69,9
$\text{CH}_4(\Gamma)$	–74,8	186,3	–50,8	$\text{C}_5\text{H}_{12(\Gamma)}$	–146,4	348,9	–8,4
$\text{C}_2\text{H}_2(\Gamma)$	226,0	200,8	208,4	$\text{C}_6\text{H}_{10(\Gamma)}$ (гексин-1)	123,6	368,7	218,6
$\text{C}_2\text{H}_4(\Gamma)$	52,4	219,3	68,3	$\text{C}_6\text{H}_{12(\Gamma)}$			
$\text{C}_2\text{H}_5(\Gamma)$	107,5	—	—	гексен-1	–41,7	384,6	87,4
$\text{C}_2\text{H}_6(\Gamma)$	–84,7	229,4	–33,0	гексен-2, <i>цис</i>	–52,3	376,4	76,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_{(\Gamma)}$	–107,5	276,1	–55,9	гексен-2, <i>транс</i>	–53,9	380,6	76,4
$\text{C}_3\text{H}_4(\Gamma)$	185,4	248,1	194,4	гексен-3, <i>цис</i>	–41,6	379,6	83,0
$\text{C}_3\text{H}_6(\Gamma)$ пропен	20,4	266,9	62,7	гексен-3, <i>транс</i>	–54,4	374,8	77,6
циклопропен	53,3	237,4	104,4	$\text{C}_6\text{H}_{6(\Gamma)}$	82,9	269,2	129,7
$\text{C}_3\text{H}_8(\Gamma)$	–103,4	269,9	–23,4	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{Ж})}$	49,0	173,3	124,3

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
$C_6H_{12}(г)$	–123,1	298,2	31,8	$CN^-(р)$	150,6	96,4	171,6
$C_6H_{14}(г)$	–167,2	388,4	–0,3	$CNS(р)$	74,3	146,0	90,0
$C_8H_{18}(г)$	208,4	466,7	16,4	$CO(г)$	–110,5	197,5	–137,1
$CH_3Br(г)$	–37,4	245,9	–28,0	$CO^+(г)$	1247,8	203,1	1213,3
$CH_3Cl(г)$	–86,2	234,4	–62,8	$CO_2(г)$	–393,5	213,7	–394,4
$C_2H_2Cl_4(г)$	–146,4	362,8	–79,3	$CO_3^{2-}(р)$	–676,6	–560,0	–527,6
$H_2C=CHCl(г)$	22,6	264,0	38,5	$COCl_2(г)$	–220,9	283,7	–206,7
$CH_3F(г)$	–246,9	222,8	–223,0	$CO(NH_2)_2(к)$	–332,7	104,6	–196,7
$CH_3I(г)$	14,6	253,8	16,4	$CO(NH_2)_2(р)$	–317,4	175,6	–202,6
$C_2H_5I(г)$	–8,4	296,3	21,3	$COS(г)$	–141,8	231,4	–169,1
$C_6H_{12}O_6(к)$	–1274,4	212,1	–910,5	$CS(г)$	230,1	210,4	178,6
$CH_2O(г)$	–115,9	218,7	–109,9	$CS_{2(ж)}$	87,8	151,0	—
$CH_3CHO(г)$	–166,5	263,6	–133,3	$CS_{2(г)}$	116,1	237,8	65,9
$C_2H_5OH(г)$	–234,6	282,4	–168,1	$Ca(к)$	0	41,6	0
$C_2H_5OH(ж)$	–276,9	161,0	–174,2	$Ca^{2+}(р)$	–543,1	–56,5	–552,8
$C_2H_5ONa(к)$	–413,4	—	—	$Ca(AlO_2)_2(к)$	–2326,0	114,2	—
$CH_3COO^-(р)$	–485,6	87,6	–369,4	$CaC_2(к)$	–59,8	70,0	–64,9
$CH_3COOH(ж)$	–484,1	159,8	–389,4	$Ca(HCO_3)_2(к)$	–2344,0	155,0	—
$CH_3COOH(р)$	–485,2	180,1	–396,5	$CaCO_3(к)$	–1206,8	91,7	–1128,4
$CH_3COOC_2H_5(г)$	–442,9	362,9	–327,4	$CaBr(к)$	–685,8	130,1	–666,6
$CH_3COOC_2H_5(ж)$	–469,9	256,9	–322,8	$CaCl_2(к)$	–795,9	108,4	–749,4
$CH_3OCH_3(г)$	–184,1	188,3	–112,8	$CaCl_2 \cdot H_2O(к)$	–1109,6	156,9	–1008,0
$C_2H_5OC_2H_5(г)$	–237,7	349,4	109,9	$CaCl_2 \cdot 2H_2O(к)$	–1396,6	200,8	1238,7
$CN(г)$	428,0	262,3	397,8	$CaCl_2 \cdot 4H_2O(к)$	–1998,3	288,7	–1727,6

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
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	–2596,6	391,4	–2217,5	$\text{Cl}_{(\text{Г})}$	121,3	165,1	105,3
$\text{CaCl}_{2(\text{P})}$	–877,3	56,6	–814,1	$\text{Cl}^+_{(\text{Г})}$	1383,7	167,4	1360,8
$\text{CaF}_{2(\text{K})}$	–1220,9	68,4	–1168,4	$\text{Cl}^-_{(\text{Г})}$	–233,6	153,2	–239,9
$\text{CaI}_{2(\text{K})}$	–536,8	145,3	–533,1	$\text{Cl}^-_{(\text{P})}$	–167,1	56,5	–131,3
$\text{CaH}_{2(\text{K})}$	–177,0	41,0	—	$\text{Cl}_{2(\text{Г})}$	0	223,0	0
$\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{K})}$	–431,8	105,0	368,6	$\text{ClO}^-_{(\text{P})}$	–124,3	129,4	–79,6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{K})}$	–939,0	193,0	—	$\text{Cl}_2\text{O}_{(\text{Г})}$	75,7	266,3	—
$\text{CaO}_{(\text{K})}$	–635,1	38,1	–603,4	$\text{ClO}_{2(\text{Г})}$	104,6	251,3	—
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{K})}$	–985,1	83,4	–897,5	$\text{Co}_{(\text{K})}$	0	30,0	0
$\text{CaHPO}_4_{(\text{K})}$	–1808,6	111,4	–1675,4	$\text{Co}^{2+}_{(\text{P})}$	–56,6	–110,5	–53,6
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	–2403,0	189,0	—	$\text{Co}^{3+}_{(\text{P})}$	94,1	–285,0	129,7
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2(\text{K})}$	–1753,9	—	—	$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{K})}$	541,4	83,7	–457,3
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{K})}$	–4120,8	236,0	–3884,9	$\text{CoCl}_{2(\text{K})}$	–325,4	106,6	—
$\text{CaS}_{(\text{K})}$	–477,0	57,0	—	$\text{CoSO}_4_{(\text{K})}$	–867,9	113,3	—
$\text{CaSO}_4_{(\text{K})}$	–1436,3	106,7	–1323,9	$\text{Cr}^{2+}_{(\text{P})}$	–138,9	41,9	–183,3
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	–1578,9	130,5	–1438,9	$\text{Cr}^{3+}_{(\text{P})}$	–236,0	–215,5	–223,1
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	–2024,8	194,1	–1799,5	$\text{CrCl}_{3(\text{K})}$	–570,3	124,7	–500,7
$\text{CaSiO}_3_{(\text{K})}$	–1635,0	81,0	—	$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(\text{K})}$	–1140,6	81,2	–1059,0
$\text{Cd}_{(\text{K})}$	0	51,8	0	$\text{Cr}(\text{OH})_3_{(\text{K})}$	–1013,4	–248,0	–867,3
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{P})}$	–75,3	–70,9	–77,7	CrO_4^{2-}	–881,6	54,0	–729,4
$\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{K})}$	–561,5	93,0	–473,8	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	–1490,9	270,4	–1304,6
$\text{CeO}_2_{(\text{K})}$	–1090	62,3	–1026	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3_{(\text{K})}$	–3308,0	288,0	—
$\text{Ce}^{3+}_{(\text{P})}$	–700,8	–209,6	–675,4	$\text{Cs}_{(\text{K})}$	0	85,2	0
$\text{Ce}^{4+}_{(\text{P})}$	–538,1	–294,7	–506,7	$\text{Cs}_{(\text{Г})}$	76,9	175,4	49,9

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
$\text{Cs}^+_{(\Gamma)}$	458,8	169,7	393,9	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{K})}$	-173,2	92,9	-150,5
$\text{Cs}^+_{(\text{P})}$	-258,1	132,2	-291,6	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{K})}$	-444,3	83,7	-359,4
$\text{CsO}_{2(\text{K})}$	-286,2	142,3	-241,1	$\text{CuS}_{(\text{K})}$	-53,1	66,5	-53,6
$\text{CsO}_{3(\text{K})}$	-270,9	133,9	-193,8	$\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{K})}$	-79,4	120,9	-86,3
$\text{Cs}_2\text{O}_{(\text{K})}$	-346,0	146,9	-308,4	$\text{CuSO}_{4(\text{K})}$	-770,9	109,2	-661,8
$\text{Cs}_2\text{O}_{2(\text{K})}$	-451,9	179,9	-393,7	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	-1085,1	149,8	-918,6
$\text{CsOH}_{(\text{K})}$	-416,0	102,5	-371,7	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	-1685,4	217,4	-1400,2
$\text{Cu}_{(\text{K})}$	0	33,1	0	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{K})}$	-2279,4	300,4	-1879,9
$\text{Cu}^+_{(\text{P})}$	72,8	44,4	50,0	$\text{Cu}_2\text{SO}_{4(\text{K})}$	-756,2	—	—
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{P})}$	66,9	-92,7	65,6	$\text{F}_{(\Gamma)}$	79,5	158,6	62,4
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_{3(\text{K})}$	-1048,0	222,0	—	$\text{F}^-_{(\Gamma)}$	259,7	145,4	-266,6
$\text{CuBr}_{(\text{K})}$	-103,4	96,1	-99,6	$\text{F}^-_{(\text{P})}$	-331,4	-13,8	-277,7
$\text{CuBr}_{2(\text{K})}$	-142,7	146,4	-131,1	$\text{F}^+_{(\Gamma)}$	1766,9	161,6	1742,8
$\text{CuCl}_{(\text{K})}$	-137,3	87,0	-120,1	$\text{F}_{2(\Gamma)}$	0	202,7	0
$\text{CuCl}_{2(\text{K})}$	-215,6	108,1	-171,4	$\text{Fe}_{(\text{K})}$	0	27,2	0
$\text{CuF}_{(\text{K})}$	-256,0	66,1	-235,6	$\text{Fe}_{(\text{OK})}$	13,1	34,3	—
$\text{CuF}_{2(\text{K})}$	-537,6	68,6	-487,8	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{P})}$	-87,1	-130,9	-78,9
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_{(\text{P})}$	-36,9	17,9	15,7	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{P})}$	-46,4	-309,0	-4,5
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}_{(\text{P})}$	-140,2	-117,7	-30,5	$\text{FeCl}_{2(\text{K})}$	-341,7	118,0	-302,4
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}_{(\text{P})}$	-244,0	204,2	-73,2	$\text{FeCl}_{3(\text{K})}$	-397,0	142,0	-332,0
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{P})}$	-346,5	280,5	-115,5	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}_{(\text{P})}$	564,0	269,4	731,7
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}_{(\text{P})}$	-448,2	309,4	-134,9	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(\text{P})}$	457,7	97,9	696,0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{K})}$	-310,0	192,0	—	$\text{FeO}_{(\text{K})}$	-264,8	60,8	-244,3
$\text{CuO}_{(\text{K})}$	-162,0	42,6	-129,4	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{K})}$	-822,2	87,4	-740,3

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

Продолжение приложения 1

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

Продолжение приложения 1

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

Продолжение приложения 1

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

Продолжение приложения 1

Формула (состояние)	$\Delta H_{f, 298},$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f, 298},$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_{f, 298},$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f, 298},$ кДж/моль
NaCl _(к)	–411,4	72,1	–384,4	Na ₄ P ₂ O _{7(к)}	–3166,1	269,9	—
NaCl _(р)	–407,5	115,4	–393,4	Na ₂ S _(к)	–389,1	94,1	—
Na ₂ CO _{3(к)}	–1129,4	135,0	–1045,7	NaHCO _{3(к)}	–947,4	102,1	—
Na ₂ CO _{3(р)}	–1157,4	61,8	–1051,8	Na ₂ SO _{3(к)}	–1094,9	146,0	–1006,7
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O _(к)	–1430,0	168,2	–1286,7	NaHSO _{4(к)}	–1132	125	—
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O _(к)	–3200,3	426,8	–2717,2	Na ₂ SO _{4(к)}	–1389,5	149,6	–1271,7
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O _(к)	–4080,0	564,0	–3429,4	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O _(к)	–4329,6	592,0	–3648,9
NaF _(к)	–572,8	51,2	–542,6	Na ₂ S ₂ O _{3(α)}	–1117,0	225	—
NaF _(р)	–571,9	45,1	–539,8	Ni _(к)	0	29,9	0
NaI _(к)	–288,1	98,6	–284,8	Ni ²⁺ _(р)	–53,1	–126,0	–45,6
NaI _(р)	–295,6	170,3	–313,8	Ni(OH) _{2(к)}	–531,4	82,5	–447,0
NaO _{2(к)}	–260,7	115,9	–218,8	NiO _(к)	–239,7	38,0	–211,6
NaO _{3(к)}	–193,1	96,2	–114,8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O _(к)	–2215	511	—
Na ₂ O _(к)	–414,8	75,3	–376,1	NiSO _{4(к)}	–873,5	104,0	—
Na ₂ O _{2(к)}	–512,5	94,6	–449,0	O _(г)	249,2	160,9	231,8
NaNH _{2(к)}	–124,3	76,9	64,4	O ⁺ _(г)	1568,8	154,8	1547,0
NaNO _{2(к)}	–359,0	121,0	—	O [–] _(г)	101,4	157,7	91,2
NaNO _{3(к)}	–468,2	116,4	–367,4	O _{2(г)}	0	205,0	0
NaNO _{3(р)}	–447,8	206,1	–373,7	O _{3(г)}	142,3	238,8	162,7
NaOH _(к)	–425,9	64,4	–379,8	OH _(г)	39,0	183,6	34,2
NaOH _(р)	–470,4	48,1	–419,4	OH ⁺ _(г)	1317,2	182,7	1306,5
Na ₂ HPO _{4(к)}	–1175,3	150,1	—	OH [–] _(г)	–134,5	171,4	–129,4
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O _(к)	–5297,0	—	—	OH [–] _(р)	–230,0	–10,9	–157,3
Na ₃ PO _{4(к)}	–1916,9	173,8	–1788,4	P(белый)	0	41,1	0

Продолжение приложения 1

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

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

Приложение 2

Схемы окислительно-восстановительных превращений

Окислители Восстанови- тели	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 ^o
	+ red (сильный)	(H ₂ S ⁻²) ^o ; S ²⁻
HN ⁺⁵ O ₃ (конц.)	+ red	N ⁺⁴ O ₂
HN ⁺⁵ O ₃ (разб.)		N ⁺² O; N ₂ ^o (при нагревании)
HN ⁺⁵ O ₃ (оч. разб.)		(N ⁻³ H ₄) ⁺ ; N ₂ ⁺ O; (N ⁻³ H ₃) ^o
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 ^o
	+ red (щелочная среда)	(Mn ⁺⁶ O ₄) ²⁻
Mn ⁺⁶ O ₄ ²⁻	+ red	Mn ⁺⁴ O ₂ ^o
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 ^o
	+ 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⁺

Окончание приложения 2

Восстановители – простые вещества и оксиды		
H_2°	+ red	$\text{H}^+; \text{H}_2\text{O}; \text{OH}^-$
C°		$\text{C}^{+2}\text{O}; \text{C}^{+4}\text{O}_2$
Me°	+ red ($\text{H}^+; [\text{Hal}]_2^\circ$)	Me^{n+}
	+ red (O_2)	Me_2O_n
CO	+ red	CO_2
- Анионы кислот или слабые кислоты		
$2[\text{Hal}]^-$	+ ox	$[\text{Hal}]_2$
	+ ox (сильный)	$[\text{Hal}]\text{O}^-, [\text{Hal}]\text{O}_3^-, [\text{Hal}]\text{O}_4^-$
$(\text{H}_2\text{S}^{-2})^\circ; \text{S}^{2-}$	+ ox (сильный)	$(\text{S}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
	+ ox (средней силы)	S^{+4}O_2
	+ ox (слабый)	S°
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow (\text{S}^{+6}(\text{S}^{2-})_2\text{O}_3)^{2-}$	+ 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*				
$\text{H}_2\text{S}^\circ; \text{S}^{2-}$	+ red	S°	+ ox	$\text{SO}_4^{2-}; \text{SO}_2$
PH_3		$\text{P}^\circ \rightarrow$		PO_4^{3-}
$2[\text{Hal}]^-$		$\leftarrow [\text{Hal}]_2$		$[\text{Hal}]\text{O}^-, [\text{Hal}]\text{O}_3^-, [\text{Hal}]\text{O}_4^-$
$\text{NH}_4^+; \text{N}_2\text{O}; \text{NO}$		$\leftarrow \text{NO}_2$		NO_3^-
$\text{NH}_4^+; \text{N}_2\text{O}^\circ$		NO		$\text{NO}_2; \text{NO}_3^-$
$\text{H}_2\text{S}; \text{S}^\circ$		SO_2		SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O}; \text{OH}^-$		$\leftarrow \text{H}_2\text{O}_2$		O_2

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

Приложение 3

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

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
Азот		$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
$3\text{N}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{N}_3^-$	-3,400	$2\text{NO}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{NO}_2^-$	0,880
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HN}_3$	-3,100	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{N}_2 + 2\text{OH}^-$	0,940
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,040	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,940
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,160	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,740	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,000
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,460	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HNO}_2$	1,090
$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,150	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,116
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,140	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,120	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,297
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,010	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,360
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_3$	0,057	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,450
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,100	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4^+$	0,275	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,766
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,410	Барий	
$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,420	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2,905
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,530	Бериллий	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,780	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1,847
$2\text{NO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,850	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,820
$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,864	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
Бор		$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,371
$\text{BF}_4^- + 3\text{e}^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,040	Водород	
$\text{HBO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,869	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	-2,251
$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Бром		$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,414
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,450	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,500	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,540	Германий	
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,610	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,760	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,150
$\text{Br}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{Br}^-$	1,050	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,130
$\text{Br}_{2(\text{ж.})} + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,065	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ge}$	0,000
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,440	Железо	
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,340	$\text{FeS} + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,950
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,520	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,590	$\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
Висмут		$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,560
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	0,160	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,180	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,150
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,215	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,320	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,057

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,051	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,560
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,047	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,990
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,059	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,140
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,271	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,356	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,450
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,600
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,980	Кадмий	
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700	$\text{CdS} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175
Золото		$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,090
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,610	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,810
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Au}^+$	1,401	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403
Йод		$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,005
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,140	$\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	0,063
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,210	Калий	
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,250	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,924
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,450		
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,490	Кальций	
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,030
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0,545	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,866

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
Кислород		$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,808
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,401	Кремний	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,700
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,815	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,200
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228	$\text{SiO}_2(\text{кварц}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,857
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,240	$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{водн.}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,789
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	1,360	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
$\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$	1,511	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{SiH}_4$	0,102
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776	Литий	
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045
Кобальт		Магний	
$\beta\text{-CoS} + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-1,070	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,690
$\alpha\text{-CoS} + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,900	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862
$\text{CoCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,640	Марганец	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,420	$\text{MnCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,480
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,179
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,095	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,727
$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	0,166	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,170	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,600
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	0,330	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,443	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	0,203
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,520
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,509	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}$	0,538
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,570
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,609
Медь		$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	0,640
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,890	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,669
$\text{CuS} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,710	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	0,860
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,430	Молибден	
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,091
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,220	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,050
$\text{CuI} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,200
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,120	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,070	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154
$\text{CuI}_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,000	$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,320
$\text{CuBr} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,030	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,606
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,053	Мышьяк	
$\text{CuCl} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,680
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,153	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,670
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,156	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{AsH}_3$	-0,600
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,190	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,250

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,234	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{As}$	0,300	$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
$\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,429	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,091
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,648	Палладий	
Натрий		$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,070
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{PdI}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623
Никель		$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	0,896
$\gamma\text{-NiS} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1,040	$\text{PdCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Pd} + 6\text{Cl}^-$	0,960
$\alpha\text{-NiS} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,830	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0,987
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{OH}^-$	-0,720	$\text{PdBr}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,993
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,490	$\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$	1,283
$\text{NiCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,450	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250	Платина	
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,110	$\text{PtS} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + \text{S}^{2-}$	-0,950
$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0,116	$\text{PtS}_2 + 2\text{e}^- = \text{PtS} + \text{S}^{2-}$	-0,640
Олово		$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,150
$\text{SnS} + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,940	$\text{PtI}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,393
$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,250	$\text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,580
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136	$\text{PtBr}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	0,590
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,108	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,720

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	Φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,730	Свинец	
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,980	$\text{PbS} + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,930
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt}(\text{OH})_2$	1,045	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1,188	$\text{PbCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506
Ртуть		$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{HgS} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,690	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,370	$\text{PbF}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{F}^-$	-0,350
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,041	$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,280
$\text{HgI}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,040	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
$\text{HgO}(\text{красная}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,140	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,200
$\text{HgBr}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	0,210	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,248
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,277
$\text{HgCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,480	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,280
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	0,972
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,788	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,850	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+}$	1,694
$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	0,926		
Рубидий		Селен	
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Se} + 2\text{e}^- = \text{Se}^{2-}$	-0,920

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,400	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,231
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,290
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,050	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449
		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
Сера		$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,705
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,760	Серебро	
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,750	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,690
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,580	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,290
$\text{S}_2^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}^{2-}$	-0,524	$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0,480	$\text{AgCN} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,040
$2\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}_2^{2-}$	-0,476	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,010
$\text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HS}^-$	-0,065	$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,006	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,344
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+_{(\text{KOHII})} + 2\text{e}^- = \text{SO}_{2(\text{I})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,159	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	0,170	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,446
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,170	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,472

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0,550	$\text{Te} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,720
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$	0,600	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,570
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	1,173	Титан	
$2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,398	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,630
Скандий		$\text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-1,306
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}$	-2,077	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,190
Стронций		$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,860
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sr}$	-2,888	$\text{TiO}_{2(\text{РУТИЛ})} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,666
Сурьма		$\text{TiO}_{2(\text{РУТИЛ})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,502
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{SbH}_3$	-0,510	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,430	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,100
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,152	Углерод	
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,070
$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,353	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,671	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$	-0,200
Теллур		$\text{C}(\text{графит}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_4$	-0,132
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Te}^{2-}$	-1,140	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120

Продолжение приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,145	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{P(белый)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,502
$\text{HCOO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0,167	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,500
$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,190	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{P(красный)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,454
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,197	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{P(белый)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,411
$\text{HCOO}^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,199	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,390
$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,209	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{P(красный)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,227	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}$	0,232	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{PH}_3$	0,060
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3$	0,380
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	0,460	Фтор	
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C(графит)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,100
$\text{CO}^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,497	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,870
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,590	Хлор	
Фосфор		$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,360
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,050	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,400
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,570	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,560
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,120	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,630
$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,940	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,850
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,890	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,880
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,510	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189

Окончание приложения 3

Реакция восстановления	φ° , В	Реакция восстановления	φ° , В
$\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,351	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,359	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,213
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,390	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e}^- = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,249
$\text{ClO}_2 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,436	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,366
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,557
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,470	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,510	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,549	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,570		
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,630	Цинк	
$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,640	$\text{ZnS} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
Хром		$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,400	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,300	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,200	$\text{ZnCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,060
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,736
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,654	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441

Приложение 4

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

Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В
Li^+/Li	–3,011	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	$2\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	+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	$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000	Au^+/Au	+1,691

Таблица вариантов заданий

№ вар-та	Номера заданий по разделам																								
	1.1.1- 1.1.3		1.1.4- 1.1.5		1.2		1.3	2.3										3					4		
								2.3.1	2.3.2						2.3.3		2.3.4	3.1-3.4		3.5-3.6				3.7	
									1	2	3														
1	1	43	1	43	1	43	1	1	43	1	43	85	168	169	211	253	295	1	43	1	43	85	42	1	
2	2	44	2	44	2	44	2	2	44	2	44	86	167	170	212	254	296	2	44	2	44	86	41	2	
3	3	45	3	45	3	45	3	3	45	3	45	87	166	171	213	255	297	3	45	3	45	87	40	3	
4	4	46	4	46	4	46	4	4	46	4	46	88	165	172	214	256	298	4	46	4	46	88	39	4	
5	5	47	5	47	5	47	5	5	47	5	47	89	164	173	215	257	299	5	47	5	47	89	38	5	
6	6	48	6	48	6	48	6	6	48	6	48	90	163	174	216	258	300	6	48	6	48	90	37	6	
7	7	49	7	49	7	49	7	7	49	7	49	91	162	175	217	259	301	7	49	7	49	91	36	7	
8	8	50	8	50	8	50	8	8	50	8	50	92	161	176	218	260	302	8	50	8	50	92	35	8	
9	9	51	9	51	9	51	9	9	51	9	51	93	160	177	219	261	303	9	51	9	51	93	34	9	
10	10	52	10	52	10	52	10	10	52	10	52	94	159	178	220	262	304	10	52	10	52	94	33	10	
11	11	53	11	53	11	53	11	11	53	11	53	95	158	179	221	263	305	11	53	11	53	95	32	11	
12	12	54	12	54	12	54	12	12	54	12	54	96	157	180	222	264	306	12	54	12	54	96	31	12	
13	13	55	13	55	13	55	13	13	55	13	55	97	156	181	223	265	307	13	55	13	55	97	30	13	
14	14	56	14	56	14	56	14	14	56	14	56	98	155	182	224	266	308	14	56	14	56	98	29	14	
15	15	57	15	57	15	57	15	15	57	15	57	99	154	183	225	267	309	15	57	15	57	99	28	15	
16	16	58	16	58	16	58	16	16	58	16	58	100	153	184	226	268	310	16	58	16	58	100	27	16	
17	17	59	17	59	17	59	17	17	59	17	59	101	152	185	227	269	311	17	59	17	59	101	26	17	
18	18	60	18	60	18	60	18	18	60	18	60	102	151	186	228	270	312	18	60	18	60	102	25	18	
19	19	61	19	61	19	61	19	19	61	19	61	103	150	187	229	271	313	19	61	19	61	103	24	19	
20	20	62	20	62	20	62	20	20	62	20	62	104	149	188	230	272	314	20	62	20	62	104	23	20	
21	21	63	21	63	21	63	21	21	63	21	63	105	148	189	231	273	315	21	63	21	63	105	22	21	

Окончание таблицы вариантов заданий

№ вар-та	Номера заданий по разделам																							
	1.1.1- 1.1.3		1.1.4- 1.1.5		1.2		1.3	2.3								3						4		
								2.3.1	2.3.2			2.3.3	2.3.4	3.1-3.4	3.5-3.6			3.7						
									1	2	3													
22	22	64	22	64	22	64	22	22	64	22	64	106	147	190	232	274	316	22	64	22	64	106	21	22
23	23	65	23	65	23	65	23	23	65	23	65	107	146	191	233	275	317	23	65	23	65	107	20	23
24	24	66	24	66	24	66	24	24	66	24	66	108	145	192	234	276	318	24	66	24	66	108	19	24
25	25	67	25	67	25	67	25	25	67	25	67	109	144	193	235	277	319	25	67	25	67	109	18	25
26	26	68	26	68	26	68	26	26	68	26	68	110	143	194	236	278	320	26	68	26	68	110	17	26
27	27	69	27	69	27	69	27	27	69	27	69	111	142	195	237	279	321	27	69	27	69	111	16	27
28	28	70	28	70	28	70	28	28	70	28	70	112	141	196	238	280	322	28	70	28	70	112	15	28
29	29	71	29	71	29	71	29	29	71	29	71	113	140	197	239	281	323	29	71	29	71	113	14	29
30	30	72	30	72	30	72	30	30	72	30	72	114	139	198	240	282	324	30	72	30	72	114	13	30
31	31	73	31	73	31	73	31	31	73	31	73	115	138	199	241	283	325	31	73	31	73	115	12	31
32	32	74	32	74	32	74	32	32	74	32	74	116	137	200	242	284	326	32	74	32	74	116	11	32
33	33	75	33	75	33	75	33	33	75	33	75	117	136	201	243	285	327	33	75	33	75	117	10	33
34	34	76	34	76	34	76	34	34	76	34	76	118	135	202	244	286	328	34	76	34	76	118	9	34
35	35	77	35	77	35	77	35	35	77	35	77	119	134	203	245	287	329	35	77	35	77	119	8	35
36	36	78	36	78	36	78	36	36	78	36	78	120	133	204	246	288	330	36	78	36	78	120	7	36
37	37	79	37	79	37	79	37	37	79	37	79	121	132	205	247	289	331	37	79	37	79	121	6	37
38	38	80	38	80	38	80	38	38	80	38	80	122	131	206	248	290	332	38	80	38	80	122	5	38
39	39	81	39	81	39	81	39	39	81	39	81	123	130	207	249	291	333	39	81	39	81	123	4	39
40	40	82	40	82	40	82	40	40	82	40	82	124	129	208	250	292	334	40	82	40	82	124	3	40
41	41	83	41	83	41	83	41	41	83	41	83	125	128	209	251	293	335	41	83	41	83	125	2	41
42	42	84	42	84	42	84	42	42	84	42	84	126	127	210	252	294	336	42	84	42	84	126	1	42

