

Как и в ранее предложенной процедуре [1], потенциальная диаграмма Латимера [2] заменяется полным набором электрохимических циклов(ЭХЦ), составленных из окислительно-восстановительных полуреакций (ОВПР) с величинами их стандартных электродных потенциалов (СЭП). Заметим, что в ОВПР, у которой уравнение и величина СЭП зависят от характера среды, для кислой среды в левой части уравнения находятся ионы H^+ (H_3O^+), в правой - вода; для щелочной среды - слева вода, справа ионы OH^- . Изменения в записи уравнения ОВПР и величине СЭП при переходе от одной среды к другой хорошо известны [3]. Потенциальная диаграмма Латимера в кислой среде ($pH=0$) 32 39 37 47 49 принимает для щелочной среды ($pH=14$) вид 32,1 53 54 47,1 49,1. Имеем полный набор ОВПР для щелочной среды, представленный на рис. 1. Повторяющийся фрагмент позволил избежать пересекающихся стрелок, каждая из которых представляет собой звено в ЭХЦ или ОВПР. Над стрелкой приведена величина СЭП, под стрелкой - порядковый номер ОВПР. По предложенной методике [1] находим уравнения реакции для процесса диспропорционирования (сопропорционирования) и изменения величины СЭП в ходе процесса ΔE° . Характеристики возможных самопроизвольных процессов для рассматриваемой потенциальной диаграммы Латимера (щелочная среда $pH=14$) собраны в табл.1 и 2. На рисунках и в таблицах N_2O , NO , N_2O_4 , N_2 - газы; NO_3^- ($NaNO_3$), NO_2^- ($NaNO_2$), OH^- ($NaOH$) - водные растворы и H_2O - жидкость. В табл. 1 представлены порядковые номера и уравнения реакций возможного самопроизвольного диспропорционирования (сопропорционирования) для $N_2O_4(g)$, $NO_2(p-p)$, $NO(g)$, $N_2O(g)$ соответственно. -0,147 36,1 0,08075 57,1 0,2524 40,1 0,01 17 0,204 38,1 0,390(6) 61,1 0,529 44,1 32,1 53 54 47,1 49,1 54 47,1 49,1 0,415(6) 23 0,1515 55 0,854 48,1

Рис. 1 - Электрохимические циклы превращений в ряду

Таблица 1 - Уравнения реакций возможных самопроизвольных процессов для диаграммы Латимера при $pH = 14$

№ пп	Уравнение реакции	А	1.1	1.2	1.3	1.4	Б	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	В	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	Г	4.1	4.2	4.3	4.4
1	$N_2O_4(g) \rightarrow NO_2(g) + NO(g)$	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
2	$NO_2(g) \rightarrow NO(g) + NO_3^-(aq)$	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
3	$NO(g) \rightarrow NO_2(g) + NO_3^-(aq)$	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
4	$N_2O(g) \rightarrow NO(g) + NO_3^-(aq)$	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8

Вовтором столбце табл. 2 находятся изменения величин СЭП в ходе реакции -электрохимический критерий возможности самопроизвольного протекания реакции. В третьем столбце - количество молей перенесенных электронов. В четвертом - величины уточненного электрохимического и равного ему термодинамического критериев возможности самопроизвольного протекания реакции. Сравнивая величины внутри столбцов 2 и 4 таблицы 2, т.е. величины ΔE° и - критерии самопроизвольного протекания реакции, отметим различную склонность частицы к разным реакциям рассматриваемого типа, что показано схематически на рис. 2.(направление стрелок указывает на усиление склонности к реакции):

Частица Реакции Критерий $N_2O_4(g)$ 1,2 1,3 1,4 1,1 1,1 1,2 1,3 1,4 ΔE° 2,2 2,3 2,6 2,1 2,5 2,4 2,2 2,1 2,3 2,4 2,6 2,5 ΔE° $NO(g)$ 3,3 3,4 3,1 3,2 3,5 3,6 3,3 3,5 3,4 3,6 3,1 3,2 ΔE° $N_2O(g)$ 4,4 4,2 4,3 4,1 4,4 4,3 4,2 4,1 ΔE°

Рис. 2 - Склонность частиц к рассматриваемым реакциям

Таблица 2 - Характеристики возможных

самопроизвольных процессов для диаграммы Латимера при $pH = 14$ № пп , В п , Дж Замена табличных величин $E^0[4]$ 1 2 3 4 5 А 1.1 1,718 2 331539,64 1.2 1,083 4 406415,88 1.3 1,234(6) 6 713692,62 1.4 1,328 8 1063705,76 $E^0(44) = 0,529$ Б 2.1 0,471 2 9089358 $E^0(54) = -0,46$ на $-0,461$ 2.2 0,8415 4 94613,34 2.3 0,405(6) 6 234896,66 $E^0(23) = 0,408$ на $0,415(6)$ 2.4 1,330 2 256663,4 2.5 0,7175 4 376926,3 $E^0(54) = -0,46$ на $-0,461$ 2.6 0,45(3) 6 262452,78 $E^0(23) = 0,408$ на $0,415(6)$ В NO 3.1 0,911 6 527414,34 $E^0(36.1) = -0,143$ на $-0,147$ 3.2 1,001 12 1159437,88 $E^0(36.1) = -0,143$ на $-0,147$ 3.3 0,560 4 216137,6 3.4 0,650 4 250874* $E^0(54) = -0,46$ на $-0,461$ 3.5 1,225 2 236400,5 $E^0(54) = -0,46$ на $-0,461$ 3.6 1,315 4 502537,4 $E^0(54) = -0,46$ на $-0,461$ Г N₂O 4.1 0,86325 8 666359,94 $E^0(57,1) = 0,08015$ 4.2 0,55(3) 6 320346,8* 4.3 0,7925 4 305873,3 4.4 0,180 2 31376,4* Видимо, уточненный критерий более корректен, чем критерий ΔE° в силу существования соотношения , где левая часть формулы составляется из линейных комбинаций величин стандартных изобарных потенциалов образования , , , , , . Для нахождения ΔE° использовали величины СЭП четырнадцати ОВПР с порядковыми номерами 17; 23; 32,1; 36,1; 38,1; 44,1; 47,1; 48,1; 49,1; 53; 54; 55; 57,1; 61,1[4]. Порядковый номер, например 32,1 означает, что берется ОВПР с порядковым номером 32, записанная для кислой среды и переписывается для щелочной среды, при этом $E^\circ(32)$ переходит в $E^\circ(32.1)$ по известным правилам [3]. Таким образом, имеем двадцать уравнений с семью неравными нулю величинами стандартных изобарных потенциалов образования ΔG° и четырнадцатью величинами СЭП соответствующих ОВПР. Система уравнений должна быть согласованной. Разделим массив найденных реакций на 4 группы. Группа А состоит из четырех реакций, в которых учувствуют только газообразные вещества N₂O, NO, N₂O₄, N₂. Порядковые номера этих реакций в Таблице 3.3; 3.4; 4.2; 4.4. Уравнения этих реакций в переменных X_i по своим характеристикам согласуются между собой [1]. Найденные соотношения ; и подтвержденные величины табличных величин СЭП $E^0(38,1) = 0,204$; $E^0(47,1) = 0,764$; $E^0(48,1) = 0,854$ $E^0(49,1) = 9,44$; $E^0(61,1) = 0,390(6)$ используются при проверке согласования характеристик реакций других групп. Группу Б составляют шесть реакций с порядковыми номерами 1.2; 1.3; 1.4; 3.1; 3.2; 4.1 (таблицы 1 и 2). В них имеются $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$, устойчивые фрагменты ; , но отсутствует X_6 . Согласование шести выбранных реакций сводится к тому, что в каждом уравнении с X_i слева оставляем X_9 , то есть X_4, X_5, X_6 , а остальное (, X_1, X_2, X_3) переносим направо. Добиваемся равенства левых частей для двух реакций. Проверяем равенство правых, используя численные величины и числовые величины соотношений реакций группы А. Если равенство подтверждается, то характеристики реакций соглашаются. В противном случае корректируются некоторые из E^0 . В процессе согласования характеристик реакций подтверждены величины СЭП $E^0(32) = 0,803$ и $E^0(32,1) = -0,849$; $E^0(38) = 1,03$ и $E^0(38,1) = 0,204$; $E^0(47) = 1,59$ и $E^0(47,1) = 0,764$; $E^0(48) = 168$ и $E^0(48,1) = 0,854$; $E^0(49) = 1,77$ и $E^0(49,1) = 0,944$; $E^0(61)$

$= 1,21(6)$ и $E0(61,1) = 0,390(6)$. Уточнены величины табличных СЭП $E0(36) = 0,954(3)$ вместо $0,94(6)$ и $E0(36,1) = -0,147$ вместо $-0,143$; $E0(44) = 1,355$ вместо $1,349$ и $E0(44,1) = 0,529$; $E0(57) = 1,11325$ вместо $1,1075$ и $E0(57,1) = 0,08075$. В группу В включены шесть реакций с порядковыми номерами 2,4; 2,5; 2,6; 3,5; 3,6; 4,3 (таблицы 1 и 2). В уравнениях этой группы имеются $X1, X2, X3, X4, X6, X7$ устойчивые фрагменты ; , но отсутствует $X5$. Повторив преобразования, указанные для группы Б, добьемся согласования величин , подтвердив табличные величины СЭП для $E0(47) = 1,59$ и $E0(47,1) = -0,764$; $E0(48) = 1,68$ и $E0(48,1) = 0,854$; $E0(49) = 1,77$ и $E0(49,1) = 0,944$; $E0(53) = 0,869$ и $E0(55) = 0,1515$ и уточнив $E0(23) = 0,415(6)$ вместо $0,408$; $E0(54) = -0,461$ вместо $-0,46$. Наконец, каждая из четырех реакций группы Г, имеющих порядковые номера 1.1; 2.1; 2.2; 2.3 (табл. 1 и 2), обязательно содержит $X4, X5, X6$ и $X7$. Рассматривая попарно 1.1 и 2.1, 1.1 и 2.2 и исключая в парах $X1, X2, X3$, сводим каждую из пар к 2.3 в которой изначально отсутствовали $X1, X2, X3$. Сравнение результатов спаривания с 2.3 позволяет достичь согласования характеристик реакций группы Г. Согласование получается при табличных величинах СЭП $E0(17) = 0,01$; $E0(23) = 0,415(6)$ вместо $0,408$; $E0(32) = 0,803$ и $E0(32,1) = -0,849$; $E0(53) = 0,869$; $E0(54) = -0,461$ вместо $-0,46$; $E0(55) = 0,1515$ и найденном или . Таким образом, удалось согласовать величины для всех реакций диспропорционирования (сопропорционирования) в щелочной среде ($pH=14$), присущих рассматриваемой диаграмме Латимера, подтвердить и подкорректировать величины табличных СЭП ряда ОВПР. Подчеркнем, что в процессе согласования величин и $E0$ не рассматривались числовые значения $X1, X2, X3, X4, X5, X6, X7$. Более того, в процессе согласования не представляется возможным определить их числовые значения, как и числовые значения ; . После процедуры согласования удалось найти согласованные величины , $\Delta E0$, $E0$, а также соотношения , , , , которые оказываются полезными при ориентировочной оценке X_i . Ниже приведены для компонентов рассматриваемой потенциальной диаграммы Латимера величины ΔG° из разных справочников (табл.3). Таблица 3 - Значения изобарного потенциала образования ΔG° для диаграммы Латимера, кДж/моль Компонент Справочник [5] [6] $N2O(g)$ 104,184 103,5 $NO(g)$ 80,637 90,37 $N2O4(g)$ 98,013 98,29 $H2O(ж)$ -237,404 -237,191 $NO3^-$ -111,66 -110,50 $NO2^-$ -37,1 $\pm$ 0,84 -35,35 OH^- -157,42 -157,297 Видно, что имеются расхождения в справочных данных. Эти расхождения, по видимому, можно объяснить существованием легкоустанавливающимися сильнозависимыми от температуры, а потому, трудноконтролируемыми равновесиями, в которых участвуют $NO(g)$ и $N2O4(g)$: и , Поэтому будем считать наиболее достоверными справочные данные для $N2O(g)$. Для растворов и жидкостей наиболее достоверны данные для $H2O$ и OH^- . Для остальных компонентов будем рассчитывать величины ΔG° , опираясь на результаты согласования характеристик реакций (табл.4). Таблица 4 - Значения изобарного потенциала образования ΔG° по результатам согласования реакций,

кДж/моль Компонент Справочник [5] [6] Принятые N_2O (г) 104,184 103,50 H_2O (ж) -237,404 -237,191 OH -(р-р) -157,42 -157,297 Рассчитанные NO (г) 80,616 86,132 N_2O_4 (г) 98,389 93,083 NO_3 -(р-р) -111,938 -113,1315 NO_2 -(р-р) -35,339 -34,809

Видно, что более корректными являются данные первого справочника. Использование уточненных характеристик веществ позволит получать достоверные данные и может быть полезно при описании электрохимических и термодинамических процессов, как в работе [7]. Выводы 1. Подтвержден уточненный электрохимический критерий возможности самопроизвольного протекания реакции диспропорционирования (сопропорционирования). 2. Процедура согласования характеристик полного набора электрохимических циклов потенциальной диаграммы Латимера позволяет корректировать как электрохимические, так и термодинамические характеристики веществ.