МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Составители
Е. В. Черкасова В. В. Ченская

ХИМИЯ

Методические указания к самостоятельной работе

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления
подготовки 27.03.05 Инноватика в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2018

Рецензент:

Исакова Ирина Валериевна, – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Черкасова Елизавета Викторовна
Ченская Валентина Васильевна
Химия: методические указания к самостоятельной работе [Электронный ресурс] для обучающихся направления подготовки 27.03.05 Инноватика очной формы обучения / сост.: Е. В. Черкасова; В. В. Ченская; КузГТУ. – Кемерово, 2018

Методические указания включают список тем для изучения теоретического материала, перечень вопросов к зачету, контрольные задания, примеры решения задач и приложение.

© КузГТУ, 2018
© Черкасова Е. В.,
Ченская В. В.,
составление, 2018

Самостоятельная работа студентов (СРС) – это активные формы индивидуальной и коллективной деятельности, направленные на закрепление, расширение и систематизацию пройденного материала по темам учебной дисциплины «Химия». Самостоятельная работа является одним из видов учебных занятий студентов, целями которой являются:

- систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- формирование умений использовать различные информационные источники: нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов, творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации
- развитие исследовательских умений.

Критериями оценки результатов внеаудиторной самостоятельной работы студента являются:

- уровень освоения студентом учебного материала;
- умение студента использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- сформированность общих и профессиональных компетенций;
- обоснованность и четкость изложения ответа;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

В настоящих методических указаниях наибольшее внимание уделяется рекомендациям по изучению тем, требующих выполнения расчётов:

1. Основные понятия и законы химии. Стехиометрические расчёты.
2. Растворы.
3. Химическая термодинамика.
4. Химическое равновесие.
5. Электролитическая диссоциация. Ионные реакции в растворах. Гидролиз солей.
6. Электрохимические процессы. Гальванический элемент. Электролиз. Коррозия металлов.

Вопросы для самостоятельного контроля помогут студентам проверить, насколько успешно усвоен изучаемый материала.

В настоящих методических указаниях представлены образцы решения типовых задачи и контрольные задания по индивидуальным вариантам.

Примерный перечень вопросов к экзамену

1. Основные понятия и законы химии. Атом, молекула, количество вещества, закон сохранения массы вещества и энергии. Закон постоянства состава. Закон кратных отношений. Закон Авогадро. Закон эквивалентов.
2. Классификация неорганических веществ. Простые и сложные вещества. Ок-

сиды. Основные, амфотерные и кислотные гидроксиды. Соли. Получение и свойства неорганических веществ. Типы химических реакций.
3. Химическая термодинамика. Термодинамические системы, параметры систем. Термодинамические процессы. Характеристические функции состояния. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия, теплота и работа.
4. Термохимические уравнения. Тепловой эффект реакции. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования вещества. Закон Г. И. Гесса и его следствия.
5. Термодинамическое равновесие. Влияние температуры на смещение термодинамического равновесия и направленность процесса. Равновесная температура.
6. Химическая кинетика. Обратимые и необратимые реакции. Механизм и порядок реакции. Скорость химической реакции, её зависимость от концентрации (парциального давления) исходных веществ и температуры.
7. Константа скорости реакции, и её зависимость от температуры (уравнение С. Аррениуса). Правило Я. Вант-Гоффа. Энергия активации. Катализ. Колебательные реакции.
8. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия, способы её выражения, связь с термодинамическими функциями (уравнение изотермы Я. Вант-Гоффа.). Факторы, влияющие на смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.
9. Дисперсные системы, классификация систем по степени дисперсности и агрегатному состоянию. Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция. Седиментация. Получение и стабилизация дисперсных систем.
10. Растворы, их получение и свойства. Типы растворов. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость веществ. Энергетические эффекты при растворении.
11. Способы выражения состава растворов: массовая, объёмная и мольная доли, молярная, эквивалентная и моляльная концентрации.
12. Свойства водных растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты с позиций теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления В. Оствальда.
13. Гомогенные равновесия в растворах электролитов. Факторы, влияющие на смещение электролитического равновесия. Правило К. Бертолле. Связь силы электролита со строением (правило Л. Полинга).
14. Гетерогенные равновесия в растворах электролитов. Произведение растворимости. Условие образования и растворения осадка.
15. Гидролиз солей. Факторы, влияющие на смещение гидролитического равновесия. Необратимый и совместный гидролиз солей.
16. Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность. Типы окислительно-восстановительных реакций.
17. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Ионно-электронный метод. Влияние среды на направление окислительно-восстановительных реакций.
18. Электродный потенциал. Двойной электрический слой на границе раздела

фаз и причины его возникновения. Разность потенциалов и способы её измерения. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов.
19. Потенциалы металлических и окислительно-восстановительных электродов. Уравнение В. Нернста. Направление окислительно-восстановительных процессов. Равновесие в электрохимических системах.
20. Химические источники тока. Анодный и катодный процессы. Электродвижущая сила. Устройство и принцип работы гальванических элементов А. Вольта, Даниэля-Якоби, Ж. Лекланше. Кислотные и щелочные аккумуляторы.
21. Коррозия металлов и сплавов. Механизмы коррозионных процессов. Поляризация и деполяризация поверхности материала. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия металлов и сплавов в кислой среде и в атмосфере влажного воздуха.
22. Методы защиты от коррозии: легирование, нанесение металлических (неметаллических) покрытий, электрохимические методы (анодная, катодная и протекторная защита), ингибирование коррозии.
23. Электролиз расплавов и водных растворов с инертными и растворимыми электродами. Последовательность электродных процессов. Перенапряжение электрода.
24. Законы М. Фарадея. Выход по току. Применение электролиза. Электролитическое получение и рафинирование металлов.
25. Взаимодействие элементов с водой, растворами кислот и щелочей. Зависимость направления и состава продуктов реакций от природы реагирующих веществ и условий взаимодействия.

Список рекомендуемой литературы

1 Основная литература

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник. – Санкт-Петербург: Лань, 2018. – 744 с.
Режим доступа: http://e.lanbook.com/book/107904. – Загл. с экрана. (27.10.2018)

2. Егоров, В. В. Общая химия. – Санкт-Петербург: Лань, 2018. – 192 с.
Режим доступа: http://e.lanbook.com/book/102216. – Загл. с экрана. (27.10.2018)

2 Дополнительная литература

1. Ахметов, Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии [Текст]: учебное пособие для студентов университетов, химико-технологических и педагогических специальностей вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 368 с.
Доступна электронная версия:
http://e.lanbook.cQm/boQks/element.php?pll_id=50685

2. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия: опорные конспекты, контрольные и тестовые задания: пособие [Электронный ресурс]. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. – 191 с.
Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=271508. – Загл. с экрана. (27.10.2018)

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Стехиометрическими расчетами называют нахождение значений количеств, масс и объемов веществ (реагентов и продуктов), участвующих в химических реакциях. Количество какого-либо вещества B (n_B) и его масса (m_B) связаны между собой соотношением:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B},$$

где M_B – молярная масса данного вещества, г/моль; единица количества вещества – моль.

Для газов количество вещества (n_B) и объем газа (V_B) связаны соотношением:

$$n_B = \frac{V_B}{V_M},$$

где V_M – молярный объем газа, л/моль; при нормальных условиях (н. у.) для любого газа V_M = 22,4 л/моль.

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой выражают уравнением:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где P, V – давление и объем газа при температуре T; P_0, V_0 – давление и объем газа при нормальных условиях (P_0 = 101,3 кПа, T_0 = 273 К).

Уравнение Клапейрона-Менделеева связывает массу (m, кг), температуру (T, К), давление (P, Па) и объем (V, м^3) газа с его молярной массой (M, кг/моль):

$$PV = \frac{mRT}{M}; \quad PV = nRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная; R = 8,314 Дж/(моль·К).

Для необратимой химической реакции

$$aA + bB = cC + dD$$

количества веществ вступивших в реакцию реагентов и образовавшихся продуктов пропорциональны стехиометрическим коэффициентам:

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}.$$

Если известно количество вещества одного из участников реакции, то приведенное выражение позволяет рассчитать количество вещества всех остальных реагентов, а, следовательно, их массы и объемы.

Стехиометрические расчеты можно выполнять по закону эквивалентов: эквивалентные количества вступивших в реакцию реагентов и образовавшихся продуктов одинаковы

$$n_{эк}(A) = n_{эк}(B) = n_{эк}(C) = n_{эк}(D).$$

Преимущество стехиометрических расчетов по закону эквивалентов состоит в том, что если известно эквивалентное количество одного из веществ, то отпадает необходимость расчета эквивалентных количеств всех остальных веществ.

Между эквивалентным количеством вещества $n_{эк}(B)$ и количеством вещества n_B существует простая зависимость:

$$n_{эк}(B) = z_B \cdot n_B ,$$

где z_B – эквивалентное число.

Определение эквивалентных чисел различно для обменных и окислительно-восстановительных реакций.

В обменных реакциях эквивалентное число вещества определяется стехиометрией реакции. Если в реакции на одну формульную единицу вещества А требуется b/a формульных единиц вещества В, то $z_B = b/a$.

Например, для реакции

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$$

эквивалентное число $z(H_2SO_4) = 2$, так как на одну формульную единицу H_2SO_4 требуются две формульных единицы КОН, а эквивалентное число $z(KOH) = 1$.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентные числа окислителя и восстановителя определяют по числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя или отдает одна формульная единица восстановителя. Например, в полуреакции

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$z(MnO_4^-) = 5$, значение $z(KMnO_4) = 5$.

Эквивалентное количество вещества:

$$n_{эк}(B) = z_B \cdot n_B = z_B \frac{m_B}{M_B}.$$

Эквивалентная масса вещества: $M_{эк}(B) = \dfrac{M_B}{z_B}$.

Эквивалентный объем газа: $V_{эк}(B) = \dfrac{V_M}{z_B}$.

Эквивалентное количество газа: $n_{эк}(B) = \dfrac{V_B}{V_{эк}(B)} = \dfrac{V_B \cdot z}{V_M}$.

Пример 1. Смесь медных и магниевых опилок массой 1,5 г обработали избытком соляной кислоты. В результате реакции выделился водород объемом 560 мл (нормальные условия). Определите массовую долю меди в смеси.

Первый способ решения задачи

Из двух металлов с раствором соляной кислоты взаимодействует только магний:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow.$$

Определяем количество выделившегося водорода:

$$n(H_2) = \frac{0,56}{22,4} = 0,025 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует: $n(Mg) = n(H_2) = 0,025$ моль.

Находим массу магния:

$m(Mg) = n(Mg) \cdot M(Mg)$; $m(Mg) = 0,025 \cdot 24 = 0,6$ г.

Масса меди в смеси равна:

$m(Cu) = m(\text{смеси}) - m(Mg)$; $m(Cu) = 1,5 - 0,6 = 0,9$ г.

Определяем массовую долю меди в смеси:

$$\omega(Cu) = \frac{m(Cu)}{m(\text{смеси})}; \quad \omega(Cu) = \frac{0,9}{1,5} = 0,6 \text{ или } 60\ \%.$$

Ответ: 60 %.

Второй способ решения задачи

Определяем эквивалентные числа веществ по уравнению реакции:

$z(HCl) = 1$, $z(Mg) = 2$, $z(H_2) = 2$, $z(MgCl_2) = 2$.

Определяем эквивалентное количество водорода:

$$n_{эк}(H_2) = \frac{V_0(H_2)}{V_M} \cdot z_{H_2}; \quad n_{эк}(H_2) = \frac{0,56 \cdot 2}{22,4} = 0,05 \text{ моль.}$$

По закону эквивалентов: $n_{эк}(Mg) = n_{эк}(H_2) = 0,05$ моль.

Находим массу магния:

$$m(Mg) = n_{эк}(Mg) \cdot M_{эк}(Mg) = \frac{n_{эк}(Mg) \cdot M(Mg)}{z(Mg)};$$

$$m(Mg) = \frac{0,05 \cdot 24}{2} = 0,6 \text{ (г).}$$

Масса меди в смеси равна:

$m(Cu) = m(\text{смеси}) - m(Mg)$; $m(Cu) = 1,5 - 0,6 = 0,9$ г.

Массовая доля меди в смеси:

$$\omega(Cu) = \frac{m(Cu)}{m(\text{смеси})}; \quad \omega(Cu) = \frac{0,9}{1,5} = 0,6 \text{ или } 60\ \%.$$

Ответ: 60 %.

Пример 2. Какой объем займет при температуре 20 °С и давлении 250 кПа аммиак массой 51 г?

Решение

Определяем количество аммиака:

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)}; \quad n(NH_3) = \frac{51}{17} = 3 \text{ моль.}$$

Объем аммиака при нормальных условиях составляет:

$V_0(NH_3) = n(NH_3), V_M$; $V_0(NH_3) = 3 \cdot 22,4 = 67,2$ л.

Приводим объем аммиака к данным условиям [T = 273 + 20 = 293 K], используя выражение:

$$\frac{PV}{T}=\frac{P_0V_0}{T_0}.\ V=\frac{P_0V_0T}{PT_0};\ V(NH_3)=\frac{101{,}3\cdot 67{,}2\cdot 293}{250\cdot 273}=29{,}2\ \text{л.}$$

Ответ: 29,2 л.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Определите объём, занимаемый 0,7 кг азота при 21 ºС и давлении 142,0 кПа.

Ответ: 43 л.

2. Какой объем водорода при 17 ºС и давлении 102,4 кПа выделится при растворении 1,5 кг цинка в соляной кислоте?

Ответ: 0,54 $м^3$.

3. Вычислите массу 2 л водорода при 15 ºС и давлении 100,7 кПа.

Ответ: 0,163 г.

4. Для наполнения аэростатов в полевых условиях иногда используют взаимодействие гидрида кальция с водой. Сколько килограммов гидрида кальция придется израсходовать для наполнения аэростата объемом 500 $м^3$ (н. у.)?

Ответ: 468,75 кг.

5. Смешали 7,3 г хлороводорода HCl с 4,0 г. аммиака Сколько граммов хлорида аммония образуется? Определите массу оставшегося после реакции газа.

Ответ: 10 г NH_4Cl; 0,6 г NH_3

6. Определите массу твердого продукта реакции между 9,8 л сероводорода и 17,5 л оксида серы(IV) (н. у.).

Ответ: 21,0 г.

7. Какая масса магнетита Fe_3O_4, имеющего 10 % (масс.) примесей, потребуется для получения 4 т железа?

Ответ: 6,14 т.

8. Баллон вместимостью 25 л наполнен газообразным кислородом под давлением $1{,}5\cdot 10^6$ Па при температуре 20 ºС. Определите количество вещества кислорода в баллоне.

Ответ: 15,4 моль.

9. Рассчитайте массу алюминия, вступившего в реакцию с разбавленной серной кислотой, если собрано 10,24 л газа (н. у.). В решении используйте закон эквивалентов.

Ответ: 8,22 г.

10. На нейтрализацию 2,45 г серной кислоты идёт 2 г гидроксида натрия. Определите эквивалентную массу кислоты.

Ответ: 49,0 г/моль.

11. Соединение P_xH_y содержит 6,11 % (масс.) водорода. Плотность пара этого соединения по аргону равна 1,652. Установите формулу вещества.

Ответ: P_2H_4.

12. Какая масса технического железа, содержащего 18 % (масс.) примесей, требуется для вытеснения из водного раствора сульфата никеля(II) 7,42 г никеля?

Ответ: 8,60 г.

13. При взаимодействии ортофосфорной кислоты со щелочью образовалась соль Na_2HPO_4. Найдите для этого случая значение эквивалентной массы ортофосфорной кислоты.

14. Оксид углерода(IV) пропустили через насыщенный водный раствор гидроксида кальция. Вначале образовался белый осадок, который затем растворился. Составьте уравнения реакций. Определите суммарный объем газа (н. у.), потраченного на образование 74,07 г осадка и последующего перевода его в раствор.

Ответ: 33,15 л.

15. В сосуд, содержащий 80,2 г воды, поместили 4,6 г металлического натрия. Вычислите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе.

Ответ: 9,46 % (масс.).

16. Какой из минералов бора экономически выгоднее перевозить из карьера на завод: кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, тинкалконит $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ или тинкал $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$? Вычислите массовую долю бора в каждом минерале.

17. При обработке 40 г смеси порошков алюминия и меди раствором гидроксида натрия получено 7,6 л водорода (н. у.). Вычислите массовую долю меди в смеси.

Ответ: 84,75 % (масс.).

18. Рассчитайте массовую долю титана в его минералах: рутил (TiO_2); ильменит $(TiFe)O_3$; перовскит $(CaTi)O_3$; сфен $CaTi(SiO_4)O$.

Ответ: 59,94 % (масс.); 31,56 % (масс.); 35,22 % (масс.); 24,42 % (масс.).

19. Раствор, содержащий 34 г $AgNO_3$, смешали с раствором, содержащим такую же массу NaCl. Весь ли нитрат серебра вступил в реакцию? Сколько граммов AgCl получилось в результате реакции?

Ответ: 28,7 г AgCl.

20. При сжигании 3 г антрацита получилось 5,3 л CO_2. Определите массовую долю углерода в антраците.

Ответ: 94,3 %(масс.)

ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Энергетика химических процессов

При решении задач используйте важное следствие из закона Гесса: стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ. При каждом суммировании учитывайте стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Например, для реакции

$$aA + bB = cC + dD$$

изменение энтальпии рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H^o_{х.р.} = \sum \Delta H^o \text{ (продуктов реакции)} - \sum \Delta H^o \text{ (исходных веществ)}$$

или

$$\Delta H^o_{х.р.} = \sum (c\Delta H^o_C + d\Delta H^o_D) - \sum (a\Delta H^o_A + b\Delta H^o_B),$$

где, a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты; ΔH^o_A, ΔH^o_B, ΔH^o_C, ΔH^o_D – стандартные энтальпии образования веществ A, B, C и D, кДж/моль.

Если $\Delta H^o_{х.р.}$ известно, то можно подсчитать неизвестную величину энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, выразив её из того же уравнения.

Аналогично рассчитывают изменение энтропии ($\Delta S^o_{х.р}$, Дж/(моль·К)) и изменение энергии Гиббса ($\Delta G^o_{х.р.}$, кДж/моль) в химических процессах:

$$\Delta S^o_{х.р.} = \sum (c\Delta S^o_C + d\Delta S^o_D) - \sum (a\Delta S^o_A + b\Delta S^o_B);$$

$$\Delta G^o_{х.р.} = \sum (c\Delta G^o_C + d\Delta G^o_D) - \sum (a\Delta G^o_A + b\Delta G^o_B).$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции при стандартных условиях можно подсчитать и по уравнению

$$\Delta G^o_{х.р.} = \Delta H^o_{х.р.} - T\Delta S^o_{х.р.}.$$

По знаку $\Delta G^o_{х.р.}$ определяют возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных условиях. Если $\Delta G^o_{х.р.} < 0$, то процесс возможен при данных условиях, если $\Delta G^o_{х.р.} > 0$, реакция не осуществляется. При $\Delta G = 0$ все вещества в системе находятся в химическом равновесии. Температуру, при которой $\Delta G = 0$, определяют из уравнения Гиббса:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

При этой температуре обе реакции прямая и обратная равновероятны. Иногда ее называют температурой начала реакции. Она позволяет судить о начале развития реакции в желаемом направлении.

При решении задач используйте данные табл. 1 приложения.

Пример 1. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:

$$C_2H_6\text{ (г.)} + {}^7/_2O_2\text{ (г.)} = 2CO_2\text{ (г.)} + 3H_2O\text{ (ж.)}; \qquad \Delta H^o_{298} = -1559{,}9\text{ кДж.}$$

Найдите стандартную энтальпию образования этана.

Решение

Для решения задачи применяем следствие из закона Гесса: стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.

$$\Delta H^o_{298\ х.р} = [2\Delta H^o_{298}(CO_2\text{ (г.)}) + 3\Delta H^o_{298}(H_2O\text{ (ж.)})] - [\Delta H^o_{298}(C_2H_6\text{ (г.)} + {}^7/_2\Delta H^o_{298}(O_2\text{ (г.)})].$$

Учитывая, что стандартные энтальпии образования простых веществ условно приняты равными нулю ($\Delta H^o_{298}(O_2\text{ (г.)}) = 0$), определяем стандартную энтальпию образования этана:

$$\Delta H^o_{298}(C_2H_6\text{ (г.)}) = 2\Delta H^o_{298}(CO_2\text{ (г.)}) + 3\Delta H^o_{298}(H_2O\text{ (ж.)}) \qquad \Delta H^o_{298\ х.р}.?$$

Из табл. 1 приложения выписываем стандартные энтальпии образования CO_2 (г.) и H_2O (ж.) и находим стандартную энтальпию образования этана:

$$\Delta H^o_{298}(C_2H_6\ (г.)) = 2\cdot(-393,5) + 3\cdot(-285,8) - (-1559,9) = -84,5\ кДж/моль.$$

Ответ: – 84,5 кДж/моль.

Пример 2. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:

$$Fe_2O_3\ (к.) + 3H_2\ (г.) = 2Fe\ (к.) + 3H_2O\ (ж.).$$

Возможно ли осуществление этой реакции при стандартных условиях?

Решение

Из табл. 1 приложения выписываем значения ΔH^o_{298} и ΔS^o_{298} для всех веществ, участвующих в реакции, и по закону Гесса вычисляем ΔH^o_{298} и ΔS^o_{298} реакции:

$$\Delta H^o_{298} = 3\Delta H^o_{298}(H_2O\ (ж.)) - \Delta H^o_{298}(Fe_2O_3\ (к.));$$

$$\Delta H^o_{298} = 3\cdot(-285,8) - (-821,3) = -857,4 + 821,3 = -36,1\ кДж;$$

$$\Delta S^o_{298} = [3\Delta S^o_{298}(H_2O\ (ж.)) + 2\Delta S^o_{298}(Fe\ (к.))] - [\Delta S^o_{298}(Fe_2O_3\ (к.)) + 3\Delta S^o_{298}(H_{2\ (г.)})];$$

$$\Delta S^o_{298} = [3\cdot 70,0 + 2\cdot 27,2] - [90,0 + 3\cdot 130,6] = -217,4\ Дж/К.$$

По найденным значениям H^o_{298} и S^o_{298} вычисляем ΔG^o_{298} реакции:

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - T\cdot S^o_{298} = -36,1 - 298\cdot(-217,4\cdot 10^{-3}) = 28,7\ кДж.$$

Положительное значение ΔG^o_{298} указывает на невозможность восстановления Fe_2O_3 водородом при стандартных условиях. При этих условиях идет обратная реакция – реакция окисления железа (коррозия), для которой $\Delta G^o_{298} = -28,7$ кДж.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 1116,7 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции взаимодействия оксида меди(II) с хлороводородом имеет вид:

$$CuO\ (к.) + 2HCl\ (г.) = CuCl_2\ (к.) + H_2O\ (ж.);\quad \Delta H^o_{298} = -63,5\ кДж.$$

Сколько теплоты выделится при взаимодействии 300 г оксида меди(II)?

Ответ: –239,6 кДж.

3. Рассчитайте изменение энтальпии при образовании в стандартных условиях из простых веществ 5,1 г Al_2O_3.

Ответ: –83,8 кДж.

4. Вычислите энтальпию перехода графита в алмаз, если известно, что энтальпия образования оксида углерода(IV) из графита равна –393,5 кДж/моль, а из алмаза –395,4 кДж/моль.

Ответ: 1,9 кДж/моль.

5. Сожжены равные объемы водорода и ацетилена, взятые при одинаковых условиях. В каком случае выделилось больше теплоты? Во сколько раз?

Ответ: 5,2 раза.

6. Вычислите стандартную энтальпию реакции между оксидом железа(III) и алюминием. Экзо- или эндотермическая эта реакция?

Ответ: 853,7 кДж.

7. При сгорании газообразного этана C_2H_6 в кислороде образуются CO_2 (г.) и H_2O (ж.). Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив стандартную энтальпию реакции.

Ответ: –1559,9 кДж.

8. Как изменяется энтропия изолированной системы, в которой протекает реакция:

$$4NH_3\ (г.) + 3O_2\ (г.) = 2N_2\ (г.) + 6H_2O\ (г.)?$$

Используя данные табл. 1 приложения, вычислите стандартную энтропию этой реакции.

Ответ: 130,4 Дж/К.

9. Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования 1 моль оксида железа(III) из простых веществ по следующим данным:

$$2Fe\ (к.) + O_2\ (г.) = 2FeO\ (к.);\quad S^o_{298} = –137,7\ Дж/К;$$

$$4FeO\ (к.) + O_2\ (г.) = 2Fe_2O_3\ (к.);\quad S^o_{298} = –268,3\ Дж/К.$$

Ответ: – 71,8 Дж/(моль·К).

10. Рассчитайте изменение энтропии реакции

$$CO_2\ (г.) = CO\ (г.) + {}^1/_2O_2\ (г.).$$

Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно в изолированной системе в стандартных условиях?

Ответ: 86,3 Дж/К.

11. Возможна ли в стандартных условиях реакция

$$2SO_2\ (г.) + O_2\ (г.) = 2SO_3\ (г.),$$

для которой ΔH^o_{298} = – 198 кДж и ΔS^o_{298} = – 197 Дж/К. Ответ подтвердите расчётом стандартной энергии Гиббса реакции.

12. На основании значений ΔH^o_{298} и ΔS^o_{298} участвующих в процессе веществ вычислите изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции:

$$CO_2\ (г.) + 4H_2\ (г.) = CH_4\ (г.) + 2H_2O\ (ж.).$$

Ответ: – 130,9 кДж.

13. Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции по значениям стандартных энергий Гиббса образования сложных веществ:

$$CaCO_3\ (к.) = CaO\ (к.) + CO_2\ (г.).$$

Ответ: 130,2 кДж.

14. В каком направлении самопроизвольно протекает реакция:

$$Fe_2O_3\ (к.) + 3H_2\ (г.) = 2Fe\ (к.) + 3H_2O\ (г.)?$$

Необходимые для расчета ΔG^o_{298} реакции значения ΔH^o_{298} и ΔS^o_{298} реагирующих веществ и продуктов реакции см. табл. 1 приложения.

Ответ: 54,4 кДж.

15. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции при 298 К в закрытой системе, вычислив ΔG^o_{298} реакции (ΔG^o_{298} H_2O_2 (ж.) = –117,6 кДж):

$$H_2O\ (ж.) + {}^1/_2O_2\ (г.) = H_2O_2\ (ж.).$$

Ответ: 119,9 кДж.

16. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции:

$$4CO\ (г.) + 2H_2O\ (г.) = CH_4\ (г.) + 3CO_2\ (г.).$$

Возможна ли эта реакция в стандартных условиях?

Ответ: –227,3 кДж.

17. По значениям стандартных энергий Гиббса образования сложных веществ рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции:

$$Hg_2Cl_2\,(к.) = HgCl_2\,(к.) + Hg\,(ж.).$$

Ответ: 24,9 кДж.

18. При какой температуре наступит равновесие в системе:

$$CO\,(г.) + 2H_2\,(г.) \leftrightarrow CH_3OH\,(ж.); \quad H_T = -128{,}1\ кДж?$$

Ответ: 385,8 К.

19. Термохимическое уравнение взаимодействия метана с оксидом углерода(IV) имеет вид:

$$CH_4\,(г.) + CO_2\,(г.) \leftrightarrow 2CO\,(г.) + 2H_2\,(г.); \quad H_T = 247{,}4\ кДж.$$

При какой температуре начнется реакция при выходе из состояния равновесия?

Ответ: 965,5 К.

20. Будет ли самопроизвольно в закрытой системе протекать реакция (Т = 298 К):

$$2SO_3\,(г.) = 2SO_2\,(г.) + O_2\,(г.)?$$

2.2. Химическая кинетика и равновесие

Расчет скорости и константы скорости гомогенных и гетерогенных реакций производят в соответствии с законом действия масс и правилом Вант-Гоффа. Математическим выражением закона действия масс является кинетическое уравнение. Например, кинетическое уравнение для тримолекулярной гомогенной реакции:

$$2A + B = A_2B,$$

имеет вид: $\upsilon = kC_A^2 \cdot C_B$ или $\upsilon = k[A]^2 \cdot [B]$,

где υ – скорость реакции; C_A и C_B или [A] и [B] – исходные или равновесные концентрации реагентов A и B, моль/л; k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и температуры. В гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции, и поэтому их не включают в кинетическое уравнение.

Правило Вант-Гоффа выражает эмпирическую зависимость скорости реакции (или константы скорости реакции, когда концентрации реагентов равны единице) от температуры и может быть записано в виде

$$\frac{\upsilon_{T+\Delta T}}{\upsilon_T} = \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\Delta T/10},$$

где υ_T и k_T – скорость и константа скорости реакции при температуре T; $\upsilon_{T+\Delta T}$ и $k_{T+\Delta T}$ – те же величины при температуре (T+ΔT); температурный коэффициент скорости реакции, значение которого для большинства реакций лежит в пределах 2÷4.

Химическое равновесие наступает при равенстве скоростей прямой и обратной реакции. Количественной мерой химического равновесия служит константа равновесия. Например, для обратимой гомогенной реакции:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

выражение константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{или} \quad K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Концентрации веществ, входящие в выражения константы равновесия, называются равновесными. Если они известны, то легко можно вычислить величину K. Чтобы рассчитать равновесную концентрацию исходного вещества (A или B), следует от его начальной концентрации ($[A]_o$ или $[B]_o$) вычесть количество моль, израсходованных к моменту равновесия. Равновесная концентрация продукта реакции (C или D) равна количеству моль, образовавшихся к моменту равновесия, при условии, что начальная концентрация ($[C]_o$ или $[D]_o$) равна нулю.

Константа равновесия K_T химической реакции при температуре T связана со стандартным изменением энергии Гиббса этой реакции ΔG^o_T уравнением

$$\Delta G^o_T = -2{,}3RT \cdot \lg K_T.$$

При 298 K (25 ºC) это уравнение примет вид

$$\Delta G^o_{298} = -5{,}696 \cdot \lg K_{298}.$$

При изменении условий протекания реакции (температуры, давления, концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ) скорости прямого и обратного процессов изменяются неодинаково, и химическое равновесие нарушается, наблюдается смещение химического равновесия. Направление этого смещения подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в сторону ослабления воздействия.

Пример 1

Реакция между веществами A и B протекает по уравнению 2A + B = C; концентрация вещества A равна 8 моль/л, а 5 моль/л. Константа скорости реакции равна 0,5 $л^2/(моль^2 \cdot с)$. Вычислите скорость химической реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 50 % вещества B.

Решение

Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам:

$$\upsilon = kC_A^2 \cdot C_B.$$

Скорость химической реакции в начальный момент равна

$$\upsilon_1 = 0{,}5 \cdot 8^2 \cdot 5 = 160{,}0 \text{ моль/(л·с)}.$$

По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 50 % вещества В. Концентрация вещества В станет равной:

$$5 \cdot 0{,}5 = 2{,}5 \text{ моль/л},$$

концентрация вещества В уменьшится на 5,0 – 2,5 = 2,5 моль/л.

Вещества А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1, поэтому концентрация вещества А уменьшится на:

$$2{,}5 \cdot 2 = 5{,}0 \text{ моль/л}$$

и станет равной 8 – 5,0 = 3,0 моль/л., следовательно,

$$\upsilon_2 = 0{,}5 \cdot 3^2 \cdot 2{,}5 = 11{,}25 \text{ моль/(л·с)}.$$

Ответ: 160,0 моль/(л·с); 11,25 моль/(л·с).

Пример 2. Считая, что $\Delta H°$ и $\Delta S°$ реакции

$$2SO_2\,(г.) + O_2\,(г.) = 2SO_3\,(г.); \quad \Delta H^o_{298} = -197{,}8 \text{ кДж/моль}$$

не зависят от температуры, найдите температуру, при которой константа равновесия этой реакции равна единице.

Решение

Константа равновесия химической реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G^o_{298} = -2{,}3RT \cdot \lg K_{298}.$$

При $K_T = 1 (\lg l = 0)$ $\quad \Delta G^o_{298} = 0$ и $\Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} = 0$;.

$$T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}}$$

Найдем изменение энтропии реакции в стандартных условиях, используя данные табл. 1 приложения:

$$S^o_{298} = 2 \cdot 256{,}2 - (2 \cdot 248{,}1 + 205{,}0) = -188{,}8 \text{ Дж/К}.$$

$$T = \frac{-197{,}8}{-188{,}8 \cdot 10^{-3}} = 1048 \text{ К}.$$

Ответ: 1048 К.

Пример 3. Вычислите, во сколько раз возрастет скорость реакции при изменении температуры от 35 до 55 °С, если температурный коэффициент скорости этой реакции равен 3.

Решение

Температурный коэффициент скорости реакции показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 °С. В общем виде зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{\upsilon_{T_2}}{\upsilon_{T_1}} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}; \quad \frac{\upsilon_{T_2}}{\upsilon_{T_1}} = 3^{(55-35)/10} = 3^2 = 9.$$

Ответ: в 9 раз.

Пример 4. Во сколько раз увеличится скорость реакции в системе

$$CO_2\,(г.) + 4H_2\,(г.) = CH_4\,(г.) + 2H_2O\,(ж.),$$

если давление газовой смеси увеличится в 2 раза?

Решение

Обозначим исходные концентрации реагирующих веществ:

$$C_1(CO_2) = a;\ C_1(H_2) = b;\ \text{тогда скорость } \upsilon_1 = k \cdot a \cdot b^4.$$

Увеличение давления в два раза соответствует уменьшению объема в два раза и увеличению концентрации каждого из реагирующих веществ в два раза:

$$C_2(CO_2) = 2a,\ C_2(H_2) = 2b.$$

При новых концентрациях реагентов скорость реакции будет равна:

$$\upsilon_2 = k \cdot 2a \cdot (2b)^4 = 32k \cdot a \cdot b^4 = 32\upsilon_1,$$

$$\text{или } \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = \frac{32k \cdot a \cdot b^4}{k \cdot a \cdot b^4} = 32.$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 32 раза.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Предложите оптимальное изменение термодинамических параметров Т и Р для увеличения выхода продуктов в системах:

а) $CO_2\,(г.) + 2SO_3\,(г.) \leftrightarrow CS_2\,(г.) + 4O_2\,(г.)$; $\Delta H° > 0$;

б) $2CuO\,(к.) + CO_2\,(г.) + H_2O\,(г.) \leftrightarrow (CuOH)_2CO_3\,(к.)$; $\Delta H° < 0$.

2. При некоторых температуре и давлении в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,03 моль оксида азота(IV). Вычислите константу скорости прямой реакции, протекающей по уравнению

$$2NO_2\,(г.) \leftrightarrow N_2O_4\,(г.),$$

если скорость реакции равна 1,08 моль/(л·с).

Ответ: 300 л/(моль·с).

3. При некоторой температуре равновесная газовая смесь объёмом 10 л имеет следующий состав: CO – 11,2 г; Cl_2 – 14,2 г; $COCl_2$ – 19,8 г. Вычислите при данных условиях значение константы равновесия реакции:

$$CO\ (г.) + Cl_2\ (г.) \leftrightarrow COCl_2\ (г.).$$

Ответ: 25.

4. В химических системах:

а) $4NH_3\ (г.) + 5O_2\ (г.) \leftrightarrow 4NO\ (г.) + 6H_2O\ (г.)$;

б) $TiO_2\ (к.) + 2C\ (к.) + 2Cl_2\ (г.) \leftrightarrow TiCl_4\ (г.) + 2CO\ (г.)$.

при P, V, T = const установилось состояние равновесия. На основании закона действующих масс составьте выражение константы равновесия.

5. В гомогенных химических системах:

а) $2NH_3\ (г.) + 3Cl_2\ (г.) \leftrightarrow N_2\ (г.) + 6HC1\ (г.)$; $K = 1 \cdot 10^{-6}$;

б) $2H_2S\ (г.) + 3O_2\ (г.) \leftrightarrow 2SO_2\ (г.) + 2H_2O\ (г.)$; $K = 3 \cdot 10^{5}$.

при P, V, T = const установилось состояние равновесия. На основании закона действующих масс составьте выражение константы равновесия. По данным значениям констант равновесия укажите, исходные вещества или продукты преобладают в равновесной смеси веществ.

6. На основании принципа Ле Шателье определите, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах:

а) $6HF\ (г.) + N_2\ (г.) \leftrightarrow 2NF_3\ (г.) + 3H_2\ (г.)$; $\Delta H° > 0$;

б) $2O_3\ (г.) \rightarrow 3O_2\ (г.)$; $\Delta H° < 0$.

7. Рассчитайте константу равновесия реакции:

$$3A\ (г.) + 4B\ (г.) \leftrightarrow C\ (г.) + 2D\ (г.),$$

если известны (при T = const) равновесные концентрации веществ (моль/л): [A] – 0,05; [B] – 0,21; [C] – 0,94; [D] – 0,77.

Ответ: $2{,}29 \cdot 10^{6}$.

8. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе:

$$N_2\ (г.) + 3H_2\ (г.) \leftrightarrow 2NH_3\ (г.),$$

чтобы скорость реакции возросла в 100 раз?

Ответ: в 4,64 раза.

9. Во сколько раз следует увеличить давление в системе, чтобы скорость образования NO_2 по реакции

$$2NO\ (г.) + O_2\ (г.) \leftrightarrow 2NO_2\ (г.)$$

возросла в 1000 раз?

Ответ: в 10 раз.

9. Реакция между оксидом азота(II) и хлором протекает по уравнению

$$2NO\ (г.) + Cl_2\ (г.) \leftrightarrow 2NOC1\ (г.).$$

Как изменится скорость реакции при увеличении: а) концентрации оксида азота(II) в два раза; б) концентрации хлора в два раза; в) концентрации обоих веществ в два раза?

Ответ: а) в 4 раза; б) в 2 раза; в) в 8 раз.

10. При состоянии равновесия в системе:

$$N_2\ (г.) + 3H_2\ (г.) \leftrightarrow 2NH_3\ (г.); \quad \Delta H° = -92{,}4\ кДж$$

равновесные концентрации участвующих веществ равны (моль/л): $[N_2]$ – 3; $[H_2]$ – 9; $[NH_3]$ – 4. Определите: а) константу равновесия; б) в каком направлении сместится равновесие с ростом температуры; в) в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объём реакционного сосуда?

Ответ: а) $7{,}3 \cdot 10^{-3}$.

12. При 20 °С константа скорости некоторой реакции равна 10^{-4} мин$^{-1}$, а при 50 °С – $8 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

Ответ: 2.

13. Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на 40 ºС, если = 2?

Ответ: в 16 раз.

14. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если константа скорости при 120 ºС составляет $5{,}88 \cdot 10^{-4}$, а при 170 ºС равна $6{,}7 \cdot 10^{-2}$.

Ответ: 2,5.

1**5.** Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 ºС?

Ответ: в 8 раз.

16. Для какой реакции (прямой или обратной) энергия активации больше, если прямая реакция сопровождается выделением теплоты? Ответ обоснуйте.

17. Система: $C\ (графит) + CO_2\ (г.) \leftrightarrow 2CO\ (г.);\ \Delta H° = 172{,}5\ кДж$

находится в состоянии равновесия. Укажите: а) как изменится содержание CO в равновесной смеси с повышением температуры при неизменном давлении; б) изменится ли константа равновесия при повышении общего давления и неизменной температуре, при увеличении температуры, при введении в систему катализатора?

18. Исходя из равенства скоростей прямой и обратной реакций, выведите выражения констант равновесия следующих систем:

а) $2SO_2\ (г.) + O_2\ (г.) \leftrightarrow 2SO_3\ (г.)$;

б) $3Fe\ (к.) + 4H_2O\ (г.) \leftrightarrow Fe_3O_4\ (к.) + 4H_2\ (г.)$.

19. При некоторой постоянной температуре известны значения констант равновесия гомогенных реакций:

а) $2CO_2\ (г.) \leftrightarrow 2CO\ (г.) + O_2\ (г.)$; $K_1 = 0{,}25$;

б) $2SO_2\ (г.) + O_2\ (г.) \leftrightarrow 2SO_3\ (г.)$; $K_2 = 0{,}61$.

Рассчитайте константу равновесия процесса:

$$SO_2\ (г.) + CO_2\ (г.) \leftrightarrow SO_3\ (г.) + CO\ (г.).$$

Ответ: 0,39.

20. При T = const известны константы равновесия реакций:

а) $Fe\ (к.) + CO_2\ (г.) \leftrightarrow FeO\ (к.) + CO\ (г.)$; $K_1 = 215$;

б) $Fe\ (к.) + H_2O\ (г.) \leftrightarrow FeO\ (к.) + H_2\ (г.)$; $K_2 = 163$.

Рассчитайте константу равновесия процесса:

$$CO_2\ (г.) + H_2\ (г.) \leftrightarrow CO\ (г.) + H_2O\ (г.).$$

Ответ: 1,32.

ТЕМА 3. РАСТВОРЫ

3.1. Концентрация раствора

Концентрация – это величина, определяющая количественный состав раствора. Способы выражения концентрации не учитывают того, что происходит с веществом при растворении.

Массовая доля растворённого вещества В (ω_B) представляет собой отношение массы растворённого вещества (m_B) к массе раствора (m_p):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot \rho},$$

где ρ – плотность раствора, г/мл; кг/л; Vp – объём раствора, л.

Массовая доля величина безразмерная. Если значение ω_B умножить на 100, получим массовую долю, выраженную в процентах, % (масс.).

Мольная доля вещества В (X_B) равна отношению количества вещества (n_B) к суммарному количеству всех веществ, образующих раствор:

$$X_B = \frac{n_B}{\sum n_i}, \text{ где } \sum n_i = n_B + n_1 + n_2 + \cdots n_i.$$

Мольная доля – величина безразмерная. Если значение X_B умножить на 100, получим мольную долю, выраженную в процентах, % (мол.).

Объёмная доля вещества В (φ_B) равна отношению объёма растворённого вещества (V_B) к объёму всего раствора (V_p):

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_p}.$$

Объёмная доля – величина безразмерная. Если значение φ_B умножить на 100, получим объёмную долю, выраженную в процентах, % (об.).

Молярную концентрацию (молярность) растворённого вещества В (C_B) определяют как отношение количества вещества (n_B) к объёму раствора (V_p):

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_p},$$

где $M_в$ – молярная масса растворённого вещества, г/моль.

Единица измерения молярной концентрации – моль/л, сокращенное обозначение М.

Эквивалентная концентрация (нормальность) растворённого вещества В ($C_{эк}(B)$) представляет собой отношение количества вещества эквивалентов ($n_{эк}(B)$) к объёму раствора (V_p):

$$C_{эк}(B) = \frac{n_{эк}(B)}{V_p}.$$

Единица измерения эквивалентной концентрации – моль/л, сокращённое обозначение – н.

Эквивалентная концентрация растворённого вещества В в конкретной реакции всегда в z_B раз больше его молярной концентрации:

$$C_{эк}(B) = z_B \cdot C_B.$$

Моляльную концентрацию (моляльность) растворённого вещества В ($C_m(B)$), определяют из отношения количества вещества (n_B) к массе растворителя (m_S), выраженной в килограммах:

$$C_m(B) = \frac{n_B}{m_S}.$$

Единица измерения моляльности раствора моль/кг.

Пример 1. Определите массовую и мольную доли и моляльную концентрацию нитрата натрия в растворе, приготовленном из 10,07 г соли и 190,12 л воды.

Решение

Массовая доля вещества в растворе определяется отношением массы вещества m_B к сумме масс растворенного вещества и растворителя (воды) m_{H_2O}:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_B + m_{H_2O}} = \frac{m_B}{m_B + V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}; \quad \rho_{H_2O} = 1 \text{ г/мл};$$

$$\omega_B = \frac{10{,}07}{10{,}07 + 190{,}12 \cdot 1} = 0{,}05.$$

Мольную долю нитрата натрия в растворе определяем из соотношения:

$$X_B = \frac{n_B}{\sum n_i} = \frac{n_B}{n_B + n_{H_2O}};$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}; \quad n_{NaNO_3} = \frac{m_{NaNO_3}}{M_{NaNO_3}}; \quad n_{H_2O} = \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}};$$

$$M_{NaNO_3} = 85 \text{ г/моль}; \; M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль};$$

$$n_{NaNO_3} = \frac{10{,}07}{85} = 0{,}12 \text{ моль}; \quad n_{H_2O} = \frac{190{,}12 \cdot 1}{18} = 10{,}56 \text{ моль};$$

$$X_B = \frac{0{,}12}{0{,}12 + 10{,}56} = \frac{0{,}12}{10{,}68} = 0{,}01.$$

Моляльную концентрацию раствора нитрата натрия определяем по формуле:

$$C_m = \frac{n_B}{m_S} = \frac{n_B}{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}};$$

$$C_m = \frac{0,12}{190,12 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 0,63 \text{ моль/кг.}$$

Ответ: массовая доля нитрата натрия в растворе равна 0,05 или 5 % (масс.); мольная доля 0,01 или 1 % (мол.); моляльная концентрация 0,63 моль/кг.

Пример 2. Определите молярную концентрацию раствора сульфида натрия с массовой долей 0,06 (плотность раствора равна 1067 г/л).

Решение

Молярную концентрацию раствора сульфида натрия определяем, используя выражение для расчета C_B:

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_p}; \quad V_p = \frac{m_p}{\rho_p}; \quad C_B = \frac{m_B \cdot \rho_p}{M_B \cdot m_p};$$

$$M_{Na_2S} = 78,05 \text{ г/моль.}$$

Отношение $\frac{m_B}{m_p}$ можно заменить на ω_B, тогда

$$C_B = \frac{\omega_B \cdot \rho_p}{M_B} = \frac{0,06 \cdot 1067}{78,05} = 0,82 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 0,82 моль/л или 0,82М.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. При охлаждении 300 г 15%-го (по массе) раствора часть растворённого вещества выпала в осадок, и концентрация раствора стала равной 8 % (масс.). Чему равна масса выпавшего в осадок вещества?

Ответ: 22,83 г.

2. Какие объёмы 2М и 6М растворов нужно смешать для приготовления 500 мл 3М раствора? Изменением объёмов при смешивании пренебречь.

Ответ: 375 мл 2М; 125 мл 6М.

3. В 1 кг воды растворили 666 г КОН; плотность раствора равна 1,395 г/мл. Найдите: а) массовую долю КОН; б) молярность раствора.

Ответ: 39,98 % (масс.); 9,96М.

4. Определите массовую долю (% (масс.)) сульфата железа(II) в растворе, полученном при растворении 208,5 г железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1291,5 г воды.

Ответ: 7,6 % (масс.).

5. Для нейтрализации 1 т сточных вод, содержащих гидроксид натрия, требуется 158,7 мл 30%-й хлороводородной кислоты плотностью 1,15 г/мл. Определите молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе.

Ответ: $1,5 \cdot 10^{-3}$М.

6. Упарили вдвое (по объёму) 4 л 10%-го раствора хлорида натрия плотностью 1,07 г/мл. Определите молярную концентрацию упаренного раствора.

Ответ: 3,66М.

7. Цинк растворили в 11 мл 6,15М раствора хлороводородной кислоты. Какова масса (г) цинка? Какой объём (н. у.) газа выделится при этом?

Ответ: 2,21 г цинка; 0,76 л водорода.

8. В эксикатор залили 200 мл 96%-го раствора серной кислоты (ρ = 1,84 г/мл). Через некоторое время объем раствора увеличился вдвое. Рассчитайте массу поглощенных водяных паров и концентрацию полученного раствора кислоты.

Ответ: 200 г; 62,2 % (масс.).

9. Сколько граммов соли выкристаллизуется при охлаждении до 30 °С 200 г насыщенного при 95 °С раствора сульфата меди? Растворимость сульфата меди при 95 °С составляет 40 г, а при 30 °С – 20 г на 100 г растворителя.

Ответ: 28,57 г.

10. Определите объём воды, необходимый для растворения $6{,}02 \cdot 10^{24}$ молекул оксида серы(VI), чтобы получить раствор серной кислоты 10%-й концентрации.

Ответ: 9 л.

11. Определите, какой объём воды при комнатной температуре надо добавить к 0,5 л раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,4 и плотностью 1430 г/л для приготовления раствора с массовой долей 0,1.

Ответ: 2,15 л.

12. Определите массу нитрата никеля, содержащегося в 200 мл 0,125М раствора.

Ответ: 4,57 г.

3.2. Водородный показатель. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей

Вода является слабым электролитом и диссоциирует на ионы в незначительной степени по уравнению:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Произведение концентраций ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ называется ионным произведением воды, что является константой при данной температуре:

$$K_в = [H^+] \cdot [OH^-]; \text{ при } 22\ ºC\ K_в = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Реакцию среды определяет водородный показатель pH. Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg [H^+].$$

В нейтральной среде pH = 7, в кислых растворах pH < 0, в щелочных растворах pH> 0.

Реакции ионного обмена протекают в растворах или расплавах электролитов между ионами без изменения степени окисления химических элементов. Уравнения реакций ионного обмена записывают виде двух уравнений – молекулярного и ионно-молекулярного. В молекулярных уравнениях все вещества записываются в виде молекул. В ионно-молекулярных уравнениях, вещества,

участвующие в реакции, записываются в той форме, в которой они находятся в растворе: сильные растворимые электролиты – в виде ионов, слабые электролиты, газы или осадки – в виде молекул. При составлении ионно-молекулярных уравнений, ионы не изменяющиеся в реакции не записывают в конечном уравнении.

Ионные реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Ионная реакция протекает, если в растворе образуется слабый электролит (в том числе и комплекс), малорастворимое соединение или газ. Для определения направления реакции необходимо записать ионно-молекулярное уравнение реакции Равновесие смещается в сторону тех соединений, которые образуют меньше ионов в растворе (с меньшими значениями констант ионизации, произведения растворимости или растворимости газов).

В тех случаях, когда малорастворимые вещества, газы, слабые электролиты или комплексы имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, ионное равновесие смещается в сторону наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ.

Пример 1. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции нейтрализации HNO_3 и КОН в водном растворе.

Решение

В молекулярном уравнении реакции нейтрализации

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O$$

HNO_3, КОН, KNO_3 – сильные растворимые электролиты, поэтому в ионно-молекулярном уравнении их записывают в виде ионов; слабый электролит H_2O оставляют в молекулярном виде:

$$H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- = K^+ + NO_3^- + H_2O.$$

Одинаковые (неизменяющиеся) ионы NO_3^- и K^+ до и после знака равенства не записывают в ионно-молекулярное уравнение:

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой называют гидролизом соли. Вследствие связывания ионов соли с ионами воды в мало диссоциирующие соединения (молекулы или ионы) нарушается равновесие диссоциации воды в сторону её усиления и накопления в растворе ионов H^+ или OH^-. При этом изменяется значение водородного показателя (pH) раствора. Гидролиз солей может быть обратимым и необратимым.

Причиной гидролиза соли является наличие в ней ионов слабого электролита: основания или кислоты. Различают гидролиз соли по:

а) катиону (катион слабого основания);

б) аниону (анион слабой кислоты);

в) катиону и аниону (катион и анион слабых электролитов).

Соли, образованные многозарядным катионом или многозарядным анионом, гидролизуются ступенчато с образованием малодиссоциированных гидроксокатионов или гидроанионов. При комнатной температуре, как правило, гидролиз идет по первой ступени. Примеры записи уравнений гидролиза (подчеркнуты ионы, взаимодействующие с водой и являющиеся причиной гидролиза):

1. Гидролиз по катиону:

$$CuSO_4 = \underline{Cu^{2+}} + SO_4^{2-};$$
$$Cu^{2+} + HOH \leftrightarrow CuOH^+ + H^+ \text{ (I ступень гидролиза);}$$
$$2CuSO_4 + 2HOH \leftrightarrow (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4; \text{ среда кислая, pH} < 7.$$

2. Гидролиз по аниону:

$$K_3PO_4 = 3K^+ + \underline{PO_4}^{3-};$$
$$PO_4^{3-} + HOH \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^- \text{ (I ступень гидролиза);}$$
$$K_3PO_4 + HOH \leftrightarrow K_2HPO_4 + KOH; \text{ среда щелочная, pH} > 7.$$

3. Гидролиз по катиону и аниону:

$$CH_3COONH_4 = \underline{CH_3COO^-} + \underline{NH_4}^+;$$
$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH;$$
$$CH_3COONH_4 + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH.$$

Соли, образованные катионами слабых оснований и анионами слабых кислот (оба иона многозарядные), гидролизуются полностью, необратимо. Поэтому в таблице растворимости (табл. 3 приложения) для этих солей показан прочерк, т. к. они в растворе не могут существовать. Например, при сливании растворов $AlCl_3$ и Na_2S проходит реакция:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl;$$
$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

13. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций:

а) $Na_2S + FeSO_4 \rightarrow$ **…**;

б) $Na_2S + HCl \rightarrow$ **…**;

в) $Pb(NO_3)_2 + NaI \rightarrow$ **….**

14. Объясните с помощью ионно-молекулярных уравнений, что произойдет при смешивании ионов в растворе:

а) Na^+, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, H^+;

б) Al^{3+}, SO_4^{2-}, Cl^- , H^+;

в) Fe^{3+}, OH^-, K^+, NO_3^-;

г) K^+, OH^-, Fe^{3+}, Cl^-;

д) Ca^{2+}, OH^-, Zn^{2+}, PO_4^{3-}.

15. По ионным схемам составьте молекулярные уравнения реакций:

а) $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$;

б) $Fe(OH)_3 +$ **…** $\rightarrow Fe^{3+} +$ **…**;

в) $Pb^{2+} +$ **…** $\rightarrow PbS\downarrow$;

г) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$;

д) $2H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + SO_2$.

16. Составьте ионно-молекулярные уравнения данных реакций (предварительно подберите коэффициенты):

а) $Na_2S + ZnCl_2 \rightarrow ZnS\downarrow + NaCl$;

б) $Na_2CO_3 + BaC1_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + NaCl$;

в) $K_2CO_3 + CaC1_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + KCl$;

г) $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + NaCl$;

д) $Pb(NO_3)_2 + NaI \rightarrow PbI_2\downarrow + NaNO_3$.

17. По ионно-молекулярным уравнениям реакций составьте молекулярные:

а) $Al(OH)^{2+} + H^+ = Al^{3+} + H_2O$;

б) $HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$;

в) $Fe(OH)_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$.

18. Составьте молекулярные уравнения по следующим ионно-молекулярным уравнениям реакций:

а) $P_2O_5 + 6OH^- = 2PO_4^{3-} + 3H_2O$;

б) $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$.

19. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) NH_4NO_3; б) $CrC1_3$.Укажите величину pH (pH>7, pH<7) и реакцию среды (кислая, щелочная, нейтральная).

20. Подберите по два уравнения молекулярных уравнений к каждому из приведенных ионно-молекулярных:

а) $Fe^{3+} + 2H_2O = [Fe(OH)_2]^+ + 2H^+$;

б) $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$.

21. Какую реакцию среды и pH (pH > 7, pH < 7) имеют водные растворы солей: а) NH_4Cl; б) $Al(NO_3)_3$; в) Li_2S. Ответ подтвердите уравнениями реакций. Как повлияет на гидролиз добавление к растворам: а) HCl; б) NaOH?

22. Почему водные растворы NaF и Na_2S имеют щелочную, а растворы $ZnSO_4$ и NH_4NO_3 – кислую реакцию? Ответ подтвердите ионно-молекулярными уравнениями гидролиза приведённых солей.

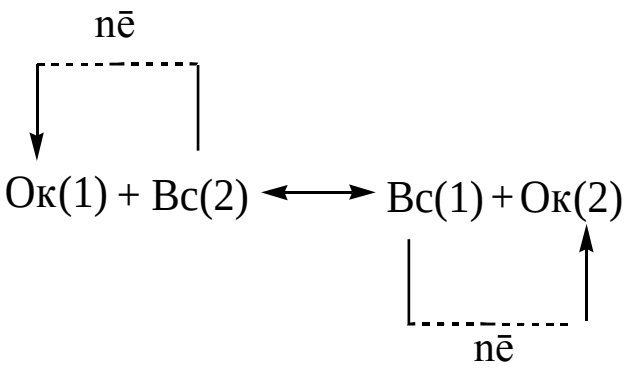
23. Какую реакцию среды и величину pH (pH > 7, pH < 7) имеют водные растворы солей: а) NH_4Cl; б) $NaNO_3$; в) Na_2CO_3; г) $FeCl_2$; д) $NaNO_2$; е) $Zn(NO_3)_2$? Ответ подтвердите уравнениями гидролиза солей.

24. Объясните, почему при пропускании оксида углерода(IV) через водный раствор сульфата хрома(III) или при добавлении карбоната натрия к тому же раствору никогда не образуется карбонат хрома(III)?

25. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: нитрата алюминия(III) и карбоната натрия. Какая среда и величина pH (pH > 7, pH < 7) в растворе каждой соли? Почему при смешении растворов гидролиз каждой из них усиливается? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения взаимного гидролиза этих солей, если процесс протекает необратимо и до конца.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

К окислительно-восстановительным относят химические реакции, которые сопровождаются изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от атома восстановителя к атому окислителя. Например, в реакции участвуют две сопряженные окислительно-восстановительные пары. Одна состоит из исходного окислителя Ок(1) и его восстановленной формы Вс(1), другая – из исходного восстановителя Вс(2) и его окисленной формы Ок(2).



Если реакции протекают в растворах, то для составления уравнений применяют метод электронно-ионного баланса. В соответствии с этим методом реакцию делят на две полуреакции:

$$Вс(2) – nē = Ок(2);$$
$$Ок(1) + nē = Вс(1).$$

Уравнение первой полуреакции представляет собой окисление восстановителя, сопряженная пара Ок(2)/Вс(2), а второй – восстановление окислителя, сопряженная пара Вс(1)/Ок(1).

Слабые электролиты и неэлектролиты записывают в полуреакции в виде молекул, а сильные в виде ионов, включая в случае необходимости молекулы H_2O, ионы H^+ и OH^-, соблюдая законы сохранения зарядов и массы.

Пример 1. Окислительно-восстановительная реакция выражается ионной схемой:

$$MnO_4^- + H_2S + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + S + H_2O.$$

Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций окисления и восстановления и молекулярное уравнение реакции. Укажите, какой ион является окислителем, какой –восстановителем?

Решение

Составляем уравнения полуреакций восстановления и окисления и подбираем дополнительные множители. Для этого определяем окисленную и восстановленную формы окислителя (MnO_4^- и Mn^{2+}) и восстановителя (S и H_2S). Окисленная и восстановленная формы окислителя отличаются по содержанию элемента кислорода, поэтому при составлении уравнения полуреакции восстановления включается пара H^+/H_2O (растворитель и ионы кислой среды):

полуреакция восстановления	$MnO_4^- + 8H^+ + 5ē = Mn^{2+} + 4H_2O$	2
полуреакция окисления	$H_2S – 2ē = S + 2H^+$	5

Суммируя уравнения полуреакций и сокращая отдельные слагаемые, составляем ионное уравнение данной реакции:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5H_2S = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S + 10H^+;$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2S = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S.$$

Записываем молекулярное уравнение исходя из того, что в реакции участвует перманганат калия, кислотная среда создается сильной кислотой, серной, не принимающие участия в окислительно-восстановительном процессе ионы калия образуют сульфат калия:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + 8H_2O + K_2SO_4.$$

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в твердых и газообразных фазах или расплавах, расчёт стехиометрических коэффициентов производят, применяя метод электронного баланса. При подборе коэффициентов методом электронного баланса записывают формулы реагентов и продуктов, находят элементы, которые повышают (Вс(2)) и понижают (Ок(1)) свои степени окисления, составляют электронные уравнения процессов окисления и восстановления, соблюдая законы сохранения зарядов и массы в каждом уравнении, и подбирают дополнительные множители.

Пример 2. Реакция выражается схемой:

$$K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Подберите коэффициенты методом электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Решение

Степени окисления изменяют элементы хром и сера. $K_2Cr_2O_7$ – окислитель, так как хром понижает степень окисления от +6 в $K_2Cr_2O_7$ до +3 в $Cr_2(SO_4)_3$; Na_2SO_3 – восстановитель, так как сера повышает степень окисления от +4 в Na_2SO_3 до +6 в Na_2SO_4:

$$Cr^{+6} + 3\bar{e} = Cr^{+3} \quad \Big| \; 2 \text{ (восстановление)}$$

$$S^{+4} - 2\bar{e} = S^{+6} \quad \Big| \; 3 \text{ (окисление)}$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Окислительную и восстановительную способность веществ оценивают с помощью стандартных окислительно-восстанови-тельных (электродных) потенциалов (табл. 2 приложения).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какие из реакций относятся к окислительно-восстановительным:

а) $Zn + H_2SO_4$ (разб.) $= ZnSO_4 + H_2$;

б) $Zn + 2H_2SO_4$ (конц.) $= ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;

в) $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$;

г) $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$?

Ответ мотивируйте и укажите окислитель и восстановитель в окислительно-восстановительных реакциях.

2. Окисление или восстановление происходят при переходах:

а) $FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$;

б) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$;

в) $NH_3 \rightarrow NO$;

г) $C1^- \rightarrow ClO_4^-$?

Ответ мотивируйте.

3. Подберите коэффициенты в схеме окислительно-восстанови-тельной реакции:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

4. Какие из указанных веществ могут проявлять: а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) как окислительные, так и восстановительные свойства? Почему?

а) $KMnO_4$;
б) MnO_2;
в) KI;
г) PbO_2;
д) HNO_2;
е) Na_2SO_3;
ж) HNO_3;
з) $K_2Cr_2O_7$;
и) PH_3.

5. Какие из ионов могут проявлять: а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) как окислительные, так и восстановительные свойства? Почему?

а) SO_4^{2-};
б) SO_3^{2-};
в) S^{2-};
г) I^-;
д) IO_3^-;
е) NO_3^-;
ж) NO_2^-;
з) $Cr_2O_7^{2-}$;
и) Cr^{2+}.

6. Обоснуйте путём сопоставления окислительно-восстанови-тельных потенциалов систем:

а) $HClO + H^+ + 2\bar{e} = Cl^- + H_2O$; $E^o = +1{,}49$ В;
б) $ClO^- + H_2O + 2\bar{e} = Cl^- + 2OH^-$; $E^o = +0{,}94$ В,

что является более сильным окислителем: HClO или NaClO?

7. Подберите коэффициенты методом электронного баланса в схемах окислительно-восстановительных реакций:

а) $Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + P + CO$;
б) $KI + O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + KOH + I_2$.

8. Реакции выражаются схемами:

а) $Cr_2O_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KC1 + H_2O$;
б) $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$.

Подберите коэффициенты методом электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции.

9. Подберите коэффициенты методом электронного баланса в схемах окислительно-восстановительных реакций:

а) $B + NaOH + O_2 \rightarrow NaBO_2 + H_2O$;
б) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + KMnO_4 + KOH$.

Укажите окислитель и восстановитель.

10. Составьте уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронного баланса:

а) $CO + Fe_2O_3 = FeO + \ldots$;
б) $Cu + HNO_3 = NO + Cu(NO_3)_2 + \ldots$.

Для каждой реакции укажите окислитель и восстановитель.

11. Допишите уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронного баланса:

а) $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + KNO_3 + \ldots$;

б) $FeCl_2 + KClO_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + KCl + \ldots$.

Укажите окислитель и восстановитель.

12. Окислительно-восстановительные реакции выражаются ионными уравнениями:

а) $Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$;

б) $2Fe^{3+} + S^{2-} = 2Fe^{2+} + S$.

Составьте электронные и молекулярные уравнения. Для каждой реакции укажите, какой ион является окислителем, какой восстановителем?

13. Окислительно-восстановительные реакции выражаются ионными уравнениями:

а) $Hg^{2+} + Sn^{2+} = Hg + Sn^{4+}$; б) $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$.

Составьте электронные и молекулярные уравнения. Для каждой реакции укажите, какой ион является окислителем, какой – восстановителем?

14. Составьте ионно-молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах (предварительно подберите коэффициенты):

а) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$;

б) $Na_2SO_3 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + Na_2SO_4 + H_2O$.

15. Реакции выражаются схемами:

а) $H_2S + HNO_3$ (конц.) $\rightarrow S + NO_2 + H_2O$;

б) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Al(H_2O)_2(OH)_4] + H_2$.

Подберите коэффициенты методом электронного баланса, Укажите окислитель и восстановитель.

16. Реакции выражаются схемами:

а) $Cu + HNO_3$ (конц.) $\rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$;

б) $CrO_3 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$.

Подберите коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

17. Реакции выражаются схемами:

а) $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$;

б) $KNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow NO + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$.

Подберите коэффициенты методом электронного баланса в уравнениях реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

18. Реакции выражаются схемами:

а) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + K_2SO_4 + H_2O$;

б) $H_2S + SO_2 \rightarrow S + H_2O$.

Подберите коэффициенты методом электронного баланса в уравнениях реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

19. Проведена окислительно-восстановительная реакция:

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O.$$

При этом выделилось 19 г йода. Установите, какое количество электронов (моль) было перенесено от восстановителя к окислителю в этой реакции?

20. Окислительно-восстановительные потенциалы систем:

$$Co^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow Co^{2+};$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+},$$

соответственно равны 1,84 и 0,1 В. В каком виде Co (III) более стабилен, а в каком проявляет более сильные окислительные свойства?

ТЕМА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

5.1. Электродный потенциал

При решении задач этого раздела см. табл. 2 приложения.

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, протекающие в электрохимических системах, называют электрохимическими. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);

2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимическая система состоит из двух электродов, соединенных между собой внешней и внутренней цепью. Электрод – система, состоящая из проводника I рода, имеющего электронную проводимость, и проводника II рода, имеющего ионную проводимость. Электрохимические системы гетерогенны. Окислительно-восстановительные реакции в них протекают на поверхности раздела фаз, причём процессы окисления и восстановления – на разных электродах: на аноде – окисление, на катоде – восстановление.

Возможность самопроизвольного протекания электрохимического процесса и его скорость зависят от величины электродных потенциалов катода и анода. Окислительно-восстановительная реакция протекает в направлении, в котором ЭДС (электродвижущая сила – разность потенциалов катода и анода) имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^o_{298} < 0$, т. к.

$$\Delta G^o_{298} = -n \cdot F \cdot E^o;$$

$$E^o = E^o\text{(окислителя, катода)} - E^o\text{(восстановителя, анода)},$$

Где ΔG^o_{298} энергия Гиббса или свободная энергия, кДж/моль; F постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; E^o ЭДС, В; n – число электронов, передаваемых от восстановителя к окислителю.

На поверхности раздела фаз, например, металлического электрода, устанавливается равновесие

$$Me + mH_2O \leftrightarrow [Me(H_2O)_m]^{n+} + n\bar{e}.$$

Это равновесие подчиняется принципу Ле Шателье.

На границе металл–электролит возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала – электродным потенциалом. Абсолютные значения электродных потенциалов неизвестны. Обычно определяют относительные электродные потенциалы. Электродом сравнения является стандартный водородный электрод, электродный потенциал которого принят за нуль (E^o = 0 В, ΔG^o = 0 кДж) при стандартных условиях (T = 298 K, P = 101,3 кПа, C (H^+) = 1 моль/л).

Стандартные электродные потенциалы металлических, газовых и редокс-электродов приведены в табл. 2 приложения. В ней уравнения электродных процессов записаны в виде:

$$Me^{n+} + n\bar{e} = Me; \quad E^{o}_{Me^{n+}/Me} \text{ (В)};$$

в левой части уравнения записаны окисленные формы веществ, а в правой – соответствующие им восстановленные.

Иногда выделяют отдельно электрохимический ряд металлов (ряд напряжений), в котором металлы и их ионы расположены в порядке увеличения значений E^o.

Стандартные электродные потенциалы количественно характеризуют окислительную способность окислителя и восстановительную способность восстановителя. Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение E^o. Например, из ионов трех металлов Zn^{2+}, Cu^{2+} и Ag^{+} (E^o, В: –0,76, +0,34 и +0,80) более сильным окислителем является ион Ag^{+}, т. к. полуреакция его восстановления характеризуется более высоким значением E^o (+0,80 В).

Восстановительная способность вещества тем выше, чем меньше значение стандартного потенциала полуреакции, где данное вещество является восстановленной формой. Например, из трех частиц Zn, I^- и SO_3^{2-} (E^o, В: –0,76, +0,54 и – 0,93) более сильным восстановителем является ион SO_3^{2-} в щелочной среде, т. к. полуреакция его образования из SO_4^{2-} характеризуется более низким значением E^o.

Электродный потенциал зависит от различных факторов (температуры, давления, концентрации ионов и др.). При стандартных условиях электродный потенциал металлического электрода $E_{Me^{n+}/Me}$ зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{o}_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \lg C\,(Me^{n+}),$$

где $E^{o}_{Me^{n+}/Me}$ – стандартный электродный потенциал, В; n – число электронов; C (Me^{n+}) – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, электродами которого являются цинковая и железная пластинки, опущенные в растворы солей с концентрацией ионов Zn^{2+}и Fe^{2+}, равной 1 моль/л. Какой электрод является анодом, какой – катодом? Напишите уравнение токообразующей реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, вычислите его ЭДС при 298 К.

Решение

Выписываем из табл. 2 приложения уравнения полуреакций восстановления:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn; \quad E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В};$$
$$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe; \quad E^{o}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 \text{ В}.$$

Цинк, стандартный электродный потенциал которого меньше, чем у железа, является анодом, на котором протекает процесс окисления, а железо – катодом, на котором протекает процесс восстановления:

на аноде $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ (окисление, Zn – восстановитель);

на катоде $Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$ (восстановление, Fe^{2+} – окислитель).

Сложив уравнения катодного и анодного процессов, получаем уравнение окислительно-восстановительной (токообразующей) реакции в данном гальваническом элементе:

$$Zn + Fe^{2+} = Zn^{2+} + Fe$$

Схема данного гальванического элемента:

$$(-)\ Zn\ /Zn^{2+}\ //\ Fe^{2+}\ /\ Fe\ (+).$$

Вертикальная линия обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линии – границу раздела двух жидких фаз.

Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных электродных потенциалов катода и анода:

$$E^o = E^o_{Fe^{2+}/Fe} - E^o_{Zn^{2+}/Zn};$$

$$E^o = -0{,}44 - (-0{,}76) = +0{,}32\ В.$$

Ответ: 0,32 В.

Пример 2. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:

$$Zn + 2Ag^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + 2Ag,$$

$C\ (Zn^{2+}) = 1\cdot10^{-2}$ моль/л, $C\ (Ag^+) = 1\cdot10^{-3}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

Решение

Из табл. 2 приложения выписываем значения стандартных электродных потенциалов:

$E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ В (восстановитель);

$E^o_{Ag^+/Ag} = +0{,}80$ В (окислитель).

Реакции на электродах можно представить в виде:

на катоде $Ag^+ + \bar{e} \leftrightarrow Ag$ (восстановление, Ag^+ – окислитель);

на аноде $Zn - 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^{2+}$ (окисление, Zn – восстановитель).

Для определения потенциалов электродов используем уравнение Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^o_{Me^{n+}/Me} + \frac{0{,}059}{n} \lg C\ (Me^{n+});$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \lg (1\cdot10^{-2}) = -0{,}82\ В;$$

$$E_{Ag^+/Ag} = +0{,}80 + \frac{0{,}059}{1} \lg (1\cdot10^{-3}) = +0{,}62\ В;$$

$$E = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn} = +0{,}62 - (-0{,}82) = 1{,}44\ В.$$

Ответ: 1,44 В.

Пример 3. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и ΔG^o_{298}, укажите, можно ли осуществить в гальваническом элементе реакцию:

$$Fe + Cd^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Cd?$$

Решение

В гальваническом элементе, работающем по этой реакции, происходит окисление железа и восстановление кадмия:

на аноде $Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$; $E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ В,

на катоде $Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$; $E^o_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}40$ В.

Схема гальванического элемента:

$$(-)\ Fe / Fe^{2+} // Cd^{2+} /Cd\ (+).$$

Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (табл. 2 приложения), определяем ЭДС гальванического элемента:

$$E^o = E^o\text{(окислителя, катода)} - E^o\text{(восстановителя, анода)};$$

$$E^o = E^o_{Cd^{2+}/Cd} - E^o_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}40 - (-0{,}44) = 0{,}04 \text{ В}.$$

Изменение энергии Гиббса при стандартных условиях ΔG^o_{298} связано с ЭДС элемента:

$$\Delta G^o_{298} = -n \cdot F \cdot E^o,$$

где n – число электронов, принимающих участие в реакции; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); E^o – ЭДС гальванического элемента, В.

$$\Delta G^o_{298} = -2 \cdot 96500 \cdot 0{,}04 = -7720 \text{ Дж}.$$

Ответ: $\Delta G^o_{298} < 0$, следовательно, данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. На каком из электродов (аноде или катоде) происходит окисление в любом электрохимическом элементе? На каком электроде происходит восстановление? В каком случае происходит увеличение массы электрода, а в каком – уменьшение? В каком из растворов концентрация электролита возрастает, а в каком – уменьшается? Ответ поясните, приведя схему гальванического элемента.

2. Напишите схему гальванического элемента, в котором протекают электродные полуреакции:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O;$$

$$PbSO_4 + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb + SO_4^{2-}.$$

Какая из этих полуреакций протекает на катоде гальванического элемента? В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи? Каково стандартное значение ЭДС элемента? Как называется в технике этот гальванический элемент?

3. Выпишите из табл. 2 приложения стандартные электродные потенциалы полуреакций:

$$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg;$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu.$$

Запишите уравнение химической реакции, протекающей в действующем гальваническом элементе, где скомбинированы две указанные выше полуреакции.

Приведите схему гальванического элемента. Укажите анод и катод. Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента.

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель был бы анодом, а в другом – катодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

5. При работе гальванического элемента

$$(–)\ Al\ /\ Al_2(SO_4)_3\ //\ Cr_2(SO_4)_3\ /\ Cr\ (+)$$

восстановилось до свободного металла 31,2 г хрома. Определите, насколько уменьшилась масса алюминиевого электрода?

Ответ: 16,2 г.

6. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, вычислите значения ЭДС при стандартных условиях.

7. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующих гальванических элементов:

а) $(–)\ Mg\ /\ Mg^{2+}\ //\ Pb^{2+}\ /\ Pb\ (+)$;

б) $(–)\ Pb\ /\ Pb^{2+}\ //\ Cu^{2+}\ /\ Cu\ (+)$;

в) $(–)\ Cu\ /\ Cu^{2+}\ //\ Ag^{+}\ /\ Ag\ (+)$,

если все растворы электролитов одномолярные? Какой металл будет растворяться в каждом случае?

8. Будет ли работать гальванический элемент:

$$(–)\ Ag\ /\ AgNO_3\ (0{,}001M)\ //\ AgNO_3\ (0{,}l\ M)\ /\ Ag\ (+)?$$

В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

9. Напишите уравнения полуреакций на электродах гальванического элемента, в котором происходит реакция:

$$Fe + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu.$$

Вычислите ЭДС, создаваемую элементом при стандартных условиях.

10. Напишите уравнения полуреакций и ионное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$(–)\ Fe\ /\ Fe^{2+}\ //\ Ag^{+}\ /\ Ag\ (+).$$

Какую ЭДС создает данный элемент при стандартных условиях?

5.2. Электролиз растворов и расплавов

При решении задач этого раздела см. табл. 2 приложения.

Электролизом называют окислительно-восстановительную реакцию, протекающую при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Сущность электролиза заключается в следующем: при пропускании электрического тока через электролит (раствор или расплав) электроны, приносимые катодом (–), переходят к окислителю, содержащемуся в электролите (катодное восстановление). В то же время восстановитель, содержащийся в электролите, отдаёт свои электроны аноду (+), уносящему их к источнику тока (анодное окисление). В результате электролиза на катоде и аноде выделяются

продукты окисления или восстановления (первичные продукты), а вблизи электродов образуются новые вещества (вторичные продукты) за счёт обменных реакций.

Электродные процессы при электролизе происходят в определенной последовательности.

На катоде легче восстанавливаются те катионы, которым соответствует наибольшее значение электродного потенциала.

На аноде легче окисляются те восстановители, которым соответствует наименьшее значение электродного потенциала. Значения стандартных электродных потенциалов некоторых окислителей и восстановителей приведены в табл. 2 приложения. В случае металлического анода возможно окисление материала анода, если этому процессу соответствует наименьшее значение электродного потенциала.

При электролизе водных растворов следует иметь в виду, что вода может быть окислителем (на катоде) и восстановителем (на аноде). Электродные потенциалы катодных и анодных полуреакций зависят от pH среды.

Для воды как окислителя известны полуреакции:

при pH 0 $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$; $E^o = 0$ В;

при pH 7 $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$; $E = -0{,}41$ В;

при pH 14 $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$; $E = -0{,}83$ В.

Для воды как восстановителя известны полуреакции:

при pH 0 $O_2 + 4\bar{e} + 4H^+ = 2H_2O$; $E^o = +1{,}23$ В;

при pH 7 $O_2 + 4\bar{e} + 4H^+ = 2H_2O$; $E = +0{,}82$ В;

при pH 14 $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O = 4OH^-$; $E = +0{,}40$ В.

При электролизе водных растворов, реакция которых близка к нейтральной (pH = 7), на катоде восстанавливаются ионы металлов, стандартные электродные потенциалы $E^o_{Me^{n+}/Me}$ которых значительно больше –0,41 В. Если $E^o_{Me^{n+}/Me}$ значительно меньше –0,41 В, то на катоде будет преимущественно выделяться водород.

При значениях $E^o_{Me^{n+}/Me}$, близких к –0,41 В, возможно в зависимости от концентрации ионов металла и условий электролиза как восстановление металла, так и выделение водорода или совместное протекание обеих реакций.

При электролизе водных растворов электролитов, содержащих сложные ионы (SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} и др.), на аноде образуется кислород вследствие окисления воды. Несмотря на более высокое значение $E^o\ Cl_2/Cl^- = +1{,}36$ В, чем $E^o\ O_2/H_2O = +1{,}23$ В, газообразный хлор выделяется из водных растворов раньше кислорода за счёт большей скорости отдачи электронов.

Количественная характеристика процессов электролиза определяется законом Фарадея: масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы веществ, образующихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через расплав или раствор электролита, и молярным массам эквивалентов соответствующих веществ:

$$m = \frac{M_{эк} \cdot I \cdot t}{F} \text{ или } m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F};$$

для газов:

$$V = \frac{V_{эк} \cdot I \cdot t}{F} \text{ или } V = \frac{V_M \cdot I \cdot t}{z \cdot F},$$

где m – масса образовавшегося или подвергшегося электролизу вещества, г; $M_{эк}$ – молярная масса эквивалентов в веществе, г/моль; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; z – эквивалентное число; M – молярная масса вещества, г/моль; V_M – молярный объём газа, л/моль; $V_{эк}$ – молярный объём эквивалентов в веществе, л/моль.

Пример 1. Напишите уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия: а) с инертным анодом; б) с медным анодом.

Решение

а) Анод инертный.

В водном растворе сульфат натрия находится в виде ионов Na^+ и SO_4^{2-}:

$$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}.$$

На катоде из двух электрохимических систем:

$Na^+ + 1\bar{e} = Na$; $E^o_1 = -2{,}71$ В;

$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$; $E_2 = -0{,}41$ В,

окислителем будет система с большей величиной электродного потенциала ($E_2 > E_1^o$). Поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды с выделением водорода:

$$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-,$$

ионы Na^+ будут накапливаться в катодном пространстве.

На аноде из двух электрохимических систем:

$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$; $E_1 = +0{,}82$ В;

$2SO_4^{2-} - 2\bar{e} = S_2O_8^{2-}$; $E^o_2 = +2{,}01$ В,

восстановителем будет система с меньшей величиной электродного потенциала. Поэтому на аноде будет осуществляться электрохимическое окисление воды с выделением кислорода:

$$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+,$$

ионы SO_4^{2-} будут накапливаться в анодном пространстве.

Суммируя две полуреакции катодного и анодного процессов, получаем ионно-молекулярное и молекулярное уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей при электролизе водного раствора Na_2SO_4:

$$\begin{array}{l|l} 2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^- & 2 \\ \quad + & \\ 2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+ & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$6H_2O = \underline{2H_2 + 4OH^-} + \underline{O_2 + 4H^+};$$
(у катода) (у анода)

$$Na_2SO_4 + 6H_2O = \underline{2H_2 + 4NaOH} + \underline{O_2 + 2H_2SO_4}.$$
(у катода) (у анода)

б) Анод медный.

На аноде из трёх возможных процессов окисления:

$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$; $E_1 = +0{,}82$ В;

$2SO_4^{2-} - 2\bar{e} = S_2O_8^{2-}$; $E^o_2 = +2{,}01$ В;

$Cu - 2\bar{e} = Cu^{2+}$; $E^o_3 = +0{,}34$ В,

будет осуществляться последний, так как он характеризуется более низким значением электродного потенциала, чем другие возможные процессы. Анод растворяется, и ионы Cu^{2+} переходят в раствор.

На катоде из трёх возможных процессов восстановления:

$Na^+ + 1\bar{e} = Na$; $E^o_1 = -2{,}71$ В;

$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$; $E_2 = -0{,}41$ В;

$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$; $E^o_3 = +0{,}34$ В,

будет протекать последний, так как его электродный потенциал наибольший. Таким образом, на аноде происходит электрохимическое окисление, а на катоде электрохимическое восстановление меди:

$$Cu + Cu^{2+} = Cu + Cu^{2+}.$$

$$\underline{Cu} + \underline{CuSO_4} = \underline{Cu\downarrow} + \underline{CuSO_4}.$$
(анод) (электролит) (на катоде) (у анода)

Пример 2. Определите массу цинка, которая выделится на катоде при электролизе водного раствора сульфата цинка в течение 1 ч при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 50 %.

Решение

Согласно закону Фарадея,

$$m = \frac{M_{эк} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г; $M_{эк}$ – молярная масса эквивалентов в веществе, г/моль; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

Вычисляем молярную массу эквивалентов цинка:

$$M_{эк}(Zn) = \frac{M(Zn)}{z(Zn)},$$

где M(Zn) – молярная масса цинка, г/моль; z(Zn) – эквивалентное число цинка.

На катоде восстановление цинка происходит по реакции:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn.$$

Для цинка эквивалентное число равно числу принятых электронов, z(Zn) = 2.

$$M_{эк}(Zn) = \frac{65,38}{2} = 32,69 \text{ г/моль.}$$

На катоде теоретически должно выделиться цинка:

$$m_{Zn} = \frac{32,69 \cdot 26,8 \cdot 3600}{96500} = 32,68 \text{ г.}$$

Так как выход по току составляет 50 %, то практически на катоде выделится цинка:

$$m_{Zn,\,пр} = \frac{32,68 \cdot 50}{100} = 16,34 \text{ г.}$$

Ответ: 16,34 г.

Пример 3. Какая масса гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4, если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н. у.)?

Решение

Молярный объём эквивалентов кислорода (н. у.):

$$V_{эк}(O_2) = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л/моль;} \quad z(O_2) = 4.$$

Эквивалентное количество кислорода:

$$n_{эк}(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_{эк}(O_2)}, \qquad n_{эк}(O_2) = \frac{11,2}{5,6} = 2 \text{ моль.}$$

По закону эквивалентов:

$$n_{эк}(O_2) = n_{эк}(KOH) = 2 \text{ моль.}$$

Масса образовавшегося гидроксида калия:

$$m(KOH) = n_{эк}(KOH) \cdot M_{эк}(KOH); \quad M_{эк}(KOH) = \frac{M(KOH)}{z(KOH)};$$

$$M(KOH) = 56,11 \text{ г/моль;} \quad z(KOH) = 1;$$

$$m(KOH) = 2 \cdot 56,11 = 112,22 \text{ г.}$$

Ответ: 112,22 г.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

11. Составьте уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе водного раствора $NiSO_4$ с инертным анодом. Вычислите массу никеля, выделившегося на катоде, если на аноде выделилось 3,8 л кислорода, измеренного при 27 ^oC и 100 кПа.

Ответ: 17,9 г.

12. При электролизе раствора $AgNO_3$ в течение 50 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Определите выход серебра в процентах от теоретически возможного.

Ответ: 95,43 %.

13. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе водного раствора NaI в течение 2,5 ч, если сила тока равна 6 А?

Ответ: 0,56 г H_2; 71,01 г I_2; 22,38 г NaOH.

14. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе: а) водного раствора KCl; б) расплава KCl.

15. Какую массу алюминия можно получить при электролизе расплава Al_2O_3, если в течение 1 ч пропускать ток силой 20000 А, при выходе по току 85 %.

Ответ: 5,7 кг.

16. Через водный раствор медного купороса, содержащий $CuSO_4$ массой 31,9 г, пропустили ток силой 10 А в течение 32 мин 10 с. Какова массовая доля превратившегося $CuSO_4$?

Ответ: 50,1 %.

17. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе водного раствора $AgNO_3$. Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.

Ответ: 4825 Кл.

18. Электролиз раствора $CuSO_4$ проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. и получили 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода. Вычислите выход по току (отношение массы практически выделившегося вещества к теоретически возможной).

Ответ: 97,3 %.

19. При прохождении через водный раствор соли трехвалентного металла электрического тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите молярную массу металла.

Ответ: 114,8 г/моль.

19. Какое количество электричества потребуется для выделения из раствора: а) 2 г водорода; б) 2 г кислорода?

Ответ: а) 193000 Кл; б) 24125 Кл.

19. В течение какого времени следует пропускать через раствор электролита электрический ток силой 5 А, чтобы выделить 1 моль эквивалентов любого металла?

Ответ: 5 ч 22 мин.

20. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора $A1_2(SO_4)_3$ в случае: а) угольного анода; б) алюминиевого анода.

21. При электролизе водного раствора сульфата меди(II) с медным анодом масса катода увеличилась на 3,2 г. Какое количество вещества меди перешло в раствор с анода?

Ответ: 0,05 моль.

22. Через водный раствор хлорида магния в течение 1 ч пропускали постоянный электрический ток силой 2,5 А. Какие вещества и какой массой каждое образовались при этом, если электроды изготовлены из платины?

Ответ: 0,094 г H_2; 3,31 г Cl_2; 2,72 г $Mg(OH)_2$.

23. При электролизе водного раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г газа. Какой газ и какой массой выделился на аноде?

Ответ: 198,8 г $C1_2$.

5.3. Коррозия металлов

При решении задач данного раздела см. табл. 2 приложения.

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через анодное окисление металла:

$$Me - n\bar{e} = Me^{n+},$$

и катодное восстановление окислителя. При этом ионы или молекулы, которые восстанавливаются, называют деполяризаторами. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – окислителем (деполяризатором) является кислород:

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-.$$

При коррозии металлов в кислой среде восстанавливаются ионы водорода:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2,$$

а процесс с их участием называется коррозией с водородной деполяризацией.

Пример. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары цинк–кадмий. Какие продукты коррозии образуются в первом случае?

Решение

Цинк имеет более отрицательный электродный потенциал (–0,76 В), чем кадмий (–0,40 В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом.

Анодный процесс: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$.

Катодный процесс: в кислой среде $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$;

в атмосфере влажного воздуха $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$.

Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии с кислородной деполяризацией будет $Zn(OH)_2$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

24. Слой цинка на оцинкованном железе получил название «жертвенного анода». Что это означает? Оказывает ли хром такое же действие на железные предметы, покрытые хромом?

25. Какое покрытие металла называют анодным и какое катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

26. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа в кислой среде.
27. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте объяснение. Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.
28. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?
29 Для электрохимической защиты от коррозии используют: а) протекторную защиту – достигается контактом данного металла с другим; б) катодную защиту – присоединение защищаемого объекта к катоду источника постоянного электрического тока. Объясните, чем определяется выбор другого металла в первом случае и какова роль электрического тока от внешнего источника.
30. Как протекает атмосферная коррозия лужёного железа и лужёной меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения катодного и анодного процессов.
31. Железные бочки применяют для транспортировки концентрированной серной кислоты, но после освобождения от кислоты бочки часто совершенно разрушаются вследствие коррозии. Чем это можно объяснить? Что является анодом и что – катодом? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.
32. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет окисляться, если эта пара металлов попадёт в щелочную среду?
33. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия в атмосфере промышленного района, где влажный воздух содержит, в частности, оксид углерода(IV), оксид серы(IV) и сероводород? Составьте схемы протекающих химических реакций.
34. Никель находится в контакте с золотом во влажном воздухе, насыщенном сероводородом. Какой металл подвергается коррозии? Составьте уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при коррозии.
35. Алюминий склёпан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии в кислой среде? Запишите уравнения протекающих реакций.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Стандартная энтальпии образования ($\Delta H°_{298}$,), стандартная энтропия ($\Delta S°_{298}$) и стандартная энергия Гиббса ($\Delta G°_{298}$) некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta H°_{298}$, кДж/моль	$\Delta G°_{298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/(моль·К)
Al		0	0	28
Al_2O_3	к	–1675,0	–1576,4	50,9
$Al_2(SO_4)_3$	к	–3434,0	–3091,9	239,2
C	графит	0	0	5,7
CO	г	–110,5	–137,3	197,4
CO_2	г	–393,5	–394,4	213,6
CS_2	ж	87,8	63,6	151,0
C_2H_2	г	226,8	209,2	200,8
CH_4	г	–74,9	–50,8	186,2
C_6H_6	ж	49,0	124,5	173,2
CH_3OH	ж	–238,7	–166,3	126,7
C_2H_5OH	ж	–277,6	–174,8	160,7
CaO	к	–635,1	–604,2	39,7
$CaCO_3$	к	–1206,0	–1128,8	92,9
HCl	г	–92,3	–95,3	186,7
CuO	к	–165,3	–127,2	42,6
$CuCl_2$	к	–205,9	–166,1	113,0
Fe	к	0	0	27,2
FeO	к	–264,8	–544,3	50,8
$FeCl_2$	к	–341,0	–302,1	119,7
Fe_2O_3	к	–821,3	–741,0	90,0
$FeCl_3$	к	–405,0	–336,4	130,1
H_2	г	0	0	130,6
H_2O	г	–241,8	–228,8	188,7
H_2O	ж	–285,8	–237,5	70,0
H_2O	к	–292,0	–258,4	39,0
Hg	ж	0	0	76,0
$HgCl_2$	к	–230,1	–185,8	144,4
Hg_2Cl_2	к	–264,9	–210,7	185,8
K_2O	к	–361,5	–193,3	87,0
Li_2O	к	–595,8	–560,2	37,9
MgO	к	–601,2	–569,6	26,9
$MgCO_3$	к	–1096,2	–1029,3	65,7
N_2	г	0	0	191,5
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO_2	г	33,9	51,8	240,5
N_2O_4	г	9,4	98,3	304,3
NH_3	г	–46,2	16,6	192,5
NH_4Cl	к	–315,4	–343,6	92,6
Na	к	0	0	51,4

Вещество	Состояние	$\Delta H°_{298}$, кДж/моль	$\Delta G°_{298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/(моль·К)
Na_2O	к	–430,6	–376,6	71,1
O_2	г	0	0	205,0
PCl_3	г	–277,0	–286,3	311,7
PCl_5	г	–369,5	–324,5	362,9
PbO	к	–217,9	–188,5	67,4
PbS	к	–94,3	–92,7	91,2
S	ромб.	0	0	31,9
SO_2	г	–296,9	–300,4	248,1
SO_3	г	–395,2	–370,4	256,2
H_2S	г	–20,2	–33,0	205,6
H_2Se	г	85,8	71,1	221,3
NH_4NO_3	к	–365,9	–372,4	131,0
ZnS	к	–201,0	–198,3	57,7
$ZnSO_4$	к	–978,3	–871,8	124,6
ZnO	к	–349,0	–318,2	43,5

Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем при 298 К

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	E°, В
NO_3^-	NO (г.)	Азот $NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O$	+0,96
$A1^{3+}$	A1 (к.)	Алюминий $Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	–1,66
$2BrO_3^-$ $2BrO_3^-$	Br_2 (ж.) Br_2 (ж.)	Бром $2BrO_3^- + 6H_2O + 10\bar{e} = Br_2 + 12OH^-$ $2BrO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = Br_2 + 6H_2O$	+0,50 +1,52
Fe^{2+} Fe^{3+}	Fe (к.) Fe^{2+}	Железо $Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$ $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	–0,44 +0,77
Au^{3+}	Au (к.)	Золото $Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
I_2 (к.) $2IO_3^-$	$2I^-$ I_2 (к.)	Йод $I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$ $2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = I_2 + 6H_2O$	+0,54 +1,19
Cd^{2+}	Cd (к.)	Кадмий $Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	–0,40
O_2 (г.) H_2O_2	H_2O_2 H_2O	Кислород $O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$	+0,68 +1,78
Co^{2+}	Co (к.)	Кобальт $Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	–0,29
Mg^{2+}	Mg (к.)	Магний $Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	–2,36

MnO_4^-	Mn^{2+}	Марганец $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
Cu^{2+}	Cu (к.)	Медь $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,34
Ni^{2+}	Ni (к.)	Никель $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	–0,25
Sn^{2+} Sn^{4+}	Sn (к.) Sn^{2+}	Олово $Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$ $Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	–0,14 +0,15
Hg_2^{2+}	2Hg(ж.)	Ртуть $Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$	+0,79
Pb^{2+} PbO_2(к.) Pb^{4+}	Pb (к.) Pb^{2+} Pb^{2+}	Свинец $Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$ $PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Pb^{2+} + 2H_2O$ $Pb^{4+} + 2\bar{e} = Pb^{2+}$	–0,13 +1,45 +1,69
SO_4^{2-} S SO_4^{2-} SO_4^{2-} SO_4^{2-} H_2SO_3	SO_3^{2-} H_2S (г.) H_2SO_3 H_2S (г.) S (к.) S (к.)	Сера $SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + 2OH^-$ $S + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2S$ $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O$ $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} = H_2S + 4H_2O$ $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = S + 4H_2O$ $H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} = S + 3H_2O$	–0,93 +0,17 +0,17 +0,31 +0,36 +0,45
Ag^+	Ag (к.)	Серебро $Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,80
H_3PO_4 H_3PO_4	P (к.) H_3PO_3	Фосфор $H_3PO_4^- + 5H^+ + 5\bar{e} = P + 4H_2O$ $H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_3PO_3 + H_2O$	–0,41 –0,28
Cl_2 (г.) HClO	$2C1^-$ Cl^-	Хлор $Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ $HClO + H^+ + 2\bar{e} = Cl^- + H_2O$	+1,36 +1,50
Cr^{2+} Cr^{3+} Cr^{3+} $Cr_2O_7^{2-}$	Cr (к.) Cr (к.) Cr^{2+} $2Cr^{3+}$	Хром $Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$ $Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$ $Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$ $Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + H_2O$	–0,85 –0,74 –0,41 +1,33
Zn^{2+}	Zn (к.)	Цинк $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	–0,76

Таблица 3

Растворимость неорганических веществ в воде при 298 К

(Р – растворимые, М – малорастворимые, Н – практически нерастворимые,
«—» – не существуют или разлагаются водой)

Анионы	Катионы																		
	Li^+	**Na^+ K^+**	**NH_4^+**	**Cu^{2+}**	**Ag^+**	**Mg^{2+}**	**Ca^{2+}**	**Sr^{2+}**	**Ba^{2+}**	**Zn^{2+}**	**Hg^{2+}**	**Al^{3+}**	**Sn^{2+}**	**Pb^{2+}**	**Bi^{3+}**	**Cr^{3+}**	**Mn^{2+}**	**Fe^{3+}**	**Fe^{2+}**
F^-	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	—	М	Р	М	Н	М	Р	Р	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	—	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	—	Р	Н	—	Р
CN^-	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	—	—	Р	—	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	—	Р	Р	Р	Н	Н	—	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	—	Н	—	Н
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	—	Р	Р	Н	—	Р	Р	Р	Р
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	—	Н	—	Н
SiO_3^{2-}	Р	Р	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	Н	—	—	Н	Н	Н
CrO_4^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	—	—
PO_4^{3-}	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH^-	Р	Р	Р	Н	—	Н	М	М	Р	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	(H)						H 1 1,00797 Водород	He 2 4,0026 Гелий		
II	2	Li 3 6,939 Литий	Be 4 9,0122 Бериллий	B 5 10,811 Бор	C 6 12,01115 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,9994 Кислород	F 9 18,9984 Фтор	Ne 10 20,179 Неон		
III	3	Na 11 22,9898 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	Al 13 26,9815 Алюминий	Si 14 28,086 Кремний	P 15 30,9738 Фосфор	S 16 32,064 Сера	Cl 17 35,453 Хлор	Ar 18 39,948 Аргон		
IV	4	K 19 39,102 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	21 44,956 Sc Скандий	22 47,90 Ti Титан	23 50,942 V Ванадий	24 51,996 Cr Хром	25 54,9380 Mn Марганец	26 55,847 Fe Железо	27 58,9330 Co Кобальт	28 58,71 Ni Никель
	5	29 63,546 Cu Медь	30 65,37 Zn Цинк	Ga 31 69,72 Галлий	Ge 32 72,59 Германий	As 33 74,9216 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром	Kr 36 83,80 Криптон		
V	6	Rb 37 85,47 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	39 88,905 Y Иттрий	40 91,22 Zr Цирконий	41 92,906 Nb Ниобий	42 95,94 Mo Молибден	43 [99] Tc Технеций	44 101,07 Ru Рутений	45 102,905 Rh Родий	46 106,4 Pd Палладий
	7	47 107,868 Ag Серебро	48 112,40 Cd Кадмий	In 49 114,82 Индий	Sn 50 118,69 Олово	Sb 51 121,75 Сурьма	Te 52 127,60 Теллур	I 53 126,9044 Иод	Xe 54 131,30 Ксенон		
VI	8	Cs 55 132,905 Цезий	Ba 56 137,34 Барий	57 138,91 La* Лантан	72 178,49 Hf Гафний	73 180,948 Ta Тантал	74 183,85 W Вольфрам	75 186,2 Re Рений	76 190,2 Os Осмий	77 192,2 Ir Иридий	78 195,09 Pt Платина
	9	79 196,967 Au Золото	80 200,59 Hg Ртуть	Tl 81 204,37 Таллий	Pb 82 207,19 Свинец	Bi 83 208,980 Висмут	Po 84 [210]* Полоний	At 85 [210] Астат	Rn 86 [222] Радон		
VII	10	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	89 [227] Ac** Актиний	104 [261] Rf Резерфордий	105 [262] Db Дубний	106 [263] Sg Сиборгий	107 [262] Bh Борий	108 [265] Hs Хассий	109 [266] Mt Мейтнерий	110

Обозначение элемента — Атомный номер

Li 3 6,939 Литий

Относительная атомная масса

Лантаноиды*	58 140,12 Ce Церий	59 140,907 Pr Празеодим	60 144,24 Nd Неодим	61 [147]* Pm Прометий	62 150,35 Sm Самарий	63 151,96 Eu Европий	64 157,25 Gd Гадолиний	65 158,924 Tb Тербий	66 162,50 Dy Диспрозий	67 164,930 Ho Гольмий	68 167,26 Er Эрбий	69 168,934 Tm Тулий	70 173,04 Yb Иттербий	71 174,97 Lu Лютеций
Актиноиды**	90 232,038 Th Торий	91 [231] Pa Протактиний	92 238,03 U Уран	93 [237] Np Нептуний	94 [244] Pu Плутоний	95 [243] Am Америций	96 [247] Cm Кюрий	97 [247] Bk Берклий	98 [252]* Cf Калифорний	99 [254] Es Эйнштейний	100 [257] Fm Фермий	101 [257] Md Менделевий	102 [255] No Нобелий	103 [256] Lr Лоуренсий